

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL COMAHUE
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE ELECTROTECNIA



Estrategias para incrementar la fotocorriente de celdas solares de perovskita con contactos posteriores de carbono investigadas mediante modelado numérico.

Plan de Trabajo para el Proyecto Integrador Profesional presentado por:

Alumno: Ilan David Goyochea

Dirección:

Director: Dr. Kurt Taretto

Ante la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue para acceder al título de:

INGENIERO ELECTRÓNICO

Neuquén, Neuquén, Argentina

Junio 2024

*“Computers are like humans – they do
everything except think”*

- John Von Neumann

Dedicatorias y Agradecimientos

Primero agradezco profundamente a mi familia por su apoyo incondicional, por soportar mis cambios de humor a lo largo de mi trayecto universitario, por creer en mí y por mil cosas más que harían interminable esta sección.

También quiero agradecer a todos mis amigos por apoyarme a lo largo de los años y por compartir experiencias conmigo, a mis docentes que han sido parte de mi camino universitario por transmitirme los conocimientos necesarios y por último le agradezco a mi director de tesis Dr. Kurt Taretto por aceptar ser mi director de tesis y darme esta oportunidad, y por apoyarme con la tesis durante todo el año.

Resumen

El objetivo de este trabajo es hallar estrategias para incrementar la fotocorriente de celdas de perovskita con contacto posterior de carbono mediante nanopartículas esféricas. Esta necesidad surge porque el carbono extiende la vida útil de la perovskita, pero no es un buen material para reflejar la radiación electromagnética y por ende afecta a la fotocorriente generada. Para analizar las estrategias, se llevaron a cabo simulaciones con el software COMSOL Multiphysics. En primera instancia se definió una estructura típica de una celda plana de perovskita con espesores típicos/óptimos para cada capa. Luego, se realizaron simulaciones en 2D de la celda plana con contacto posterior de grafito, de oro y de plata para demostrar el efecto del uso del contacto de grafito en la fotocorriente de la celda.

En segundo lugar, se realizaron simulaciones en 3D de las tres estrategias elegidas para incrementar el camino óptico de la radiación. Estas son disposiciones periódicas tipo red de: nanopartículas de aluminio en la parte posterior de la perovskita, nanopartículas de MgF_2 en la parte frontal de la perovskita y nanopartículas estilo núcleo-caparazón en la parte posterior de la perovskita. Para la estrategia de núcleo-caparazón se simularon nanopartículas de Au@Ag y Ag@TiO_2 con distintos radios de núcleo y caparazón. Por motivos de construcción, cómputo y fotocorriente obtenida, se seleccionaron nanopartículas de Ag@TiO_2 con un espesor de caparazón de 5 nm y se simularon diferentes periodicidades de la red y radios de la corteza.

Todas las fotocorrientes obtenidas de las estrategias se compararon porcentualmente con la obtenida en la celda plana con contacto de grafito, y se concluyó que la estrategia de nanopartículas de Ag@TiO_2 brinda el mayor aumento de la fotocorriente, siendo de hasta 16% para un espesor de 200 nm, 6% para un espesor de 400 nm y 3% para un espesor de 700 nm.

Abstract

The aim of this work is to find strategies to increase the photocurrent of perovskite cells with carbon back contacts with spherical nanoparticles. This need arises because, although carbon prolongs the lifetime of the perovskite used, it is not a good material for reflecting electromagnetic radiation and therefore affects the photocurrent generated. To analyze the strategies, simulations were carried out with COMSOL Multiphysics software. Initially, a feasible structure for a flat perovskite cell with typical/optimal thicknesses for each layer was defined. Once the model was proposed and the materials were selected, 2D simulations of the flat cell with back contacts made of graphite, gold and silver, were carried out to demonstrate the effect of using the graphite contact on the cell photocurrent.

Secondly, 3D simulations of the three strategies chosen to increase the optical path of radiation were carried out. These are periodic grid-like arrangements of: aluminum nanoparticles on the back of the perovskite, MgF_2 nanoparticles on the front of the perovskite, and core-shell style nanoparticles on the back of the perovskite. For the core-shell strategy, Au@Ag and Ag@TiO_2 nanoparticles with different core-shell radiuses were simulated. Due to construction, computational and measured photocurrent reasons, Ag@TiO_2 nanoparticles with a 5 nm shell thickness were selected and different grid periodicities and shell radiuses were simulated.

All photocurrents obtained from the strategies were compared percentage-wise with the ones measured in the planar cell with graphite contact, and it is concluded that the Ag@TiO_2 nanoparticle strategy provides the greatest increase in photocurrent, being up to 16% for a thickness of 200 nm, 6% for a thickness of 400 nm and 3% for a thickness of 700 nm.

Tabla de contenidos

Lista de abreviaturas y símbolos.....	1
1 Introducción y fundamentación.....	3
2 Marco teórico.....	7
2.1 Ecuaciones de Maxwell y absorción de radiación	7
2.1.1 Ecuaciones de Maxwell y propagación de ondas electromagnéticas.....	7
2.1.2 Absorción, reflexión y transmisión de radiación	11
2.2 Espectro solar	14
2.3 Celdas fotovoltaicas	17
2.3.1 Bandas de energía y semiconductores	17
2.3.2 Principio de funcionamiento de la celda solar	19
2.4 Coherencia de las ondas electromagnéticas	24
2.5 Efecto plasmónico	25
2.6 Método de elementos finitos (FEM)	27
3 Metodología y desarrollo.....	31
3.1 Modelado geométrico y de materiales	31
3.2 Desarrollo y análisis de las estrategias con nanopartículas esféricas a utilizar.....	36
3.3 Simulaciones realizadas	40
3.4 Mallado.....	43
3.5 Condiciones de borde y periodicidad	44
3.6 COMSOL Multiphysics	45
3.6.1 Configuración general.....	46
3.6.2 Simulaciones y polarizaciones	47
3.6.3 Cálculo de la fotocorriente.....	48
4 Resultados.....	50
4.1 Comparación de celdas con contacto posterior de Grafito, Oro y Plata	50
4.2 Implementación de estrategias con nanopartículas esféricas de un solo material.....	57

4.3	Implementación de nanopartículas con núcleo y corteza.....	61
4.4	Análisis de periodicidad y radio de las nanopartículas de Ag@TiO ₂	64
4.5	Comparación de concentración de volúmenes	68
5	Conclusiones.....	70
5.1	Conclusiones	70
5.2	Recomendaciones para futuros trabajos y para el ensayo experimental	71
6	Referencias	73
7	Anexos.....	77
7.1	Nanopartículas de Ag@TiO ₂ ante diferentes ángulos de incidencia de la radiación electromagnética.....	77

Lista de abreviaturas y símbolos

Abreviatura/símbolo	Descripción	Unidad si corresponde
E	Campo eléctrico	V/m
D	Densidad de flujo eléctrico	C/m ²
ϵ	Permitividad eléctrica	F/m
ϵ_r	Permitividad eléctrica relativa	-
ϵ_0	Permitividad eléctrica del vacío	F/m
B	Inducción magnética	T
H	Excitación magnética	A/m
μ	Permeabilidad magnética	N/A ²
μ_r	Permeabilidad magnética relativa	-
μ_0	Permeabilidad magnética del vacío	N/A ²
ρ	Densidad de carga eléctrica	C/m ³
J	Densidad de corriente	A/m ²
χ_e	Susceptibilidad eléctrica	-
χ_m	Susceptibilidad magnética	-
ν	Frecuencia	Hz
v	Velocidad de propagación	m/s
ω	Velocidad angular	Rad/s
I	Intensidad (potencia promedio)	W/m ²
S	Vector de poynting	W/m ² s
σ	Conductividad eléctrica	S/m
α	Coefficiente de absorción	-
h	Constante de Planck	6.62x10 ⁻³⁴ Js
R	Reluctancia	-
T	Transmitancia	-
A	Absorbancia	-
J_{sc}	Densidad de corriente de cortocircuito	mA/cm ²
I_{sc}	Corriente de cortocircuito	A
V_{oc}	Tensión de circuito abierto	V
I_{mp}	Corriente en el punto de máxima potencia	A

V_{mp}	Tensión en el punto de máxima potencia	V
FF	Factor de forma	-
P_{inc}	Potencia incidente	W
P_{inc}	Irradiancia incidente	W/m ²
η	Eficiencia	-
$J_{foto,MAX}$	Densidad de corriente máxima de cortocircuito	mA/cm ²
λ	Longitud de onda	nm
λ_g	Longitud de onda del gap de la banda prohibida	nm
n	Índice de refracción, expresado como un número complejo	-
n_r	Componente real del índice de refracción	-
k	Componente imaginaria del índice de refracción	-
Re	Parte real de un número	-
Im	Parte imaginaria de un número	-
θ_i	Ángulo de incidencia	°
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor o fluorine-doped tin oxide	-
ITO	Óxido de indio y estaño o indium–tin oxide	-
c-TiO ₂	TiO ₂ Compacto	-
ETL	Capa transportadora de electrones	-
HTL	Capa transportadora de huecos	-
Pot.	Potencia real	W
q	Carga eléctrica de un electrón	1.6x10 ⁻¹⁹ C

1 Introducción y fundamentación

En las últimas décadas se ha incrementado el uso de paneles fotovoltaicos en el mundo. Según la IEA [1], en 2022, la energía fotovoltaica fue la energía renovable con mayor crecimiento en el mundo (superando a la eólica) y aquella que se espera siga creciendo. En términos de capacidad instalada logró alcanzar un valor de casi 1100 GW en 2022, lo que significó un incremento aproximado del 22% de la capacidad entre 2021 y 2022 [2]. Estos aportes se dieron principalmente por Asia con una capacidad agregada de 597 GW (principalmente se aportó 392 GW por parte de China y 62.8 GW por parte de la India), Europa con 225 GW (siendo Alemania el principal país con 66.5 GW) y América del Norte con 125 GW (de los cuales Estados Unidos aportó 111.5 GW).

En términos de energía eléctrica total a nivel mundial, en 2022, un 38% fue producida por fuentes que no generan gases de efecto invernadero y un 4.5% del total por energía solar [3]. Se espera que este porcentaje se eleve a 25% para el 2050, año en el que se espera una capacidad instalada de 8500 GW a nivel global de energía solar fotovoltaica. Estos datos reflejan el gran impulso de la fotovoltaica y su proyección al futuro.

Entre las ventajas que impulsan el uso y desarrollo de la tecnología fotovoltaica se destaca la capacidad de la energía solar que llega a la tierra (se puede aprovechar en la superficie terrestre, considerando un caso pesimista, un total de 17.6 TW [4], la cual es mayor que la energía consumida globalmente de 15 TW), el hecho de que todos los países y lugares remotos pueden acceder a este recurso, el sencillo mantenimiento de las celdas, la tendencia a la disminución de precios y por ende la disminución de inversión inicial y tiempo de recuperación de la inversión, la instalación modular de los paneles fotovoltaicos y la no emisión de gases de efecto invernadero [4]. Entre sus desventajas está la falta de almacenamiento de energía de manera intrínseca y la dependencia de las condiciones climáticas (se requiere un cielo despejado).

De esta forma queda en evidencia el impacto y las proyecciones a futuro de las celdas fotovoltaicas como elementos que transforman la energía del sol en electricidad, pero se debe explicar cómo realizan esta conversión de energía. A grandes rasgos, una celda se compone de dos contactos para extraer los electrones por un extremo y retornarlos por el otro extremo, con un material entre ambos que se encarga de absorber la radiación electromagnética para obtener los electrones necesarios para la corriente eléctrica. Esto significa que el material que absorbe la radiación es el principal responsable de generar la corriente eléctrica en la celda y, además, se lo puede clasificar en generaciones.

La primera generación consiste en celdas de silicio policristalino y monocristalino, y de arseniuro de galio (GaAs); la segunda en celdas de silicio amorfo, de CdTe y de CIGS para celdas finas; la tercera en celdas orgánicas, de multijuntura, de perovskita, entre otras; y la cuarta consiste en utilizar celdas con nanomateriales, como puede ser nanopartículas, nanotubos de carbono, óxidos de metal, grafeno, entre otros [5].

Las celdas de primera generación son las más utilizadas actualmente, dominando aproximadamente un 90% del mercado, mientras que las celdas de segunda generación ocupan aproximadamente un 10% del mercado [6]. Por otro lado, dentro de las celdas de tercera generación, las celdas de multijuntura se utilizan en sistemas que requieren una muy alta eficiencia (como lo son los sistemas espaciales) y las celdas de perovskita, las que se desarrollan en este documento, aún se encuentran bajo investigación.

La perovskita es un mineral descubierto en 1839 por Gustav Rose en Rusia cuyo comportamiento de absorción de la radiación electromagnética comenzó a ser estudiado en 2006. En 2009 la primera celda de perovskita alcanzó una eficiencia de 3.8%, y en 2018 se logró obtener una celda con una eficiencia de 22.13% [5], teniendo en cuenta que la eficiencia teórica máxima de 33% para celdas de perovskita de una sola capa [7]. Entre las ventajas de la perovskita esta: una eficiencia máxima en celdas de una capa próxima a la de las celdas de silicio de una capa (33.6% [4]), una absorción óptica comparable a la de semiconductores directos (requiere espesores aproximadamente iguales a 0.3 μm mientras que el silicio espesores aproximadamente iguales a 180 μm), una movilidad mayor a la de semiconductores orgánicos aunque menor a la del silicio, y tiempos de vida de hasta 1 μs , con longitudes de difusión de hasta 1 μm [8]. También, comparada al silicio, resulta ser más tolerante ante impurezas e imperfecciones y más barata, fácil y flexible de fabricar (pues el silicio requiere de altas temperaturas y un proceso complejo [4], mientras la perovskita requiere de temperaturas típicas de hasta 150°C [8]).

Para poder analizar las principales desventajas, es necesario tratar la composición del material. La perovskita originalmente hallada fue CaTiO_3 , y se considera perovskita a aquellos materiales que tengan una estructura cristalina con esta misma composición. Esto es, a aquellos materiales que tengan una estructura cristalina con una composición química de la forma ABX_3 , donde A y B son cationes (siendo A generalmente más grande que B) y X los aniones. La composición que se está utilizando con mucho éxito es la metal-orgánica [9], donde A es una molécula orgánica, B es un metal divalente y X es un haluro. Se debe mencionar, dentro

de este tipo de composición, la perovskita MAPI, la cual es $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y fue utilizada en este trabajo.

Este tipo de composición tiene dos principales desventajas, las cuales son la generación de compuestos peligrosos (pues generalmente tienen plomo) y el tener una vida útil máxima aproximada de 2 años [8] por su susceptibilidad a factores del ambiente (como lo es la humedad), mientras que las celdas de silicio tienden a durar décadas [8]. A pesar de grandes progresos para eliminar la degradación, son éstas las barreras que impiden a la perovskita alcanzar la producción industrial.

Actualmente se están buscando soluciones a la degradación de la perovskita. En este trabajo se tratará particularmente una de las soluciones, que es el uso de un contacto posterior de carbono realizado a baja temperatura [10], según se ilustra en la Figura 1.1 con la estructura de la celda a utilizar, el cual trae consigo diferentes ventajas. La primera es que, al ser un material hidrofóbico, protege a la celda de la humedad y por ende reduce la degradación de la perovskita [8], suponiendo que durante la fabricación de la celda se eviten residuos de agua y aire entre capas de la celda. Por otro lado, es relativamente económico (como lo es el grafito) comparado a metales como el oro y la plata, es fácil de aplicar y tiene una huella de carbono menor a la de los metales [10]. La desventaja de utilizarlo es que, al ser un material negro, no refleja la radiación electromagnética que pudiera llegar a la cara posterior de la celda, absorbiendo fuertemente la radiación que incide sobre él.

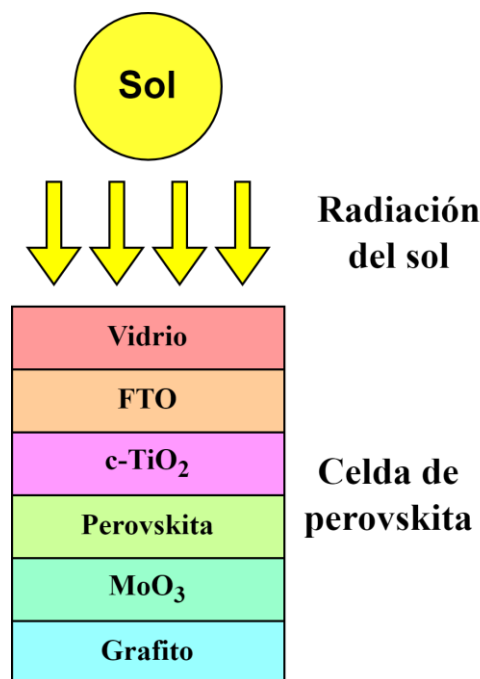


Figura 1.1: Ilustración de la celda de perovskita a utilizar.

El objetivo fundamental de este trabajo es hallar condiciones para alcanzar el incremento de la absorción de la radiación electromagnética (y por ende de la fotocorriente) en la celda de perovskita con contacto posterior de grafito, mediante nanopartículas esféricas. El análisis del aumento de la fotocorriente se realiza mediante simulaciones con el software COMSOL Multiphysics. Se busca, además, que la fabricación y uso de estas nanopartículas sea físicamente posible y que la absorción para diferentes ángulos de incidencia de la radiación electromagnética se mantenga igual o mejore.

2 Marco teórico

En esta sección se desarrollan los conceptos subyacentes al trabajo de modelado y simulación realizados en esta tesis.

2.1 Ecuaciones de Maxwell y absorción de radiación

2.1.1 Ecuaciones de Maxwell y propagación de ondas electromagnéticas

A modo introductorio, se muestran las ecuaciones de Maxwell, las cuales describen teóricamente la electrodinámica clásica para la propagación de ondas electromagnéticas en el vacío. Las ecuaciones son 4:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \rho \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.4)$$

donde \mathbf{E} es el campo eléctrico en V/m, ρ es la densidad de carga eléctrica en C/m³, ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío en F/m, \mathbf{B} es el campo magnético en T, μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío en N/A², t es el tiempo en segundos y \mathbf{J} es la densidad de corriente en A/m², y se aclara que las magnitudes en negrita son vectoriales.

La ecuación (2.1) es la Ley de Gauss, la cual describe la relación entre el campo eléctrico y las cargas eléctricas como una relación proporcional entre el flujo eléctrico que sale de una superficie cerrada y la carga eléctrica encerrada por la superficie. La ecuación ((2.2) establece que el flujo magnético que sale de una superficie cerrada siempre es 0 y por lo tanto no existen monopolos magnéticos. La ecuación (2.3) es la Ley de Faraday-Lenz, que describe como el cambio de un campo magnético corresponde a un campo eléctrico que se opone. Por último, la ecuación ((2.4) es la Ley de Ampere-Maxwell, que establece que un campo magnético es producido por una corriente eléctrica y/o por un campo eléctrico que cambia con el tiempo, lo cual permitió que Maxwell explicase que la luz es una onda electromagnética.

Estas ecuaciones son correctas para tratar campos electromagnéticos en el vacío, pero no contemplan la incidencia de los materiales sobre la propagación de ondas electromagnéticas. Para ello son necesarias ecuaciones constitutivas, es decir, aquellas que relacionan cantidades

físicas de los materiales con los campos magnéticos y eléctricos. Las ecuaciones constitutivas sin simplificar [11] son

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu} \mathbf{B} \quad (2.6)$$

donde la permitividad eléctrica ε y permeabilidad magnética μ son funciones de \mathbf{E} , \mathbf{B} , la posición y el tiempo (además de no ser lineales), \mathbf{D} es la densidad de flujo eléctrico en C/m² y \mathbf{H} es la excitación magnética en A/m. Si se consideran materiales dieléctricos lineales e isotrópicos se obtiene, de las Ecuaciones (2.5) y (2.6) [11], las expresiones

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0(1 + \chi_e)\mathbf{E} = \varepsilon \mathbf{E} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0(1 + \chi_m)} \mathbf{B} = \frac{1}{\mu} \mathbf{B} = \frac{1}{\mu_r \mu_0} \mathbf{B} \quad (2.8)$$

donde χ_e es la susceptibilidad eléctrica, χ_m es la susceptibilidad magnética, ε_r es la permitividad eléctrica relativa y μ_r es la permeabilidad magnética relativa.

Luego, se puede reescribir las Ecuaciones (2.1), (2.2), (2.3) y (2.4) en términos de cargas y corrientes libres como

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f \quad (2.9)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.10)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.11)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_f + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.12)$$

donde ρ_f es la densidad de cargas eléctricas libres y \mathbf{J}_f es la densidad de corriente de cargas libres.

Con las Ecuaciones (2.7) a (2.12), y suponiendo que la densidad de carga es nula, se obtienen las ecuaciones diferenciales lineales [11] de una onda electromagnética

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \varepsilon \mu \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (2.13)$$

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \varepsilon \mu \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} \quad (2.14)$$

donde la velocidad de propagación es el coeficiente $\frac{1}{\epsilon\mu}$. Esto es, la velocidad de propagación depende del medio en el que se mueva la onda electromagnética (cuando son los coeficientes correspondientes al vacío, es la velocidad de la luz).

Una posible solución es la función sinusoidal [11] de la forma

$$f(z, t) = Ae^{i(pz - \omega t + \delta)} = \tilde{A}e^{i(pz - \omega t)} \quad (2.15)$$

donde se cumple la relación $\lambda\nu = v$ (*velocidad de propagación*) para la longitud de onda λ y la frecuencia ν , A es la amplitud de la sinusoidal, z es la dirección en la que se propaga la onda, δ es la fase, ω es la velocidad angular igual a $2\pi\nu$ y p es el número de onda. La dirección en la cual oscila la magnitud de la función f es denominada polarización y, en el caso de la radiación electromagnética, se considera la polarización como la dirección del campo eléctrico.

Si se utiliza la Ecuación (2.15) como solución para las ecuaciones diferenciales de ondas electromagnéticas, se obtienen las soluciones [11]

$$\mathbf{E}(z, t) = E_0 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}z - \omega t + \delta\right) \hat{\mathbf{x}} \quad (2.16)$$

$$\mathbf{B}(z, t) = B_0 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}z - \omega t + \delta\right) \hat{\mathbf{y}} \quad (2.17)$$

donde el subíndice 0 indica amplitud máxima del vector. Considerando ondas planas y las imposiciones de las ecuaciones de Maxwell [11], se puede llegar a

$$\tilde{\mathbf{B}}_0 = \frac{p}{\omega} (\hat{\mathbf{z}} \times \tilde{\mathbf{E}}_0) \xrightarrow{\text{entonces}} B = \frac{1}{v} E \quad (2.18)$$

donde $\tilde{\mathbf{B}}$ y $\tilde{\mathbf{E}}$ son las magnitudes máximas complejas. Esto implica que el campo eléctrico y el magnético son perpendiculares entre sí y no están desfasados. Por último, la intensidad del campo electromagnético [11] viene dada por

$$I = \langle S \rangle = \frac{1}{2} v E_0^2 \quad (2.19)$$

donde I es la intensidad y S el vector de poynting.

Esta solución, sin embargo, supone que la conductividad eléctrica σ y la densidad de cargas son nulas, es decir, que el material es un dieléctrico perfecto y por ende no absorbe radiación electromagnética. Cuando la densidad de carga y la conductividad no son nulas, estamos ante un material real (pues todos los dieléctricos reales tienen cierta conductividad, y los

conductores reales tienen una conductividad finita), por lo que las ecuaciones diferenciales a resolver [11] son

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \varepsilon\mu \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \mu\sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.20)$$

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \varepsilon\mu \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} + \mu\sigma \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.21)$$

las cuales son también las que el software COMSOL Multiphysics, utilizado en este trabajo, resuelve mediante elementos finitos.

Las soluciones teóricas para la propagación de ondas electromagnéticas dentro de un mismo material [11] (asumiendo que inician en un punto donde se considera $z = 0$) son

$$\mathbf{E}(z, t) = E_0 e^{-\alpha z} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} z - \omega t + \delta\right) \hat{\mathbf{x}} \quad (2.22)$$

$$\mathbf{B}(z, t) = B_0 e^{-\alpha z} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} z - \omega t + \delta + \vartheta\right) \hat{\mathbf{y}} \quad (2.23)$$

donde ϑ es la diferencia de fase entre el campo magnético y eléctrico. La diferencia con las Ecuaciones (2.16) y (2.17) se da en el término que contiene un exponencial negativo elevado a una potencia que es el producto de z con un coeficiente de absorción α , el cual implica que la amplitud se reduce al propagarse en el medio y por ende parte de la energía se absorbe.

Esto significa que el coeficiente de absorción representa cuantitativamente que tan eficiente es un material para absorber ondas electromagnéticas de distintas longitudes de onda y que solamente un conductor eléctrico perfecto las absorbe de manera instantánea (pues el coeficiente sería igual a infinito para longitudes de onda menores a la del gap del material donde se propagan las ondas). De hecho, el inverso del coeficiente es denominado longitud de absorción, y es el espesor necesario de un material para que el flujo de fotones decaiga una 1/enésima fracción de su valor inicial.

Por otro lado, la relación de las amplitudes de \mathbf{E} y \mathbf{B} cambia, y el campo magnético se atrasa con respecto al campo eléctrico (es decir, el término ϑ), pero la propiedad de ortogonalidad se conserva para las ondas transversales.

Con estas soluciones, resta expresar el coeficiente de absorción y la permitividad eléctrica en términos del índice de refracción n , el cual es, a su vez, función de la frecuencia de la onda electromagnética que se propaga por el medio. Este índice es un coeficiente adimensional complejo de la forma $n = n_r - ik$. La parte real describe la relación entre la rapidez de una

onda electromagnética, con un determinado valor de frecuencia, al propagarse en un material y en el vacío, y la parte compleja la atenuación que tendrá la onda al propagarse por el medio. La relación con el coeficiente de absorción [11] viene dada por

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} \quad (2.24)$$

donde c es la velocidad de la luz.

Esta relación permite comprender que el coeficiente de absorción de un material depende no solo del material utilizado (denotado por la componente imaginaria del índice de refracción), sino también de la frecuencia de la onda electromagnética. Entonces, este coeficiente es nulo para ondas electromagnéticas con una frecuencia menor o igual a la frecuencia de la longitud de onda del gap del material (como se verá en la sección “2.3.1 Bandas de energía y semiconductores”), y tiende a aumentar con la frecuencia.

Por último, se puede escribir a la permitividad eléctrica relativa como un número complejo $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, y su relación con el índice de refracción es

$$\varepsilon_1 = n_r^2 - k^2 \quad (2.25)$$

$$\varepsilon_2 = 2n_r k \quad (2.26)$$

para materiales con permitividad magnética igual a 1 [11]. Esto es, la solución a las ecuaciones diferenciales de la propagación de ondas electromagnéticas puede obtenerse con el índice de refracción de los materiales utilizados.

2.1.2 Absorción, reflexión y transmisión de radiación

Para una onda electromagnética que se desplaza en la materia e incide en la interfaz que se da entre dos materiales diferentes, ya sean dieléctricos, conductores perfectos o materiales con una conductividad eléctrica finita, se produce un fenómeno de reflexión y de refracción. Para superficies especulares, se cumple la Ley de Snell para el rayo refractado, que se expresa matemáticamente como

$$n_a \sin(\theta_a) = n_b \sin(\theta_b) \quad (2.27)$$

También se cumple que el ángulo del rayo reflejado es igual al del incidente, aclarando que para ambos rayos se miden siempre los ángulos con respecto a la normal de la superficie. La interfaz y la Ley de Snell se ilustran en la Figura 2.1 [12], en donde n_a es el índice de refracción del material a , n_b el índice de refracción del material b , θ_a el ángulo de incidencia, θ_r el ángulo del rayo reflejado y θ_b el ángulo del rayo refractado.

Algo que no se observa en una representación bidimensional, pero sí en una tridimensional, es que los rayos están contenidos en una superficie perpendicular a la superficie del material, llamada superficie de incidencia. Esta se ilustra en la Figura 2.2 [13].

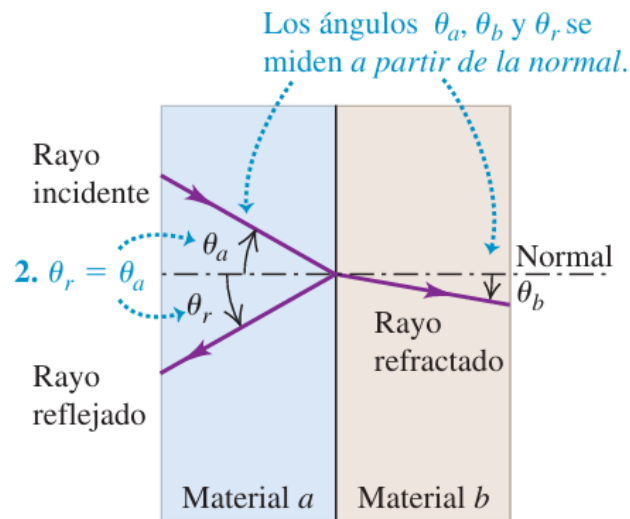


Figura 2.1: Ilustración del rayo de la onda electromagnética incidente, reflejada y refractada en una interfase [12].

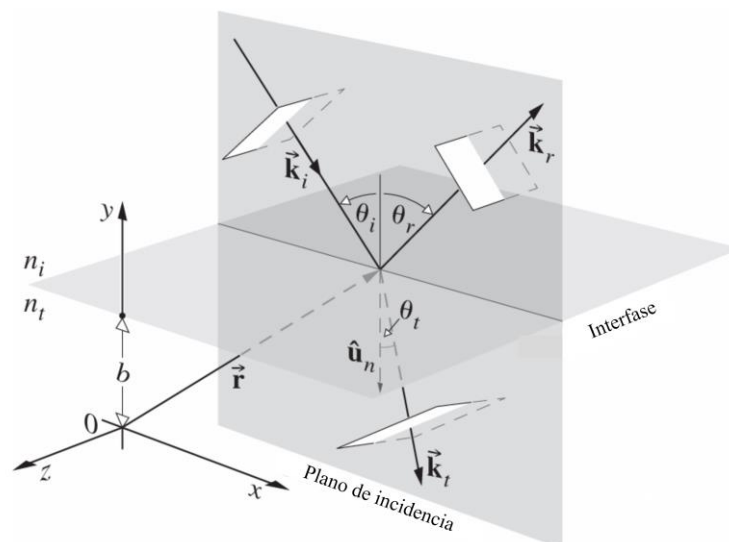


Figura 2.2: Ilustración del plano de incidencia de las ondas electromagnéticas en una interfase en 3D [13].

Resulta útil realizar el análisis con un enfoque electromagnético. En el caso de medios isotrópicos, homogéneos y con permitividad magnética relativa igual a 1, podemos utilizar las ecuaciones de Fresnel para describir el comportamiento de las ondas electromagnéticas al incidir en la interfaz. Particularmente son usadas las ecuaciones de Fresnel para ondas electromagnéticas con el campo eléctrico perpendicular al plano de incidencia (polarización s)

o paralelo al plano de incidencia (polarización p). Los coeficientes de reflexión perpendicular r_{\perp} y paralelo r_{\parallel} [13] se calculan como

$$r_{\perp} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (2.28)$$

$$r_{\parallel} = \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_t + n_t \cos \theta_i} \quad (2.29)$$

y los coeficientes de transmisión perpendicular t_{\perp} y paralelo t_{\parallel} [13], para materiales que no absorben radiación, como

$$t_{\perp} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (2.30)$$

$$t_{\parallel} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_t + n_t \cos \theta_i} \quad (2.31)$$

donde el subíndice i es del rayo incidente y el subíndice t del rayo transmitido.

Estos coeficientes permiten calcular la transmitancia y la reflectancia de la interfaz. Se expresan [13] como

$$R = \frac{I_r}{I_i} = |r|^2 \quad (2.32)$$

$$T = \frac{I_t}{I_i} = \frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} |t|^2 \quad (2.33)$$

donde I_r es la intensidad reflejada, I_i la intensidad incidente e I_t la intensidad transmitida. La reflectancia R y la transmitancia T en el caso del sol, por no irradiar ondas electromagnéticas polarizadas, son el promedio de la reflectancia y transmitancia perpendicular y paralela. Como estas son las relaciones de potencias con respecto a la incidente, su suma es igual a 1 en medios donde no se absorbe la radiación electromagnética, esto es, $R + T = 1$.

Sin embargo, en medios donde se absorben las ondas electromagnéticas se debe incluir la absorbancia A . Luego la suma de la absorbancia, transmitancia y reflectancia es igual a 1, es decir, $R + T + A = 1$. La ecuación de Fresnel de reflectividad sigue siendo válida, pues solamente se tiene que reemplazar el índice de refracción real por el complejo, pero esto no se da para la transmitancia. Como el medio absorbe, la transmitancia es una función del espesor del material al igual que la absorbancia. Por lo tanto, ambas dependen del coeficiente de absorción y, en consecuencia, de la componente imaginaria del índice de refracción del material.

Una forma de aproximar el cálculo de la absorbancia para luego obtener la transmitancia, es considerar geoméricamente el recorrido de las ondas electromagnéticas en el medio (previamente calculando el ángulo del rayo refractado por Ley de Snell) y, en base al espesor, calcular con la Ley de Beer-Lambert [4] la absorbancia, expresada matemáticamente como

$$A = (1 - R)(1 - e^{-\alpha d}) \quad (2.34)$$

siendo d la distancia recorrida por la onda electromagnética en el material. Luego, como la reflectancia puede ser calculada, T es la diferencia restante para que su suma sea igual a 1.

2.2 Espectro solar

El sol es una estrella, es decir, una esfera de plasma contenida por su propia gravedad que, entre sus múltiples propiedades, irradia ondas electromagnéticas y partículas (esta última se manifiesta como el viento solar). La energía necesaria para estas irradiaciones se obtiene del núcleo de la estrella, donde se da la fusión nuclear de elementos pesados y, en consecuencia, se irradian ondas electromagnéticas de muy alta energía que son absorbidas por otra capa del sol.

En más detalle, lo que sucede es que la radiación de alta energía del núcleo es absorbida por una capa de iones próxima a la superficie del sol (llamada fotosfera), y el calor del núcleo (con una temperatura en el orden de los 20 MK) es transferido a la superficie por convección. De esta forma, la temperatura que alcanza la fotosfera es aproximadamente 5800 K. Este proceso se ilustra en la Figura 2.3 [14].

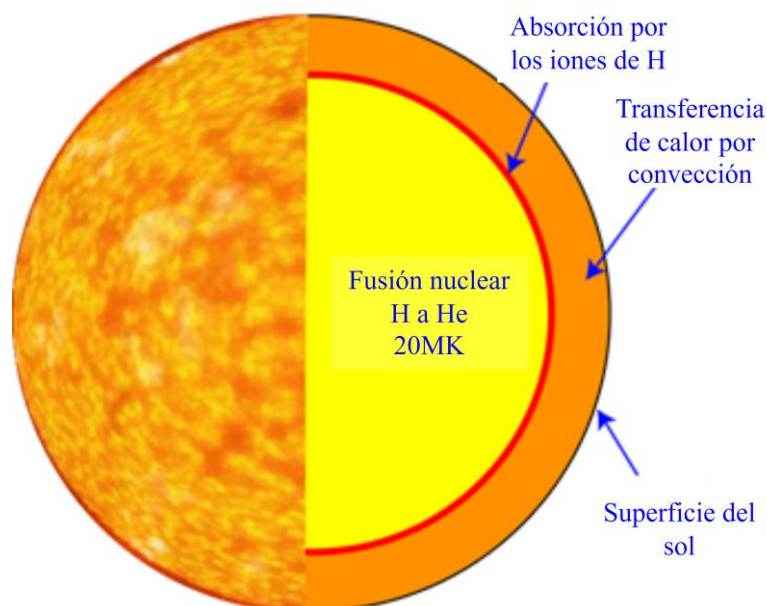


Figura 2.3: Estructura simplificada del sol [14].

La fotosfera puede ser aproximada como un cuerpo negro, es decir, un cuerpo que absorbe la radiación electromagnética de todas las longitudes de onda y que también puede emitir radiación electromagnética de cualquier longitud de onda. Esta irradiancia espectral de los cuerpos negros está descrita por la Ley de radiación de Planck, la intensidad total por la Ley de Stefan Boltzmann, y la longitud de onda donde la irradiancia es máxima está dada por la Ley de Desplazamiento de Wien [12]. De estas leyes se observa que la irradiancia e intensidad de un cuerpo negro dependen de la temperatura del cuerpo negro (la intensidad depende de la temperatura elevada a la cuarta potencia).

Considerando la temperatura de la fotosfera igual a 5800 K, se obtiene una intensidad en la fotosfera de 64MW/m^2 que, al multiplicarla por la superficie del sol, da igual a la potencia $3.9 \times 10^{26} \text{ W}$ [12]. Sin embargo, debe calcularse cuánto realmente llega a la tierra de esta energía. Se puede demostrar [4] que la irradiancia afuera de la atmósfera es aproximadamente 1367 W/m^2 , aunque se debe tener en cuenta que este valor cambia porque ni la distancia de la tierra al sol ni la temperatura a lo largo de la superficie del sol son estrictamente constantes. Entonces, la potencia que llega a la tierra (afuera de la atmósfera) es 173000 TW (asumiendo que el radio de la tierra es aproximadamente igual a 6500 km), la cual es mayor a los 15 TW de consumo de energía global [4].

Por otra parte, esta aproximación de cuerpo negro es adecuada pero no contempla la absorción que se da en la atmósfera del sol. Cuando se la tiene en cuenta, se obtiene una irradiancia de acuerdo al valor AM de las ondas electromagnéticas. El término AM significa “Air Mass”, y representa el recorrido de la radiación electromagnética solar en la atmósfera terrestre normalizada al camino óptico más corto (el vertical). Por lo tanto, AM cuantifica la reducción de la potencia de la radiación electromagnética al atravesar la atmósfera (un efecto que se da, por ejemplo, es la dispersión de Rayleigh con las partículas atmosféricas) y se calcula [4] como

$$AM = \frac{L}{L_{zenith}} \approx \frac{1}{\cos(\text{Ángulo de zenith})} \quad (2.35)$$

donde L es el camino óptico que toma la radiación electromagnética solar en la atmósfera, L_{zenith} es la altura de la atmósfera a nivel del mar (tomada perpendicularmente a la superficie de la tierra) y el ángulo de zenith es el ángulo formado por estas dos longitudes. El valor calculado se nota a la derecha de las siglas AM.

Gráficamente se ilustran diferentes valores de AM en la Figura 2.4, donde se observa que: AM0 es fuera de la atmósfera y es el utilizado al tratar con paneles solares en satélites, AM1 es el

recorrido perpendicular a la superficie, y AM1.5 es el recorrido con un ángulo de 48.1°. Además de AM0, en la Figura 2.5 [14] se graficaron las irradiancias de AM1.5D y AM1.5G. Para este trabajo se consideró al espectro de AM1.5D como el espectro solar a simular por que se simularon ondas electromagnéticas transversales que inciden con un determinado ángulo, mientras que el espectro de AM1.5G incluye ondas electromagnéticas tanto directas como dispersadas en la atmósfera. La letra G significa global e incluye los fotones de todas las direcciones, mientras la D significa directo e incluye sólo los fotones que llegan en línea recta desde el disco solar.

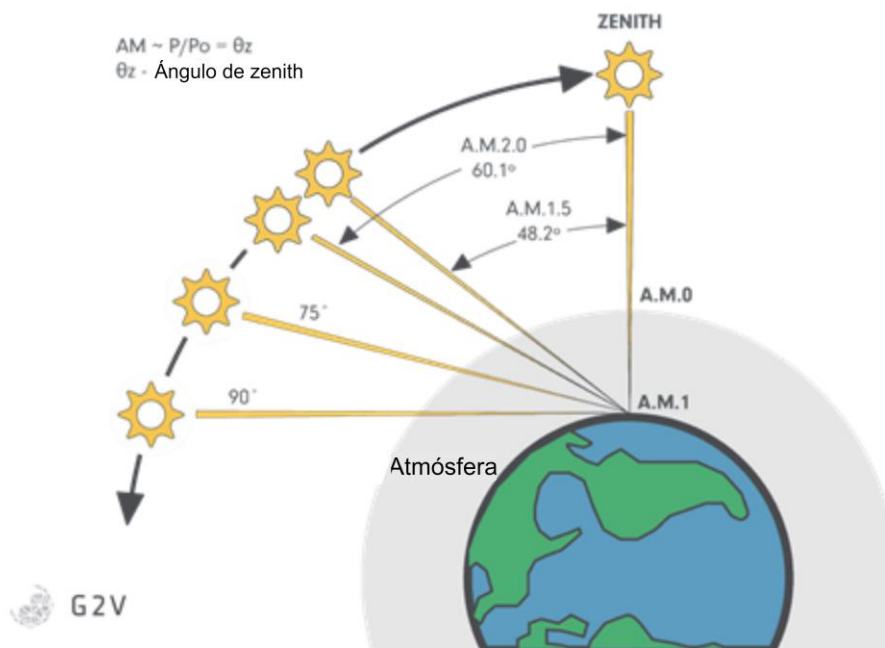


Figura 2.4: Ilustración de AM0, AM1 y AM1.5 en función de la posición del sol, extraída de G2V.

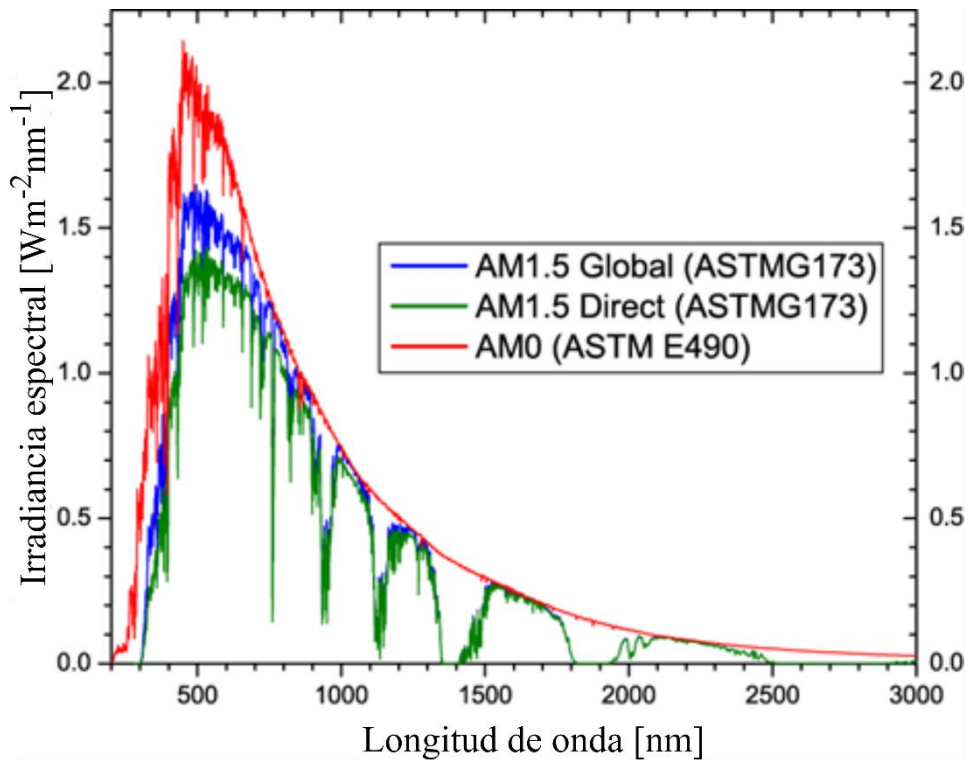


Figura 2.5: Irradiancias solares AM0, AM1.5G y AM1.5D [14].

Por último, se debe mencionar que las ondas electromagnéticas del sol que llegan a la tierra no están polarizadas porque son la suma de las ondas electromagnéticas de distintos puntos de la superficie del sol que pueden ser considerados como independientes. Esto implica que la radiación solar cambia constantemente su estado de polarización, por lo que se la considera como una radiación con polarización aleatoria. Sin embargo, se la puede tratar, matemáticamente, como dos polarizaciones arbitrarias, incoherentes, ortogonales y linealmente polarizadas de igual amplitud.

2.3 Celdas fotovoltaicas

2.3.1 Bandas de energía y semiconductores

Los electrones de los sólidos pueden estar en bandas de energía permitidas, a diferencia de los átomos individuales, y a los espacios entre las bandas de energía se los denomina regiones prohibidas o gap de energía. De estas bandas se destacan la banda de valencia y la banda de conducción. Para una temperatura de 0 K, la banda de valencia es la última banda ocupada con electrones, y la banda inmediatamente superior sin electrones es la banda de conducción.

En el caso de un aislante o semiconductor (este último es el utilizado en celdas fotovoltaicas para la generación de fotocorriente), para producir una fotocorriente es necesario que los electrones “salten” de la banda de valencia a la banda de conducción. Esto se puede lograr con

la absorción de fotones con energía mayor a la del gap (pues en la banda prohibida no pueden estar). Esta idea se ilustra en la Figura 2.6, donde se observa el salto de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción por la absorción de un fotón y el “espacio” que deja atrás, que se puede considerar como una carga positiva llamada hueco. Si el fotón es de menor energía que el gap, el material no lo absorberá.

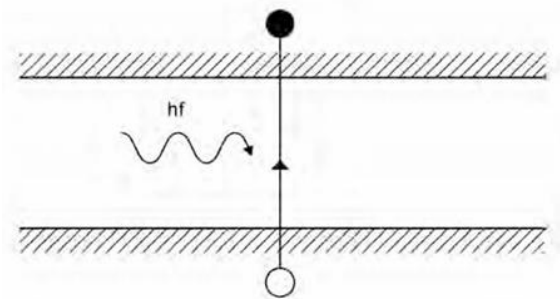


Figura 2.6: Absorción de un fotón de energía $h\nu$ en un semiconductor y generación del par electrón-hueco [15].

Por otro lado, como se mencionó en la sección “2.1.1 Ecuaciones de Maxwell y propagación de ondas electromagnéticas”, un material absorbe gradualmente las ondas electromagnéticas según el coeficiente de absorción y del espesor del material. Este coeficiente es nulo para un fotón con energía igual o menor a la del gap, y se incrementa a medida aumenta la energía del fotón.

Por último, resta mencionar la fotogeneración y la recombinación de los pares electrón-hueco. Bajo condiciones de equilibrio termodinámico, ambas tasas son iguales, pero fuera del equilibrio, como puede ser bajo iluminación, éstas se incrementan. De hecho, la tasa de fotogeneración por iluminación depende del coeficiente de absorción y del espesor del material.

Respecto a la recombinación, se cuenta con 3 recombinaciones posibles. La primera implica una recombinación radiante donde se emite un fotón (y en el caso de los semiconductores indirectos un fonón también) igual a la energía que pierde el electrón. La segunda es la recombinación de Auger, donde un electrón se recombina con un hueco y esta energía la adquiere otro electrón, que la disipa por termalización. La tercera es por defectos, la cual se da por defectos de fabricación y permite que el electrón recombine con huecos en estados intermedios permitidos por las impurezas presentes. La recombinación total incluye los 3 tipos de recombinaciones.

Un parámetro de recombinación relevante para las celdas fotovoltaicas es el tiempo de vida, el cual da información de en cuánto tiempo recombinan los huecos y electrones. Este parámetro

es importante porque en la celda fotovoltaica es necesario extraer los pares electrón-hueco antes de que recombinen, pues se quiere entregar corriente a una carga externa. Por ello surge una limitante más que es la longitud de difusión, la cual es la distancia media que recorre un electrón o un hueco previo a recombinarse.

Entonces, el espesor de la celda fotovoltaica, para cada longitud de onda deseada, debe ser mayor a la inversa del coeficiente de absorción para absorber los fotones incidentes, pero menor a la longitud de difusión para evitar que los pares electrón-hueco recombinen y no se pueda entregar una corriente a la carga.

2.3.2 Principio de funcionamiento de la celda solar

El principio de funcionamiento de las celdas fotovoltaicas consiste en absorber las ondas electromagnéticas mediante un material con una energía de gap considerablemente pequeña (este es uno de los motivos por los que se elige semiconductores) y extraer los pares electrón-hueco generados. La extracción se realiza generalmente por difusión de los portadores fotogenerados y se debe elegir, como fue mencionado en la anterior sección, un espesor para el semiconductor tal que sea mayor que el inverso del coeficiente de absorción del material con el fin de absorber los suficientes fotones, pero menor que la longitud de difusión para evitar que estos recombinen antes de extraerlos.

Para poder generar una fotocorriente es necesario extraer los electrones por un terminal y los huecos por el otro, lo cual se ilustra en la Figura 2.7, donde la cruz representa que ni los huecos ni los electrones pueden salir por esos terminales. Esta extracción “asimétrica” es necesaria porque el signo de la carga de los huecos y los electrones es opuesto, por lo que de salir por un mismo terminal sus contribuciones a la corriente eléctrica se anularían.

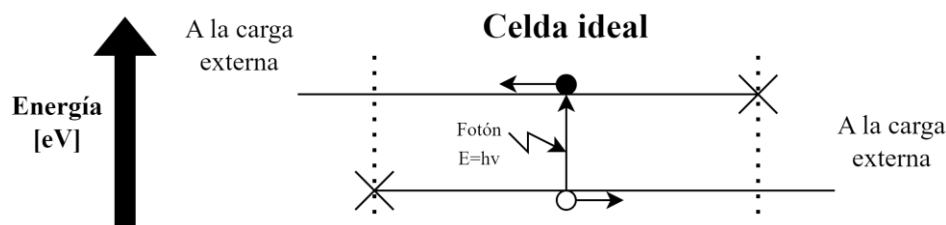


Figura 2.7: Funcionamiento ideal de una celda fotovoltaica.

Una forma práctica de obtener estas funciones de las distintas capas se ve en la estructura general de la celda de perovskita que se analizó, la cual se ilustra en la Figura 2.8.

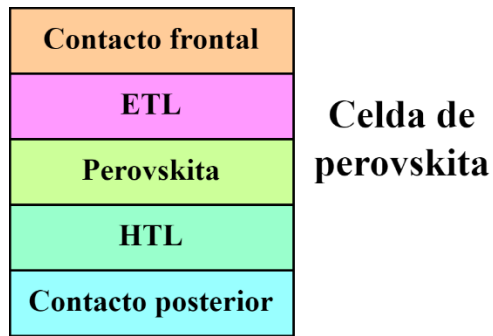


Figura 2.8: Estructura funcional de la celda de perovskita que se utilizará en la investigación.

La capa activa que actúa como semiconductor es la perovskita, que cuenta con una banda prohibida de aproximadamente 1.55 eV. El contacto frontal extrae los electrones junto a la capa ETL (Electron Transport Layer o capa transportadora de electrones) y el posterior los huecos junto a la capa HTL (Hole Transport Layer o capa transportadora de huecos). En esta investigación se analiza este tipo de celda, pero también existen aquellas que lo realizan en forma invertida [8].

Con esto en mente, se puede analizar el diagrama esquemático de niveles de energía de la Figura 2.9, donde las flechas indican cómo se extraen los electrones y huecos. Se observa que los contactos tienen la finalidad de actuar como “barreras de energía” para los electrones y huecos (ilustrado por las flechas curvas). Considerando el caso de los electrones (el de los huecos es análogo), esto significa que, para dirigirse al contacto posterior, los electrones ven a los niveles de energía de la parte posterior de la celda como barreras y la probabilidad de que las atraviesen se reduce apreciablemente a medida se incrementa los niveles de energía y el espesor de estas capas.

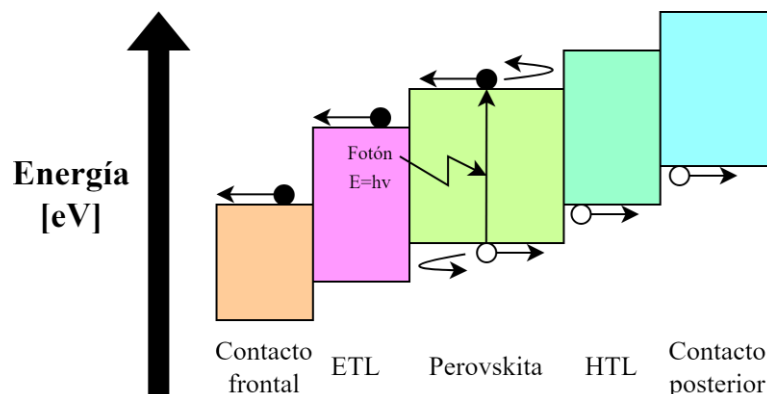


Figura 2.9: Ilustración del diagrama de niveles de energía de las distintas capas de la celda de perovskita analizada y extracción de un par electrón-hueco.

Por su parte, las capas de HTL y ETL cuentan con niveles de energía intermedios entre los de la perovskita y los contactos posterior y frontal, y cumplen el rol de bloquear el paso de las

cargas opuestas (es decir, evitan que los electrones salgan por el contacto posterior y los huecos por el frontal).

Por otro lado, una forma de cuantificar el desempeño de una celda fotovoltaica es la eficiencia cuántica externa ECE. Esta es la razón de la fotocorriente por el flujo de fotones incidente en función de la longitud de onda, expresada como

$$ECE(\lambda) = \frac{j_{foto}(\lambda)}{q\Phi_{foto}(\lambda)} \quad (2.36)$$

donde q es la carga eléctrica del electrón. Si se busca descartar el efecto de la reflectancia y transmitancia se utiliza la eficiencia cuántica interna ECI, la cual se expresa matemáticamente como

$$ECI(\lambda) = \frac{ECE(\lambda)}{1 - R - T} \quad (2.37)$$

Por lo tanto, la eficiencia cuántica externa considera la eficiencia de la absorción total de la radiación electromagnética y la recolección de los pares electrón-hueco, mientras que la eficiencia cuántica interna solo analiza la eficiencia de la extracción los pares electrón-hueco ya generados (es decir, si recombinan o no). La eficiencia cuántica interna siempre es mayor o igual que la externa y, en su caso ideal (cuando no hay recombinación), es igual a 1. La eficiencia cuántica externa es idealmente 1 cuando no hay recombinación ni tampoco reflexión ni transmisión.

La eficiencia cuántica externa permite analizar el efecto del frente y posterior de la celda en la recombinación y la absorción óptica. A longitudes de onda próximas al gap, la ECE permite observar la reducción del coeficiente de absorción del material activo en la celda y los efectos de la recombinación en las superficies posteriores. A longitudes de onda menores muestra el efecto óptico de la parte frontal de la celda y la recombinación en las superficies frontales.

Estas características se ilustran en la Figura 2.10 [14], donde en azul se indican los efectos del frente de la celda, en rojo los efectos de la parte posterior, en marrón oscuro el valor de la eficiencia en el gap (es nulo), en marrón claro el valor ideal igual a 1 que debería tener, en el eje Y el valor de la eficiencia cuántica y en el eje X la longitud de onda de la onda electromagnética incidente.

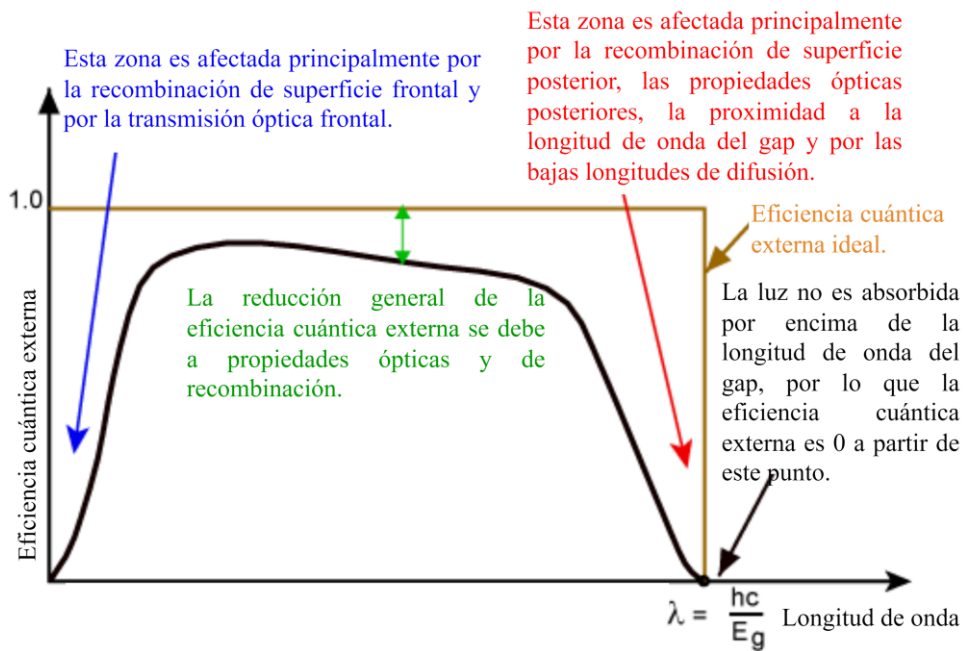


Figura 2.10: Eficiencia cuántica externa (ECE) ideal y real [14].

Por último, resta mencionar el circuito equivalente de una celda fotovoltaica y la curva de tensión-corriente. El circuito se ilustra en la Figura 2.11, donde la fuente de corriente I_L es la corriente que se produce por la fotogeneración, el diodo representa los efectos de recombinación, R_s modela las resistencias óhmicas de los materiales y contactos (por circular corriente) y R_{sh} modela la resistencia óhmica de los canales paralelos de la corriente por no idealidades en la construcción e impurezas.

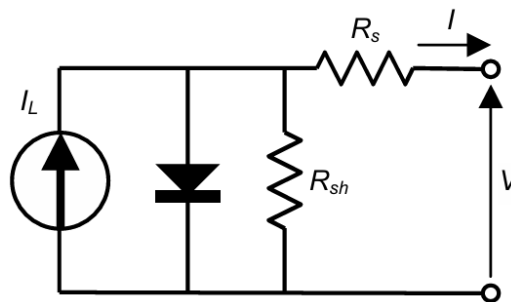


Figura 2.11: Circuito equivalente de una celda fotovoltaica [15].

Por su parte, la curva de tensión-corriente y la curva potencia-corriente obtenidas de una celda (y por ende representativas de la salida del circuito equivalente) están ilustradas en la Figura 2.12, como las curvas roja y azul respectivamente. Los subíndices mp indican el punto donde se da la máxima potencia, I_{sc} es la corriente de cortocircuito y V_{oc} es la tensión de circuito abierto. De estas curvas, resulta de interés, para este trabajo, la corriente de cortocircuito por su relación con la absorción óptica de la radiación.

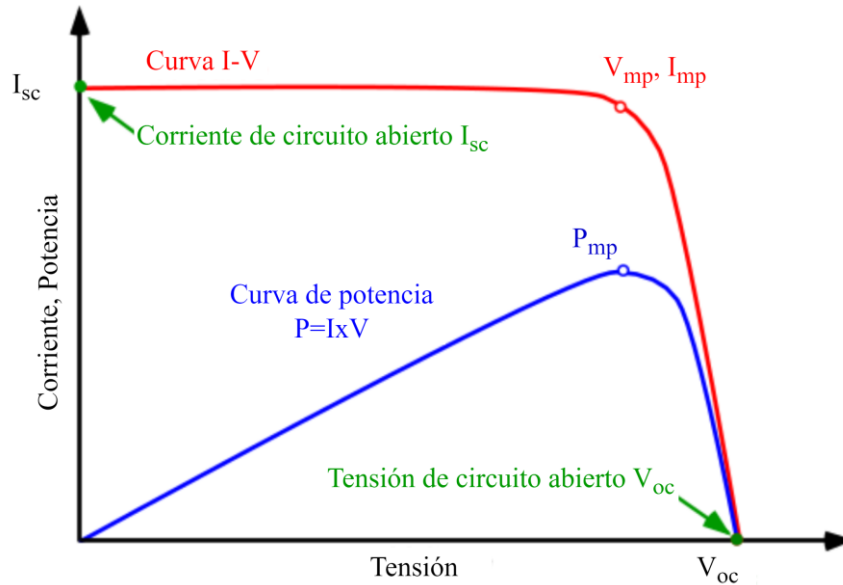


Figura 2.12: Curvas de tensión-corriente y potencia-corriente de una celda fotovoltaica.

Con la curva de tensión-corriente se puede definir el factor de forma como

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2.38)$$

el cuál es el cociente entre la potencia máxima real y la potencia ideal de una celda. Es una medida de que tan “cuadrada” es la curva de tensión-corriente. En el caso ideal, el factor de forma es igual a 1, e implica que la curva de tensión-corriente es cuadrada.

Con el factor de forma, se puede definir la eficiencia de una celda solar como

$$\eta = \frac{V_{mp} |I_{mp}|}{P_{inc}} = \frac{FF V_{oc} |I_{sc}|}{P_{inc}} \quad (2.39)$$

donde P_{inc} es la potencia incidente en la superficie, que se calcula como la irradiancia p_{inc} por el área A de la celda. Se puede interpretar que la eficiencia es el cociente de la potencia máxima producida por la celda solar y la potencia incidente del sol, y representa cuantitativamente qué parte de la energía incidente del sol se logra transformar en energía eléctrica.

Aunque está expresado en términos de la corriente, al dividirla por el área de la celda se puede obtener la densidad de fotocorriente J_{sc} , conservando las mismas formas y posiciones de los puntos máximos de las curvas ilustradas (con la diferencia que la potencia quedaría expresada en potencia por área).

Se debe aclarar que en este trabajo no se obtuvo el circuito equivalente de la celda analizada ni las curvas de corriente, tensión y potencia. A pesar de esto, se desarrollaron estos temas porque

es necesario mencionar que en el ensayo experimental será necesario obtener tanto las curvas como los componentes del circuito, pues solo se analiza la fotocorriente generada.

Finalmente, se tiene que analizar la relación entre la corriente de cortocircuito y la eficiencia cuántica externa. Si se considera la densidad de fotocorriente (para excluir del análisis al área de la celda) se observa, junto al circuito equivalente de la Figura 2.11, que cuando la salida está con una carga nula el valor de densidad de corriente es igual a la densidad de corriente de cortocircuito, que se puede demostrar es aproximadamente igual a la fotocorriente generada por la celda [4]. Por lo tanto, a partir de la eficiencia cuántica externa de una celda, se puede obtener la fotocorriente como

$$J_{sc} \approx J_{foto} = q \int_{300 \text{ nm}}^{815 \text{ nm}} \Phi_{foto}(\lambda) * ECE(\lambda) d\lambda \quad (2.40)$$

donde el límite de integración inferior fue elegido por el uso de AM1.5D y el límite superior fue elegido en base al valor de λ_g de la perovskita utilizada.

Entonces, J_{sc} depende de la eficiencia cuántica y, por lo tanto, de las propiedades ópticas y de recombinación de la celda. En este trabajo, como se verá en la sección “3.6.3 Cálculo de la fotocorriente”, se supone la idealidad de no tener recombinación, por lo que la integral de la Ecuación (2.40) se puede aproximar reemplazando a ECE por la absorbancia de la perovskita en la celda.

2.4 Coherencia de las ondas electromagnéticas

La coherencia expresa el potencial de dos ondas electromagnéticas para interferir entre sí, de forma temporal o espacial. La primera está relacionada al intervalo de tiempo máximo para el cual se puede conocer la fase de una onda electromagnética en el espacio, es decir, describe la relación entre dos ondas electromagnéticas en términos del tiempo. Por otro lado, la espacial está relacionada a la coherencia entre dos ondas electromagnéticas en diferentes puntos del espacio. La coherencia temporal se da cuando la diferencia de fases y las frecuencias son iguales, y la espacial se da si tienen una relación de fases fija. Vale aclarar que, en la práctica, no existen fuentes perfectamente coherentes, sino parcialmente coherentes [13], [16].

En el caso del sol, las ondas electromagnéticas son temporalmente incoherentes porque no hay un mecanismo sincronizando las emisiones de los electrones e iones del plasma. Sin embargo, debido a la proximidad a la tierra, las ondas electromagnéticas del sol están próximas a ser espacialmente coherentes, con una longitud de coherencia igual a 800 nm [17]. Se verá que

esto es de gran importancia, pues el valor del espesor de la capa de vidrio de la celda solar a estudiar conlleva tener que analizar a la radiación como parcialmente incoherente.

2.5 Efecto plasmónico

Debido a que algunas estrategias a implementar en este trabajo emplean nanopartículas de metales, es necesario tratar sus propiedades ópticas. Éstas pueden ser explicadas por un modelo de plasma, esto es, como un gas de electrones que se mueven entre iones positivos con posiciones fijas. En este modelo se asume que las particularidades cristalográficas del material e interacciones entre las partículas ya están contempladas en la masa efectiva de cada electrón. Bajo este modelo, cada electrón responde ante un campo eléctrico [18] obedeciendo la ecuación diferencial

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} = -q\mathbf{E} \quad (2.41)$$

donde \mathbf{x} es la posición del electrón, m la masa del electrón e γ es la frecuencia en Hz de colisión de los electrones con otros y también se expresa en términos del tiempo de relajación como $\tau = \frac{1}{\gamma}$. La solución a la ecuación diferencial [18], para campos eléctricos armónicos (como lo es el campo sinusoidal), es

$$\mathbf{x}(t) = \frac{q}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)} \mathbf{E}(t) \quad (2.42)$$

De este resultado se puede [18] llegar a

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (2.43)$$

$$\omega_p^2 = \frac{\eta q^2}{\varepsilon_0 m} \quad (2.44)$$

para la componente dieléctrica del metal, la cual se expresa como $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, y el término ω_p^2 es conocido como la frecuencia de plasma del gas de electrones. Por otro lado, η es la densidad de electrones y m la masa del electrón. Vale aclarar que la relación entre la componente dieléctrica y el índice de refracción de un material mencionada en la sección “2.1.1 Ecuaciones de Maxwell y propagación de ondas electromagnéticas” sigue teniendo validez. Esto es de vital importancia, pues en los ensayos se cuenta con los datos de índice de refracción, no de permitividades.

Este modelo físico es conocido como el modelo de Drude-Lorentz, pero se necesita realizar una corrección para que tenga mayor validez a frecuencias altas. Para el caso del oro y la plata, esto se hace agregando un término en la Ecuación (2.41) [18] de la forma $m\omega_0^2\mathbf{x}$, donde ω_0 es una frecuencia de resonancia que se debe elegir acorde al material. La solución [18] es

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\gamma} + \frac{A_i}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\gamma_i\omega} \quad (2.45)$$

donde la amplitud A_i , la frecuencia de resonancia ω_i^2 y el coeficiente de amortiguación γ_i son coeficientes a elegir en base al metal a utilizar (en el caso ideal son nulos). Por otra parte, la componente dieléctrica ε_∞ es una polarización residual debida a los iones positivos de la estructura.

Esta solución permite comprender que a frecuencias mucho menores a la del plasma el metal absorbe radiación electromagnética y sus componentes de refracción real y compleja son parecidas. En frecuencias donde $1 \leq \omega\tau \leq \omega_p\tau$, la componente compleja del índice de refracción predomina, lo cual significa que refleja las ondas electromagnéticas. A partir de frecuencias próximas a la de resonancia y mayores sucede que la componente real del índice de refracción predomina sobre la compleja, y esta última se aproxima a 0. Esto implica que para frecuencias mayores a la de resonancia el metal se comporta como un dieléctrico debido a las oscilaciones de los electrones, que se llaman plasmones, próximas a la frecuencia “natural” (ω_p) del mar de electrones de conducción [18].

Particularmente, un fenómeno que resulta necesario para entender una de las estrategias utilizadas en el presente trabajo de investigación es el de plasmones localizados, los cuales se dan para partículas metálicas recubiertas por un dieléctrico y que son de un tamaño mucho menor a la longitud de onda de la onda electromagnética incidente [18]. En torno a una frecuencia de resonancia (que es una función del dieléctrico y del metal usado), se puede explicar el comportamiento de la partícula metal/dieléctrico como un dipolo oscilante que irradia/dispersa las ondas electromagnéticas incidentes. Esto significa que, para el caso de las ondas electromagnéticas del sol, se comporta como una antena que dispersa la radiación en otras direcciones (en el caso propuesto de esta investigación, dispersa hacia los costados). Para partículas más grandes (superiores a los 100 nm) se da este proceso, pero se empieza a presentar absorción por parte de la esfera.

Finalmente, resta mencionar que este fenómeno de los plasmones ya está contemplado en el índice de refracción de los metales, y por ende no es necesario agregar un modelo de Drude-Lorentz al simular.

2.6 Método de elementos finitos (FEM)

Generalmente, al momento de plantear problemas físicos, es necesario modelar el problema en forma de ecuación diferencial o sistema/s de ecuaciones diferenciales. Estas ecuaciones describen los cambios de un sistema físico a través de las leyes de la física, y sus soluciones permiten saber cómo se comportarán las variables dependientes ante cambios en las variables independientes, esto es, permiten predecir la salida de un experimento imaginario y entender el problema físico que describen. Además, cuando se resuelven la/s ecuaciones diferenciales, se puede utilizar la solución con otros métodos para optimizar o incrementar/disminuir, con o sin restricciones, alguna variable del problema físico que resulte de interés.

En ciertos casos resulta difícil o imposible encontrar soluciones analíticas a los sistemas de ecuaciones diferenciales. Por tal motivo, lo que se puede hacer es discretizar el problema y resolverlo con métodos numéricos para encontrar una solución aproximada a la del sistema de ecuaciones diferenciales sin discretizar. Particularmente, el software COMSOL Multiphysics emplea elementos finitos, el cual permite discretizar formas no regulares como es el caso de las nanopartículas utilizadas.

La idea principal de elementos finitos yace en aproximar un conjunto de funciones u que satisface un conjunto de ecuaciones diferenciales A con las condiciones de borde B expresadas como

$$A(u) = \begin{Bmatrix} A_1(u) \\ A_2(u) \\ \vdots \end{Bmatrix} = 0 \text{ y } B(u) = \begin{Bmatrix} B_1(u) \\ B_2(u) \\ \vdots \end{Bmatrix} = 0 \quad (2.46)$$

por una suma de funciones de forma independientes entre sí llamadas N y multiplicadas por parámetros de ajuste llamados a [19] expresadas como:

$$u \approx \hat{u} = \sum_{i=1}^n N_i a_i \quad (2.47)$$

Las formas de A y B son

$$A(u) = L(u) + p = 0 \text{ y } B(u) = M(u) + r = 0 \quad (2.48)$$

donde L y M son los operadores lineales de las condiciones de dominio y borde respectivamente, y p y r son las funciones independientes de u [19].

Entonces, si definimos funciones de forma N para la aproximación, resta encontrar los coeficientes a_i que permitan obtener una aproximación adecuada. Una forma de obtenerlos es utilizar residuos ponderados, el cual implica que se debe resolver el sistema de ecuaciones [19]

$$\int_{\Omega} W_i R_{\Omega} d\Omega + \int_{\Gamma} \overline{W}_i R_{\Gamma} d\Gamma = \int_{\Omega} W_i (L(\hat{u}) + p) d\Omega + \int_{\Gamma} \overline{W}_i (M(\hat{u}) + r) d\Gamma = 0 \quad (2.49)$$

En este sistema, W_i son las funciones de peso para ponderar (con elección independiente de las funciones de forma), Ω es el dominio de las ecuaciones diferenciales, Γ es el contorno del dominio, y los términos R que multiplican a las funciones de peso son los residuos del dominio y del contorno respectivamente. Se aclara que las funciones de peso del borde y del contorno se pueden elegir independientemente una de otra.

Estas integrales se pueden escribir matricialmente como $Ka + f = 0$, y se debe resolver este sistema para encontrar los coeficientes a_i de la solución aproximada.

Respecto a las funciones de forma, una posible forma de definir las es por tramos, es decir, dividir al dominio total en subdominios que no se superpongan (proceso al que se llama discretización). Luego, se eligen las funciones de forma tal que tengan derivadas de hasta un orden menor que las derivadas de $L()$ y $M()$ [19]. Esto implica que se pueden elegir, por ejemplo, funciones lineales. Un ejemplo de la discretización con las funciones de forma lineales se ilustra en la Figura 2.13.

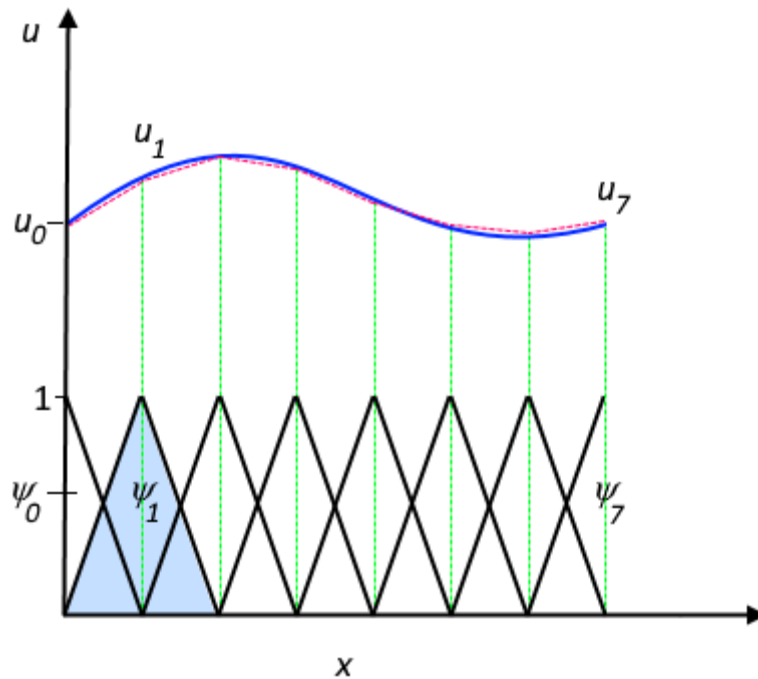


Figura 2.13: Ejemplo de discretización del dominio de una función u en 1D y su aproximación mediante funciones de forma ψ , extraída de la Cyclopedia de COMSOL.

De querer tener una mejor aproximación a la función u se debe aumentar la cantidad de elementos que se utilicen. Es más, utilizar funciones de prueba de mayor orden también mejora la aproximación, pero requieren más puntos y por ende mayor cómputo (por ejemplo, mientras la función lineal necesita 2 puntos para definirse, la cuadrática necesita 3 puntos) [19].

Finalmente, elementos finitos es la aplicación de los subdominios, pero tratando a cada elemento/subdominio de forma local porque se reiteran cálculos dentro de cada uno, y sumando sus contribuciones (gracias a la propiedad de aditividad) al total de la matriz K y f , para luego obtener los coeficientes a de la aproximación.

Por último, resta mencionar que lo explicado es válido para 1D, 2D o 3D (estos dos últimos casos son los utilizados en este trabajo para la resolución de las ecuaciones de Maxwell). En el caso de 1D, un elemento se compone de los puntos necesarios para definir las funciones de forma, siendo 2 por ejemplo para la función lineal. En el caso de 2D los elementos son generalmente triangulares o rectangulares, y en 3D son tetraédricos, piramidales, hexaédricos o prismáticos, según se muestra en la Figura 2.14.

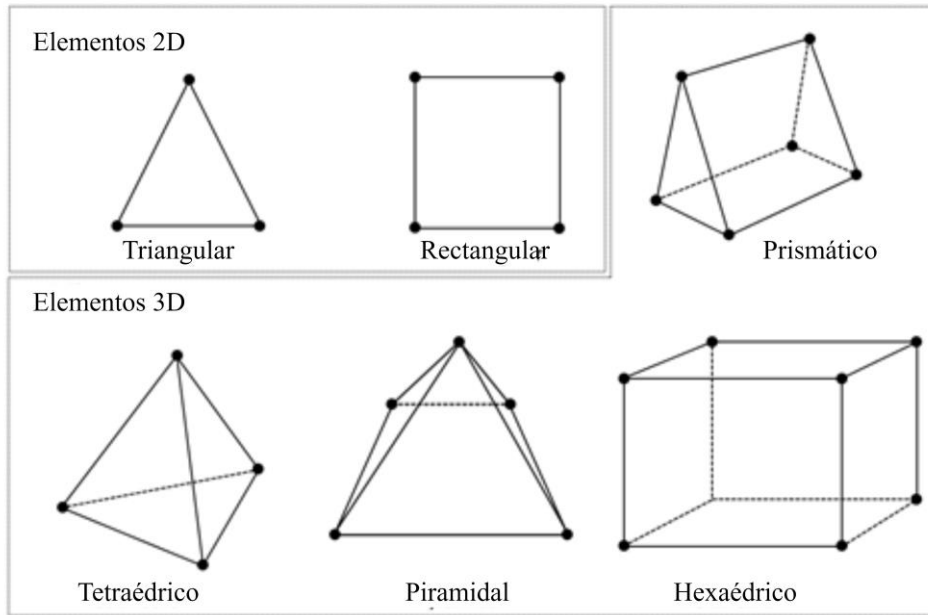


Figura 2.14: Elementos típicos utilizados para mallados en 2D y 3D, extraída de la Cyclopedia de COMSOL.

3 Metodología y desarrollo

En este capítulo se desarrolla, en primer lugar, la celda diseñada y el modelo utilizado para las simulaciones. A continuación, se explican las estrategias implementadas para incrementar la fotocorriente junto a las referencias de los materiales utilizados. Por último, se desarrolla qué simulaciones se llevaron a cabo y cómo se las hizo con el software COMSOL Multiphysics.

3.1 Modelado geométrico y de materiales

En primera instancia, se debe aclarar cuáles son las dimensiones y los materiales de cada capa de la celda fotovoltaica a estudiar. La celda diseñada se dibujó en la Figura 3.1. En esta estructura se puede observar que el espesor de la capa de vidrio está en el orden de los milímetros y, por ende, es mucho mayor que la longitud de coherencia de la radiación solar [17]. Por lo tanto, dentro del vidrio, la radiación del sol se comporta de forma incoherente, lo cual representa un inconveniente porque COMSOL simula las ondas electromagnéticas de forma coherente [16].

Celda diseñada	Celda simulada
Aire	PML (100 nm)
Vidrio BK7 (1 mm)	Vidrio BK7 (50 nm)
FTO (200 nm)	FTO (200 nm)
c-TiO ₂ (100 nm)	c-TiO ₂ (100 nm)
Perovskita (200 nm a 900 nm)	Perovskita (200 nm a 900 nm)
MoO ₃ (15 nm)	MoO ₃ (15 nm)
Grafito (300 nm)	Grafito (300 nm)
	PML (100 nm)

Figura 3.1: Estructura de la celda diseñada y de la celda simulada.

El tratamiento de la incoherencia, a través de COMSOL, se puede realizar para cada simulación por fases coincidentes o por eliminación de fases. El primer tratamiento requiere calcular analíticamente las reflexiones en cada capa para redefinir un espesor de vidrio, lo cual es complejo al momento de añadir las nanopartículas esféricas [16].

El segundo método, por otro lado, requiere primero definir un nuevo espesor de vidrio denominado d^* , tal que su magnitud sea menor a la longitud de coherencia de la luz solar (puede ser 500 nm, por ejemplo). Con este espesor, se debe calcular el nuevo k (componente imaginaria del índice de refracción) del vidrio tal que tenga la misma absorción que se tendría con el espesor de 1 mm. El coeficiente k^* se define según

$$k_i^* = \frac{k_i d}{d^*} \quad (3.1)$$

donde k_i^* es el k del nuevo espesor elegido, d es el espesor original de 1 mm, d^* es el nuevo espesor elegido y k_i el k original del vidrio. Con este nuevo valor de k y el espesor arbitrario d^* para el vidrio, se ha de realizar el ensayo para todas las longitudes de onda que se quieran analizar (para la celda a ensayar esto es de 300 nm a 815 nm) y registrar la absorbancia obtenida.

El siguiente paso en el tratamiento de la incoherencia es redefinir el espesor corregido del vidrio como

$$d''(\lambda) = d^* + Re\left(\frac{\lambda}{4n(\lambda)\cos(\theta_i)}\right) \quad (3.2)$$

donde d^* es el espesor arbitrario elegido y d'' es el espesor corregido del vidrio para la longitud de onda calculada. De esta manera, se llevan a cabo las simulaciones en el mismo intervalo de longitudes de onda pero, en cada longitud de onda, utilizando el espesor corregido d'' y el valor k_i^* como componente imaginaria del índice de refracción. Nuevamente, se debe registrar la absorbancia obtenida de las simulaciones.

Finalmente, el valor de la absorbancia real es el promedio de la absorbancia con el espesor d^* y de la absorbancia con el espesor d'' . Nótese que cada una de estas simulaciones requieren, a su vez, dos simulaciones porque las ondas electromagnéticas del sol están polarizadas aleatoriamente. Es decir, es necesario promediar las absorbancias de dos polarizaciones ortogonales y de igual amplitud (la polarización tipo p y tipo s) para obtener la absorbancia de una sola simulación.

Esto implica la necesidad de realizar, en total, 4 simulaciones por ensayo, dentro de las cuales dos necesitan redefinir la geometría del modelo. Esta redefinición de la geometría es establecer el espesor de vidrio igual a d'' para cada longitud de onda que se simule, lo cual aumenta considerablemente el tiempo de simulación por la necesidad de reconfigurar el modelado físico, las interfaces y construir nuevamente el mallado de la geometría. Experimentalmente, las

simulaciones donde se redefinió la geometría demoraron al menos 4 veces más que las simulaciones donde no se lo hace.

Por estos grandes tiempos de simulación, se optó por ensayar la celda de perovskita considerando solo una capa de vidrio de 50 nm, como se ilustra en la Figura 3.1. Utilizar esta aproximación permite realizar solo 2 simulaciones (con radiación incidente con polarización p y s) y evitar redefinir la geometría de la celda, pero conlleva una incerteza con respecto al modelo de eliminación de fases que debe ser medida.

Antes de medir la incerteza, hay que hacer algunas correcciones para que coincidan los resultados de la celda con un espesor de vidrio de 50 nm con los de la celda diseñada. La primera corrección es la reflexión que ocurre en la interfaz aire/vidrio. Utilizando las Ecuaciones (2.28) y (2.29), se calcula para cada longitud de onda λ el valor de la potencia incidente (pues el índice de refracción es una función de λ) según el ángulo de incidencia y el tipo de polarización.

La segunda corrección es que el ángulo de incidencia en la interfaz vidrio/FTO (óxido de estaño dopado con flúor o fluorine-doped tin oxide) es igual al ángulo del rayo refractado de la interfaz aire/vidrio. Es decir, se debe calcular, por Ley de Snell (Ecuación (2.27)), el ángulo del rayo refractado en la interfaz aire/vidrio para cada longitud de onda, dado un determinado ángulo de incidencia. Luego, por trigonometría, este ángulo es igual al de incidencia que se tiene en la interfaz vidrio/FTO.

La tercera corrección es considerar la absorción del vidrio. Se aproxima con la Ley de Beer-Lambert [13] (Ecuación (2.34)) la transmitancia de la capa de vidrio de 1 mm y se la multiplica a la potencia incidente para cada longitud de onda en cada simulación.

En resumen, se calcula para cada longitud de onda el ángulo de incidencia y la potencia incidente que se tiene en la interfaz vidrio/FTO dado un determinado ángulo de incidencia y potencia incidente en la interfaz aire/vidrio. Entonces, definiendo una potencia incidente fija para todas las longitudes de onda en la interfaz aire/vidrio, se obtiene la absorbancia de la perovskita en las simulaciones utilizando como entradas los valores calculados del ángulo de incidencia y de la potencia incidente en la interfaz vidrio/FTO.

Explicadas las correcciones, es necesario medir la incerteza. Para la celda plana de grafito en 2D y 3D, se realizaron simulaciones tanto con el método de eliminación de fases como con el

método con espesor de vidrio de 50 nm para espesores de perovskita iguales a 200 nm y 600 nm, con ángulos de incidencia en la interfaz aire/vidrio iguales a 0°, 60° y 80°.

Considerando las simulaciones por eliminación de fase como verdaderas, se calcula la incerteza como el valor absoluto de la diferencia entre la fotocorriente obtenida por eliminación de fases y la fotocorriente obtenida al utilizar un espesor de vidrio de 50 nm con las correcciones previamente descritas, es decir, $|J_{sc,Elimfases} - J_{sc,50\text{ nm}}|$. Se verá en los resultados que la incerteza aumenta conforme se incrementa el ángulo de incidencia y disminuye el espesor. Vale aclarar que para el mallado en 3D (para las simulaciones con esferas) se repite el mismo cálculo de incerteza porque el mallado en 3D es distinto al de 2D.

Desarrollado por qué se simula con un espesor de vidrio igual a 50 nm y la incerteza que esto conlleva, se deben dar detalles de los espesores y materiales elegidos, ilustrados en la Figura 3.1. En primer lugar, el vidrio BK7 [20] cumple la función de actuar como sustrato rígido para las capas subsiguientes, cuyos espesores menores al micrómetro no les permiten ser estructuralmente rígidas. También protege a la celda de factores del entorno (como vapor, agua, tierra, entre otros) y funciona como un anti-reflectante y un buen transmisor de las ondas electromagnéticas. Seguido al vidrio se encuentra el FTO [21], el cual es transparente y conductor, químicamente inerte y térmicamente estable. Es un sustrato conductor usado para la extracción de electrones de la celda, y es utilizado en lugar del ITO (óxido de indio y estaño o indium–tin oxide) por soportar temperaturas más altas.

A continuación, está la capa de c-TiO₂ que ayuda a reducir la recombinación entre la perovskita y el FTO al actuar como un ETL [22]. El ETL también actúa como una capa anti reflectante, aumenta la durabilidad de la celda, es un material de bajo costo relativo e incrementa la eficiencia de la celda [23]. Debajo de la perovskita está la capa de MoO₃ [24], que actúa como la capa de HTL para extraer los huecos al contacto de grafito [25]. El MoO₃ reduce la diferencia de energía entre el grafito y la perovskita y, por ende, aumenta la eficiencia de la celda.

Los espesores se eligieron en base a lo que es típicamente utilizado en dispositivos optimizados y, en el caso del c-TiO₂ y del MoO₃, se seleccionaron valores óptimos que se encontraron en ensayos experimentales de investigación [26], [27]. En cuanto a la perovskita [28], esta cumple la función de absorber la radiación electromagnética y su espesor se regula según la simulación. Es útil graficar el índice de refracción de la perovskita (Figura 3.2), para comprender donde se tendrá, en mayor medida, el impacto de utilizar un contacto de grafito en lugar de uno de oro o plata.

En la Figura 3.2 se observa que el índice k tiende a ser nulo próximo a $\lambda_g = 800$ nm [28], lo que significa que para obtener la misma J_{sc} al utilizar un contacto de grafito, uno de plata o uno de oro, se debe incrementar el espesor o el camino óptico. En espesores superiores a 800 nm (se verá en la sección “4.1 Comparación de celdas con contacto posterior de Grafito, Oro y Plata”) se logra obtener una J_{sc} similar para los tres contactos. Sin embargo, para espesores cada vez menores, el contar con un contacto de grafito que refleja pobremente, comparado al de plata u oro, implica una disminución del valor de J_{sc} .

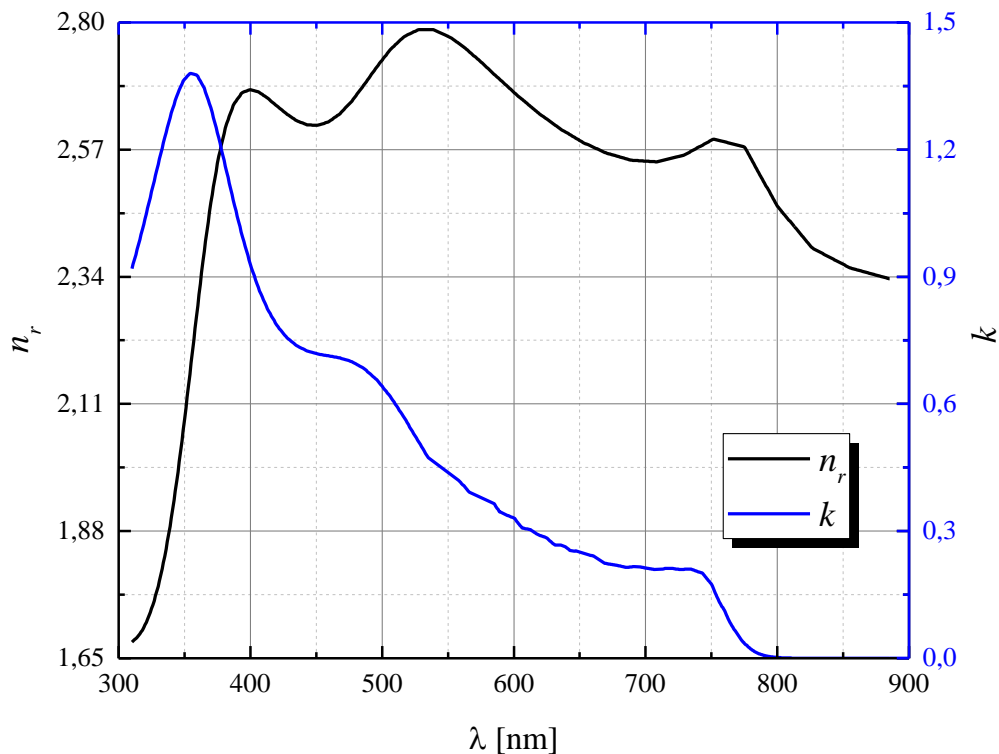


Figura 3.2: Índice de refracción de la perovskita utilizada [28].

Por otro lado, los espesores de las nanopartículas de aluminio [29], del MgF_2 [30], del oro [31] con plata [32] y plata con TiO_2 varían según la simulación. Se ha de recordar que no se modeló por Drude-Lorentz un modelo estimativo del comportamiento del índice de refracción de la plata y del oro ([33], [34], [35]), sino que se utilizaron datos experimentales de los materiales.

Esto es importante aclararlo, pues el índice de refracción no solo es una función de λ , sino también de la forma geométrica, de las impurezas del material, del tamaño de muestra, etc. Para solventar este problema, en la selección de los materiales, se buscó publicaciones con espesores similares a los usados y, en el caso del oro, la plata y el aluminio, se analizaron diferentes espesores y se corroboró similitud en los valores del índice de refracción para los

radios usados [36]. Para el ensayo experimental, sin embargo, deben analizarse los índices de refracción específicos de los materiales disponibles.

Por último, la capa de PML (Capa Perfectamente Combinada) se simula con un espesor de 100 nm, y su funcionamiento consiste en truncar a 0 el valor del campo eléctrico de las ondas electromagnéticas que salen por la cara posterior del contacto de carbono y la cara frontal de la capa de vidrio. Se tratará en mayor detalle en la sección “3.5 Condiciones de borde y periodicidad”.

3.2 Desarrollo y análisis de las estrategias con nanopartículas esféricas a utilizar

Las estrategias que se llevaron a cabo buscan incrementar el camino óptico. Es decir, el objetivo es incrementar la distancia recorrida por la radiación electromagnética dentro de la perovskita para aumentar la cantidad de fotones absorbidos. Vale aclarar que este incremento del camino debe darse, en el caso ideal, dentro de la perovskita, pues en cualquiera de las otras capas resultaría contraproducente por incrementar los fotones que estas absorberían y los que se reflejan entre capas.

Previo a explicar las estrategias, se aclara que es de interés aumentar la absorción entre las longitudes de onda de 350 nm y 800 nm (recordando que 800 nm es aproximadamente el valor de λ_g de la perovskita), porque en el intervalo de longitudes de onda de 300 nm a 350 nm predominan las pérdidas por la parte frontal de la celda. Esto se verá, numéricamente, en un gráfico de absorbancia en la sección “4.1 Comparación de celdas con contacto posterior de Grafito, Oro y Plata”.

Respecto a las estrategias, la primera es el uso de nanopartículas esféricas, dispuestas de forma periódica, compuestas de un único material (que se denominará esferas simples a lo largo del texto). Como la meta es reflejar la radiación, se busca que la esfera simple esté en la superficie posterior de la perovskita o sumergida parcialmente en el contacto de carbono para que el incremento del camino óptico sea lo más grande posible, puesto que la radiación electromagnética recorrería un mayor camino en la perovskita. Así, las posiciones a simular con esta estrategia se ilustran en la Figura 3.3 *a* y *b*.

Ahora bien, un aumento de la reflectancia requiere un índice de refracción cuyo valor sea mayor o menor al valor del índice de refracción del medio que lo rodea. Esto se ve reflejado en las Ecuaciones (2.28) y (2.29) [13], donde incrementar la diferencia entre los índices de refracción

implica un aumento del coeficiente R y, por ende, de la intensidad reflejada. Para la perovskita utilizada, como el índice de refracción depende de la longitud de onda (ilustrado en la Figura 3.2) y es un número complejo, lograr una reflectividad próxima a 1 y constante es poco factible por la necesidad de un material que constantemente compense las variaciones del índice complejo. Sin embargo, esto no cambia la necesidad de que el índice de refracción de la nanopartícula, tanto en su parte real como imaginaria, sea varias veces mayor o menor que el índice de la perovskita.

Un aumento de la reflectividad mediante un material con un índice mucho mayor al de la perovskita resulta imposible con los materiales típicamente usados [36], [37]: en el caso de los óxidos, el valor más alto de los materiales típicos es el del TiO_2 [38], cuya componente real n_r del índice de refracción ronda entre 2.1 y 2.8. Valores más altos de n_r requieren el uso de semiconductores como el silicio (que cuenta con un índice de refracción real entre 4 y 6 en el intervalo deseado [36]) o el germanio (que cuenta con un índice de refracción con componente real entre 3.5 y 5 y con componente imaginaria entre 1.5 y 3 en el intervalo deseado [36]). Aunque usar semiconductores permita absorber los fotones no reflejados y generar más pares electrón-hueco, la reflexión sigue siendo pequeña porque no es varias veces el orden de magnitud del índice de la perovskita.

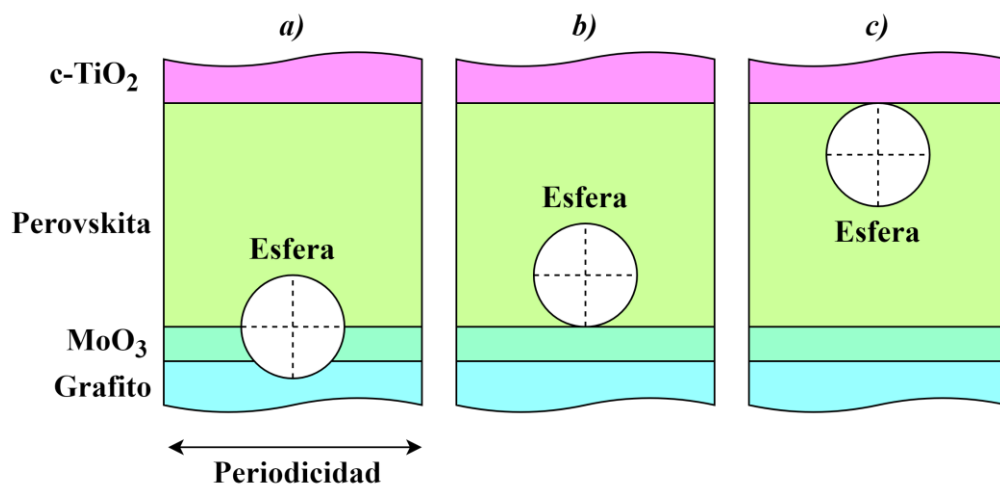


Figura 3.3: Posiciones propuestas para las nanopartículas esféricas: a) Posicionada para reflejar la radiación electromagnética (MgF_2 y Aluminio), b) Posicionada para reflejar la radiación electromagnética (Aluminio), c) Posicionada para dispersar la radiación electromagnética (MgF_2).

Por otro lado, es posible obtener mayor reflectancia interna al utilizar nanopartículas de metales como la plata, el oro, el aluminio, entre otros, porque cuentan con un índice con componente real menor y con componente imaginaria mayor al de la perovskita. Por tal razón, para estas esferas simples se decidió utilizar aluminio [29], puesto que es más barato que el oro y la plata

a la par de ser más abundante en la corteza terrestre [39]. También se ensayó con MgF_2 la posición *a* de la Figura 3.3 porque, a pesar de que se sabe que no es un buen material para reflejar, cómo no se realizó un desarrollo cuantitativo para el caso de la esfera sumergida, es necesario demostrar que utilizar un material con un índice de refracción que no es varias veces menor que el de la perovskita resulta en una disminución de J_{sc} .

La segunda estrategia con nanopartículas esféricas simples dispuestas de forma periódica es la de dispersar la radiación electromagnética entrante. En otras palabras, se utiliza la esfera como elemento dispersor que aumenta el camino de la radiación electromagnética, idealmente produciendo una desviación de 90° con respecto a la normal de la superficie de la celda para que quede completamente atrapada en la perovskita. Generar este efecto en una capa frontal a la de la perovskita resulta contraproducente porque incrementaría el ángulo de incidencia entre capas previas y por ende reduciría la potencia transmitida a la perovskita. Para lograr esta estrategia, la mejor posición de la esfera es justo debajo de la capa de TiO_2 , pues entre más próxima esté al grafito menor será el incremento del camino óptico. Por consiguiente, se decidió el posicionamiento ilustrado en la Figura 3.3 *c*.

En la estrategia de dispersión, la elección del material no es igual que en el caso de reflexión. Para mejorar la dispersión de la radiación electromagnética es necesario una esfera con un índice diferente al del medio (la perovskita), pero incrementar esta diferencia de índices eventualmente implica una mayor reflexión y, en consecuencia, se reduce la potencia transmitida a la perovskita. De esta forma, resulta más conveniente usar un dieléctrico o un semiconductor para dispersar la radiación electromagnética que un metal, el cual tiene una mayor reflectividad que los materiales previamente mencionados dentro de la perovskita.

A continuación, es necesario definir dentro de los dieléctricos y los semiconductores típicos cuál se utilizará. En el caso de los dieléctricos, en el intervalo de longitudes de onda de nuestro interés, generalmente, sólo tienen componente real el índice de refracción. Los materiales que se consideraron son Al_2O_3 [40], Si_3N_4 [41], MgF_2 [30], SnO_2 [42], SiO_2 (también llamado cuarzo) [43], TiO_2 [38] y Si[44]. Se optó por utilizar MgF_2 por presentar el menor índice de refracción (1.36), aunque puede ser reemplazado por SiO_2 de ser necesario (índice de refracción 1.40). Cabe aclarar que se simuló todos los materiales para una celda de 200 nm de espesor de perovskita con esferas de 50 nm de radio para corroborar el incremento de la absorción en base a la disminución del índice de refracción de la esfera.

Desarrolladas las dos estrategias, se ha de mencionar los inconvenientes que presentan las mismas. El primero es que para la estrategia de reflexión se requieren nanopartículas metálicas, lo cual trae inconvenientes al momento de construir la celda por el uso de solventes. Es más, las nanopartículas de aluminio forman una capa de óxido, en cuestión de minutos, en contacto con el oxígeno [45], [46], y resultan complicadas de sintetizar y de obtener un tamaño específico [47], aunque se puede solucionar formando una aleación con otro metal, como lo es el cobre [47]. Vale aclarar que utilizar una aleación de este tipo puede reducir la oxidación, modificar el efecto plasmónico y reducir costos, pero también reducir el valor de la resistencia en paralelo de la celda, significar una disminución de la reflectancia e incluso puede resultar muy difícil de lograr en el orden de los nanómetros.

Por otra parte, el problema con la estrategia de dispersión, que se tratará en mayor detalle en la sección “4.2 Implementación de estrategias con nanopartículas esféricas de un solo material”, es que el incremento de fotocorriente no logra superar el 6% de mejora para celdas con un espesor de perovskita igual a 200 nm. Por estos inconvenientes, se debe proponer una tercera estrategia.

La tercera estrategia consiste en usar nanopartículas con estructura tipo núcleo-caparazón (que también se denominará esfera con caparazón a lo largo del texto), con un metal como núcleo y un dieléctrico o un metal como caparazón. Esto implica que la nanopartícula actúa como una antena en el intervalo de longitudes de onda de 350 nm a 800 nm, dispersando la radiación electromagnética hacia sus costados. La posición de la nanopartícula se ilustra en la Figura 3.4.

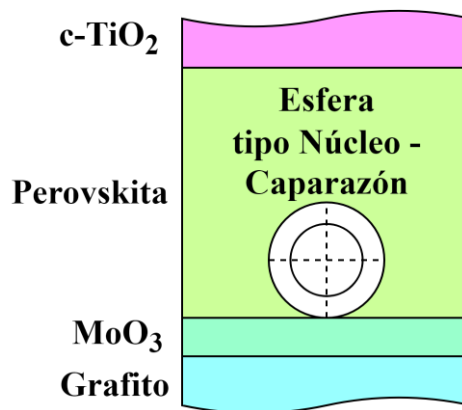


Figura 3.4: Posición propuesta para las nanopartículas esféricas tipo Núcleo-Caparazón.

El uso de esta nanopartícula núcleo-caparazón acarrea la aparición del efecto de plasmones localizados, el cual se contempla dentro de los índices de refracción utilizados para las simulaciones. Los materiales seleccionados son Au@Ag y Ag@TiO₂ (particularmente esta

última tiene un óxido que protege al metal de los solventes), donde el primer material indica el núcleo y el que sigue al “@” indica el material del caparazón. Se corroboró que se pueden fabricar y utilizar en celdas fotovoltaicas tanto las nanopartículas de Au@Ag [48] como las nanopartículas de Ag@TiO₂ [49], [50].

No se utilizaron las nanopartículas de Al@Al₂O₃ porque el valor de ω_p del aluminio es el doble que el del oro y la plata, y por ende se necesitaría un dieléctrico con un índice mayor que el del TiO₂ para lograr un desplazamiento del efecto de los plasmones localizados al intervalo de longitudes de onda donde se quiere mejorar la dispersión de la radiación electromagnética [18].

Explicadas las tres estrategias, resta aclarar que la distribución de las esferas en el plano de la celda es periódica con forma de red. Esto se ilustra en la Figura 3.5, donde se ve que es periódica tanto en y como en x . Para lograr este tipo de periodicidad, es necesario que la solución con las nanopartículas sea y se aplique de manera homogénea en la perovskita. Esto implica que el método para depositarlas no debe generar una distribución no uniforme de las nanopartículas en la perovskita.

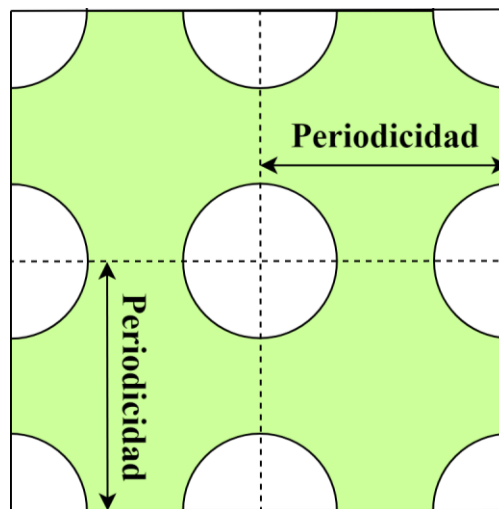


Figura 3.5: Vista superior de las nanopartículas, donde se observa la periodicidad tipo red.

3.3 Simulaciones realizadas

En esta sección se mencionan las simulaciones realizadas. En primer lugar, resulta imprescindible saber (y por ende simular) cómo se comporta la celda plana (sin esferas) con el contacto de grafito. La simulación con esta celda es necesaria para saber cuánto es el incremento de la fotocorriente que se obtiene al utilizar cualquiera de las estrategias.

También se simuló una celda plana con un contacto de plata y un contacto de oro para medir la pérdida de la fotocorriente que se produce al utilizar un contacto de grafito, y se presentó los

resultados para una celda con espesor de perovskita igual a 200 nm, 400 nm y 700 nm, con el máximo valor posible de J_{sc} en función del ángulo de incidencia para ver en mayor detalle qué valores se obtienen.

Aparte, se graficaron las absorbancias con contacto de grafito y con contacto de plata, para un espesor de perovskita igual a 200 nm, 400 nm y 700 nm y un ángulo de incidencia de 0° . Los resultados evidencian la influencia de ambos contactos en la absorbancia para las longitudes de onda simuladas, que el incremento del espesor de la perovskita compensa el tipo de contacto utilizado y el efecto de las capas frontales.

La próxima simulación necesaria con las celdas planas es la de máxima absorción que puede tener la celda propuesta (es decir, con un espesor infinito de perovskita). Para ello se simula la celda solo con las capas frontales a la perovskita y se obtiene la transmitancia, la cual se puede considerar como la absorbancia de la perovskita cuando su espesor es infinito, y con esta absorbancia se calcula el máximo valor posible de J_{sc} para distintos ángulos de incidencia.

La última simulación con celdas planas es la que permite medir la incerteza por utilizar un espesor de vidrio de 50 nm en lugar del método de eliminación de fases. Por ello se simula, mediante ambos métodos, la celda con un espesor de perovskita igual a 200 nm y 600 nm y con un ángulo de incidencia igual a 0° , 60° y 80° . Luego, la incerteza en la fotocorriente, producto de esta simplificación, es el valor absoluto de la diferencia entre ambas fotocorrientes.

Realizadas las simulaciones de celdas planas, se procedió a las simulaciones de esferas simples. Con la misma estructura que las celdas planas, se colocaron las esferas en sus posiciones con sus materiales correspondientes (Figura 3.3) y se simuló. En los resultados se plasmó el máximo valor posible de J_{sc} en función de espesores de 200 nm a 600 nm, para un ángulo de incidencia de 0° y una periodicidad de 200 nm. Los radios elegidos para las esferas son 25 nm, 37.5 nm, 50 nm, 62.5 nm y 75 nm, los cuales se graficaron junto al de la celda plana para poder comparar la mejora. Para facilitar saber cuál gráfico es cual, se añade a cada uno una pequeña ilustración de la posición de las esferas.

Respecto a las simulaciones de la estrategia núcleo-caparazón, primero es necesario encontrar el espesor de caparazón adecuado. Para ello, ambas nanopartículas se simularon con diferentes radios del núcleo y de la parte externa del caparazón. Los radios elegidos son de 0 nm a 70 nm para el núcleo (siendo el valor 0 nm equivalente a no tener núcleo) y 15 nm a 70 nm para la superficie externa de la corteza. Para las combinaciones donde el radio del núcleo es igual o mayor que el radio de la corteza, se asume que se tiene una esfera simple del material del

núcleo. Los resultados de estas simulaciones se expresan en un gráfico de contorno sobre el cual se trazan rectas con el valor del espesor de la corteza para facilitar la interpretación del mismo.

Finalmente, se eligieron las nanopartículas de Ag@TiO_2 porque cuentan con un óxido que protege al metal de los solventes y entregan resultados similares a los simulados con la nanopartícula de Au@Ag . Luego, se seleccionó un espesor de corteza de 5 nm para las nanopartículas de Ag@TiO_2 por un compromiso entre el tamaño, la cantidad de elementos para la simulación y la fotocorriente obtenida (se verá en la sección “4.3 Implementación de nanopartículas con núcleo y corteza” que, a menor espesor de corteza, más se acerca su comportamiento a una nanopartícula de plata y por ende mayor será la fotocorriente).

Vale aclarar que, para analizar la estrategia de núcleo-caparazón, no se utilizaron todos los espesores de perovskita por el tiempo de cómputo de las simulaciones en 3D. De esta forma, se seleccionaron los espesores de perovskita iguales a 200 nm, 400 nm y 700 nm porque son valores en rangos típicamente usados.

Con los espesores de corteza y de perovskita elegidos, se llevaron a cabo las simulaciones variando el radio de la corteza externa y la periodicidad de las nanopartículas para los ángulos de incidencia iguales a 0° , 40° , 60° y 80° , aunque los resultados de los últimos 3 ángulos se encuentra en la sección “7.1 Nanopartículas de Ag@TiO_2 ante diferentes ángulos de incidencia de la radiación electromagnética” del anexo.

Este análisis para diferentes ángulos de incidencia se llevó a cabo para corroborar que la celda no pierda una de sus ventajas, la cual es lograr un valor de J_{sc} aproximadamente igual ante ángulos de incidencia distintos de 0° . Se lo analiza por el riesgo de perder esta propiedad por el uso de nanopartículas.

Las simulaciones realizadas se resumen en la Tabla 3.1.

Simulación N°	Breve descripción	Espesor de perovskita [nm]	Ángulo de incidencia [°]	Material de las Nanopartículas	Radios de las nanopartículas [nm]
1	Celda plana con contacto de grafito.	200 a 900.	0 a 80.	No aplica.	No aplica.
2	Celda plana con contacto de plata y de oro.	200 a 900.	0 a 80.	No aplica.	No aplica.
3	Simulación para medir incerteza por no utilizar el método de eliminación de fase.	200 y 600.	0, 60 y 80.	No aplica.	No aplica.
4	Celda con esferas simples.	200, 300, 400, 500, y 600.	0.	Aluminio y MgF ₂ con periodicidad de 200 nm.	25, 37.5, 50, 62.5 y 75.
5	Celda con esferas núcleo-caparazón, variando los radios del núcleo y caparazón.	200.	0.	Au@Ag y Ag@TiO ₂ con periodicidad de 200 nm.	0 a 70 para el radio del núcleo y 15 a 70 para el radio del caparazón.
6	Celda con esferas núcleo-caparazón con corteza de 5 nm y periodicidad de 100 nm a 300 nm.	200, 400 y 700.	0, 40, 60, 80.	Ag@TiO ₂ .	10 a 70.

Tabla 3.1: Resumen de las simulaciones realizadas.

3.4 Mallado

Se eligieron elementos triangulares para las simulaciones en 2D (celdas planas sin nanopartículas) y elementos tetraédricos para las simulaciones en 3D (celdas planas y celdas

con nanopartículas) para todas las capas salvo la de PML, dónde se eligieron elementos rectangulares en 2D y hexaédricos en 3D. Se prefiere la elección de los elementos triangulares y tetraédricos por su menor error de dispersión, pero los elementos rectangulares y hexaédricos deben ser usados en las capas de PML de COMSOL [51].

Por otro lado, el tamaño mínimo de elemento para resolver las ecuaciones diferenciales por elementos finitos es la mitad de la longitud de onda que se está simulando según el teorema de Shannon-Nyquist [52]. Es decir, para cada longitud de onda de 300 nm a 815 nm el tamaño máximo de los elementos es la mitad de cada valor. Sin embargo, elegir un tamaño igual a la mitad de longitud de onda conlleva una incerteza considerable, por lo que se recomienda elementos iguales o menores a 1/5 de la longitud de onda [51].

Con esto en mente, se optó por realizar las simulaciones en 2D con elementos de 25 nm a 30 nm para todas las longitudes de onda (esto incluye a las simulaciones con vidrio). Para las simulaciones en 3D, por el tiempo de cómputo necesario (del orden de varias veces el tiempo en 2D), se optó por realizar las simulaciones con elementos de 55 nm a 60 nm en el intervalo de longitudes de onda de 300 nm a 400 nm, y con elementos de 75 nm a 80 nm en el intervalo de 400 nm a 815 nm.

Respecto al solucionador, es recomendado no modificar la opción por defecto que COMSOL seleccione [51]. Este puede ser el solucionador directo o el solucionador iterativo. Mientras que el primero es más lento y consume más memoria RAM y CPU, es más robusto y es utilizado generalmente para problemas con condiciones de borde periódicas (como es el caso propuesto). Por lo tanto, el solucionador a usar para todas las simulaciones es el directo.

Por último, se utilizaron elementos de segundo orden para discretizar las ecuaciones de Maxwell. Estos son el mejor compromiso entre los elementos de primer y tercer orden en cuanto a precisión y requerimientos de memoria.

3.5 Condiciones de borde y periodicidad

En esta sección se explican las condiciones de borde que se tienen presentes. Tanto en las simulaciones 2D como 3D, se tienen condiciones de borde periódicas que se tratarán como condiciones de borde de Floquet, las cuales garantizan converger a la solución del campo electromagnético [53]. Con condiciones periódicas se hace referencia a que la estructura ilustrada en la Figura 3.1 es periódica y, por ende, también debe serlo la solución a las ecuaciones diferenciales. Esto es una ventaja porque reduce al mínimo la geometría a simular

y justifica la necesidad del modelado en 3D por la periodicidad en forma de red de las nanopartículas.

Por otra parte, se tienen condiciones de borde donde ingresan (parte superior de capa de vidrio) y salen (parte inferior de capa de grafito) las ondas electromagnéticas. Se desea que en estos bordes no se produzcan reflexiones de las ondas electromagnéticas que egresen e ingresen, respectivamente, truncándolas. Esto se puede realizar por Condiciones de Contorno de Dispersión o por PML (Capa Perfectamente Combinada) [51]. La primera consume menos recursos computacionales, pero es menos efectiva al momento de truncar las ondas electromagnéticas. Para las simulaciones propuestas, como se mencionó previamente, se utilizó PML.

3.6 COMSOL Multiphysics

El software que se utilizó para realizar las simulaciones es COMSOL Multiphysics. Este es un entorno de simulación pensado para resolver problemas físicos en un contexto tanto de ingeniería como de ciencia, desarrollado en 1986 en Estocolmo, Suecia. Más en detalle, es un software que permite analizar, resolver y simular elementos finitos para problemas que involucren una o múltiples físicas. Con múltiples físicas se hace referencia a la necesidad de simular en conjunto problemas de electricidad, mecánica, química, entre otros.

El flujo de trabajo que COMSOL recomienda comienza con las configuraciones iniciales. Primero está la dimensión del problema físico a analizar: 3D, 2D simétrico, 2D, 1D simétrico, 1D, 0D. Luego, se elige la física del problema a analizar seleccionando el paquete de COMSOL que se desea utilizar (se puede elegir también un paquete de matemática, donde se seleccionan las ecuaciones diferenciales que se quieren resolver junto a otras características).

Para el caso de la celda fotovoltaica de perovskita se utilizó el paquete de “Wave Optics: Electromagnetic Waves, Frequency Domain (ewfd)”. Por último, se debe elegir el tipo de estudio que se hará, el cual puede ser de modos, de barrido de longitud de onda, de autovalores, entre otros, escogiéndose el barrido de longitudes de onda.

Con estas configuraciones se puede realizar el modelado del problema físico. Este se aconseja realizarlo en el siguiente orden: definición de parámetros (como puede ser espesores, radios de esferas, etc.), definición de funciones (como puede ser el comportamiento de los índices de refracción), construcción de la geometría, selección de los materiales de las partes de la geometría, configuración del módulo físico a usar (en este caso fue la configuración del

“ewfd”), configuración del mallado y, por último, configuración del tipo de estudio que se realiza.

En lo que concierne a los requisitos de la computadora a utilizar, se recomienda contar con una CPU considerada buena para el momento en el que se lea esto y que tenga al menos 4 núcleos físicos, al menos 16GB de memoria RAM y una refrigeración lo suficientemente buena para que no se apague la PC. De estos, el requisito de la CPU es el más importante, dado que los tiempos de simulación dependen fuertemente de los dos factores mencionados por el uso intensivo de la CPU.

En cuanto a la memoria RAM, COMSOL muestra en tiempo real el uso de la misma y se recomienda que la computadora a emplear cuente con al menos 16GB para estas simulaciones porque el consumo del software alcanzó valores de hasta 6GB. Se debe aclarar que el consumo de memoria RAM depende de la cantidad de elementos utilizados y del tipo de geometría (2D o 3D) que se simule. Además, no se observó un uso intensivo de la GPU (las dos computadoras utilizadas contaban con placas de video diferentes, siendo estas una NVIDIA 1060 6GB y una NVIDIA 1050 4GB).

3.6.1 Configuración general

En esta sección se busca dar detalles que se consideran relevantes en la configuración de las simulaciones. En primer lugar, está el uso de materiales no disponibles en COMSOL. Esto es, algunos materiales, como la perovskita, no se encuentran en la base de datos de COMSOL, por lo que se definió una función que adquiriera los datos de los archivos correspondientes e incluso, en algunos casos, digitalizando los gráficos de los índices de refracción de los materiales disponibles en la bibliografía citada.

En segundo lugar, está la configuración de la entrada y salida de las ondas electromagnéticas. Esto se mencionó previamente, pero resulta importante aclararlo. Como las capas de PML truncan los valores del campo eléctrico entrante y saliente, no tienen ser por donde ingresen y egresen las ondas electromagnéticas. Por lo tanto, las ondas electromagnéticas deben ingresar por la superficie superior del vidrio y salir por la superficie inferior del grafito, según se ilustra en la Figura 3.6.

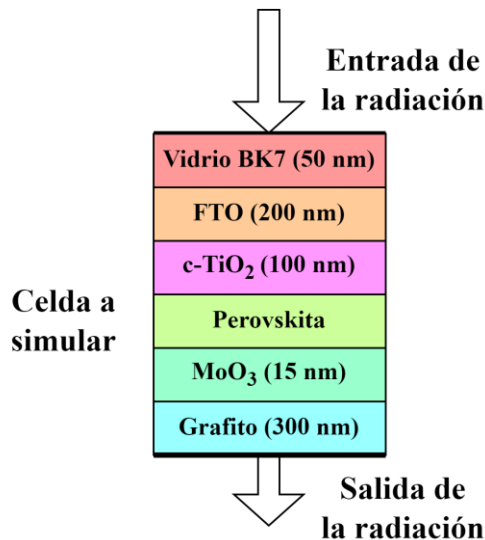


Figura 3.6: Ilustración de entrada y salida de ondas electromagnéticas en la simulación.

En tercer lugar, el tipo de onda electromagnética dentro de COMSOL debe ser de campo completo y no de dispersión. Esto es así porque el campo de dispersión sólo considera cómo se dispersa la radiación electromagnética, mientras que el campo completo suma el campo de dispersión y el campo de fondo (el original). Además, la entrada de las ondas tiene que ser periódica y no rectangular o numérica, para poder tratar la propagación de ondas libres en la celda y permitir el uso de órdenes de difracción de sistemas periódicos.

Por último, los resultados se extraen para procesarse en MATLAB. Esto quiere decir que primero se convierte en COMSOL los datos de campo eléctrico obtenidos en potencia al integrarlos en las diferentes capas y en MATLAB se calcula la absorción y J_{sc} . Este procesamiento puede realizarse en COMSOL, pero se lo llevó a cabo en MATLAB por ser más veloz.

3.6.2 Simulaciones y polarizaciones

La secuencia de pasos para cada simulación en 2D, luego de configurar el modelado, es:

1. Seleccionar el tipo de polarización p o s, y elegir una potencia incidente de 1 W para todas las longitudes de onda a simular.
2. En base al tipo de polarización y el valor de longitud de onda se calcula automáticamente, por medio de una función implementada, el ángulo de incidencia y la potencia incidente en la capa de vidrio (es decir, se consideran los efectos de la interfaz aire/vidrio).
3. Seleccionar el barrido de λ de 300 nm a 815 nm.

4. Configurar un barrido de parámetros de ser necesario, por ejemplo, de espesores, ángulos de incidencia, radios de esferas, etc.
5. Ejecutar la simulación.
6. El resultado de la simulación es la solución a las ecuaciones diferenciales de Maxwell en materia. Como lo que se busca es la absorbancia, es necesario integrar el campo eléctrico, con COMSOL, para obtener la potencia que se tiene en cada capa de la celda. Luego, como se seleccionó una potencia de 1 W incidente en la capa de aire/vidrio para todas las longitudes de onda, la potencia absorbida en cada capa es igual a la absorbancia de cada capa (es decir, se normaliza la entrada de radiación para simplificar cálculos). Entonces, la potencia para cada longitud de onda en la capa de perovskita es la absorbancia de la misma y, en consecuencia, de la celda.
7. Los datos de absorbancia se extraen de COMSOL en formato CSV.
8. Realizar la simulación con la polarización opuesta a la elegida y repetir los pasos anteriores.
9. Promediar, con MATLAB, las absorbancias de ambas simulaciones.
10. Calcular el valor de J_{sc} , entendido como fotocorriente máxima, integrando el espectro solar AM1.5D con la absorbancia promediada, a través de MATLAB.

Para las simulaciones en 3D, la única diferencia está en el paso 1, 8 y 9. Además de elegir la polarización, es necesario elegir si se simula de 300 nm a 400 nm o de 400 nm a 815 nm, con los tamaños de elementos mencionados en la sección “3.4 Mallado”. Luego, el paso 8 debe ser repetir los pasos tanto con la polarización opuesta como con el otro intervalo de longitudes de onda (con el tamaño de elemento correspondiente). Finalmente, el paso 9 primero requiere unir la absorbancia de 300 nm a 400 nm y 400 nm a 815 nm de cada polarización, y luego promediarlas.

3.6.3 Cálculo de la fotocorriente

Como fue mencionado en la anterior sección, calcular J_{sc} en el sentido estricto no es posible solamente con la absorbancia ya que la absorbancia muestra la cantidad de fotones que son convertidos en pares electrón-hueco, pero no contempla los efectos de recombinación que se dan antes de llegar a los contactos. Por consiguiente, la fotocorriente calculada con la absorbancia constituye un límite superior para J_{sc} que se denominará $J_{foto,MAX}$, y se aproxima como

$$J_{\text{foto,MAX}} = q \int_{300 \text{ nm}}^{815 \text{ nm}} \Phi_{\text{foto}}(\lambda) * A(\lambda) d\lambda \quad (3.3)$$

Para calcular esta integral se utilizó MATLAB. Se empleó el método de integración trapezoidal y el paso elegido de λ fue de 1 nm, el cual también es el paso elegido para las simulaciones para coincidir con la resolución de los datos del espectro solar disponibles.

4 Resultados

4.1 Comparación de celdas con contacto posterior de Grafito, Oro y Plata

Los resultados de realizar las simulaciones de celdas planas con contactos posteriores de plata, oro y grafito se ilustran en la Figura 4.1, donde se muestra con un gráfico de contorno, para cada contacto, el valor de $J_{foto,MAX}$ en función del espesor de la capa de perovskita y el ángulo de incidencia de la radiación solar.

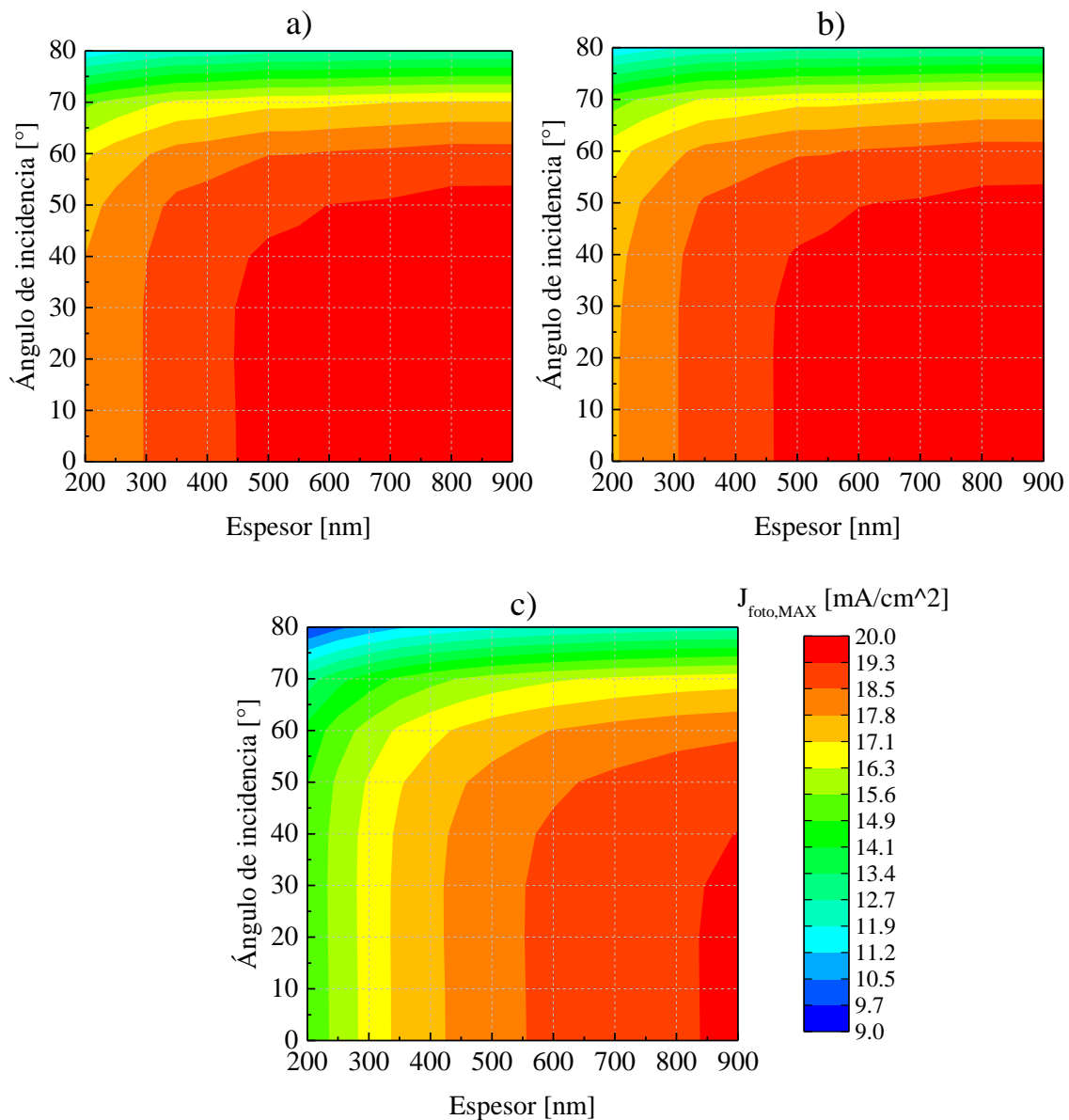


Figura 4.1: Valor de $J_{foto,MAX}$ de la celda plana de perovskita con contacto de a) Plata, b) Oro y c) Grafito, para diferentes espesores de perovskita y ángulos de incidencia.

De estos gráficos se observa que la fotocorriente obtenida por las celdas con contacto posterior de metal es mayor que la generada al utilizar un contacto posterior de grafito (aunque el intervalo máximo está entre 19.3 mA/cm² y 20 mA/cm², en la tabla de datos se observa que incluso en este intervalo es mayor la fotocorriente al utilizar contactos metálicos). En el caso de los contactos metálicos, se logra obtener una fotocorriente de 19.2 mA/cm² con un espesor de perovskita igual a 450 nm, mientras que la celda con contacto posterior de grafito necesita un espesor de perovskita mayor a 800 nm para lograr una fotocorriente igual.

Además, se ve que la diferencia de fotocorriente no es constante tanto en términos del espesor de perovskita como en términos del ángulo de incidencia. Para visualizar esto mejor, la Figura 4.2 gráfica la pérdida porcentual de $J_{foto,MAX}$ por utilizar la celda con contacto de grafito en lugar de la celda con contacto metálico. La pérdida se calcula como

$$P\acute{e}rdida = \frac{J_{foto,MAX,metal} - J_{foto,MAX,grafito}}{J_{foto,MAX,metal}} \quad (4.1)$$

Se nota una pérdida de hasta 17% de la fotocorriente en la celda con contacto de plata con respecto al de grafito y una pérdida de hasta 16% en la celda con contacto de oro con respecto al de grafito para un espesor igual a 200 nm, una pérdida de hasta 8% con contacto de plata y con contacto de oro para un espesor igual a 400 nm y una pérdida de hasta 4% con contacto de plata y con contacto de oro para un espesor igual a 700 nm.

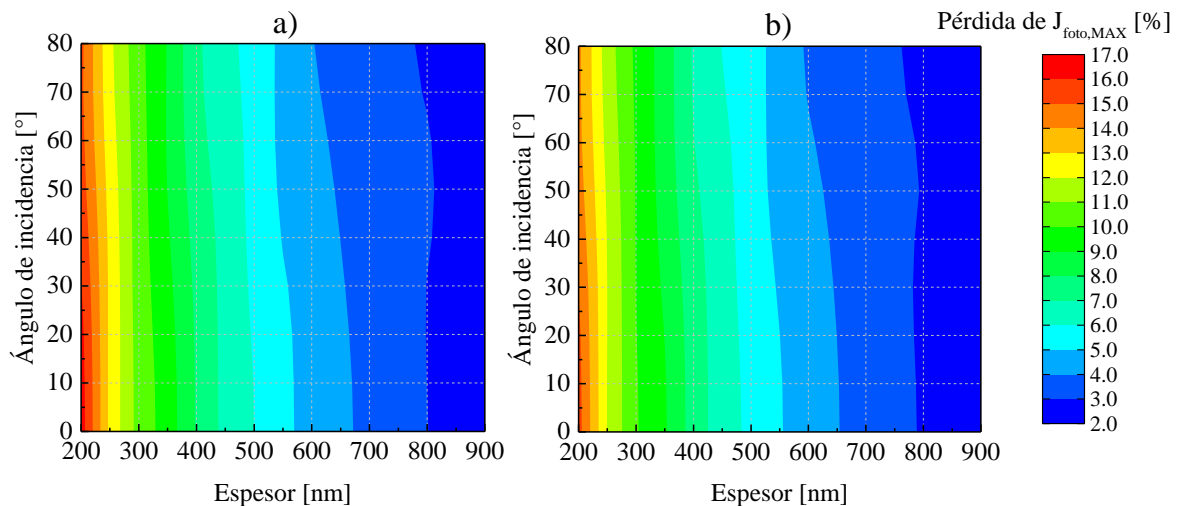


Figura 4.2: Pérdida porcentual de $J_{foto,MAX}$ al utilizar contacto posterior de grafito, medida con respecto a la celda con contacto metálico, al utilizar a) un contacto posterior de Plata y b) un contacto posterior de Oro.

También se da que la diferencia porcentual de fotocorrientes disminuye a medida aumenta el espesor de la perovskita, lo cual indica que el incremento del espesor de la perovskita disminuye la pérdida de fotocorriente por mala reflexión en el contacto de grafito, logrando

una diferencia inferior al 3% a partir de un espesor de perovskita aproximadamente igual a 800 nm. Se debe recordar que la reducción de fotocorriente por utilizar un contacto de grafito se mitiga al incrementar el espesor de la perovskita porque la componente imaginaria del índice de refracción de la perovskita [28] disminuye al aproximarse a la longitud de onda del gap igual a 800 nm, según se explicó en la sección “3.1 Modelado geométrico y de materiales”.

A la Figura 4.2 se la puede expresar también en términos de la mejora de fotocorriente, calculada como

$$Mejora = \frac{J_{foto,MAX,metal} - J_{foto,MAX,grafito}}{J_{foto,MAX,grafito}} \quad (4.2)$$

y graficada en la Figura 4.3. La interpretación que se le puede dar a este gráfico es el incremento porcentual de la fotocorriente que se quiere tener, para cada espesor y ángulo de incidencia analizado, con las estrategias implementadas. Esto es así porque las estrategias deben generar, en el mejor de los casos, la misma fotocorriente que se genera al utilizar la celda con contacto posterior reflejante. Aun así, en el caso ideal, se busca lograr la fotocorriente máxima que puede entregar la celda diseñada, la cual se da, en el caso sin recombinación, cuando el espesor de la perovskita es infinito.

En cuanto a los resultados de la Figura 4.3, se observa un incremento aproximado de hasta 20% de la fotocorriente en el caso de la plata y de hasta 18.5% en el caso del oro para un espesor de 200 nm, de hasta 9% de la fotocorriente en el caso de la plata y del oro para un espesor de 400 nm y de hasta 4% de la fotocorriente en el caso de la plata y del oro para un espesor de 700 nm.

En lo que respecta al ángulo de incidencia de la radiación, como puede apreciarse en la Figura 4.1, hasta un ángulo de incidencia aproximadamente igual a 40° el valor de $J_{foto,MAX}$ es aproximadamente constante. Esto es una propiedad importante, pues implica que el desempeño de la celda se mantiene ante distintas condiciones de ángulo de iluminación. Este desempeño uniforme para un amplio conjunto de ángulos de incidencia se observará también al simular la estrategia de nanopartículas de Ag@TiO₂. Para ángulos mayores a 40° la fotocorriente disminuye apreciablemente, reduciéndose su valor aproximadamente en 2 mA/cm² para un ángulo de incidencia de 60° y en varios mA/cm² para ángulos mayores a 60°.

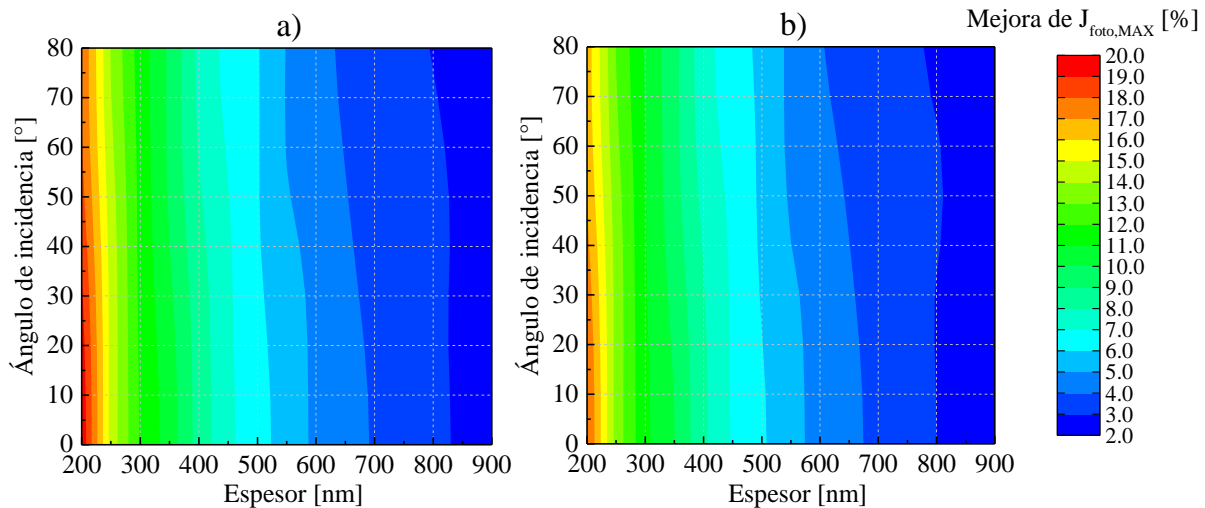


Figura 4.3: Mejora de porcentual de $J_{foto,MAX}$, medida con respecto a la celda de grafito, al utilizar a) un contacto posterior de Plata y b) un contacto posterior de Oro.

Resulta útil para el análisis del ángulo de incidencia las Figura 4.2 y Figura 4.3, en las cuales un incremento del ángulo reduce el efecto del contacto de grafito pues tanto la pérdida como el incremento porcentual de la fotocorriente disminuye. Esto se debe a que aumentar el ángulo de incidencia aumenta la reflexión en las capas frontales, pero aumenta también el camino óptico de la radiación en la perovskita. A pesar de este efecto, no se desea incrementar el ángulo de incidencia para compensar las pérdidas por el contacto de grafito, dado que se presenta una disminución de la fotocorriente entregada para ángulos mayores a 40° .

De los espesores simulados, resulta de interés ver en mayor detalle la fotocorriente de los valores iguales a 200 nm, 400 nm y 700 nm, porque son técnicamente más relevantes y son los que se simularon en la estrategia de nanopartículas con caparazón. En la Figura 4.4 se presentan los valores de $J_{foto,MAX}$ para los contactos de plata, oro y grafito con estos espesores. Para los contactos metálicos se logran valores de hasta 18 mA/cm^2 para un espesor de 200 nm, 19 mA/cm^2 para un espesor de 400 nm y 19.7 mA/cm^2 para un espesor de 700 nm, mientras que para el contacto de grafito se logran valores de 15 mA/cm^2 para un espesor de 200 nm, 17.5 mA/cm^2 para un espesor de 400 nm y 19 mA/cm^2 para un espesor de 700 nm.

Para demostrar las diferencias espectrales que resultan de utilizar un contacto de grafito o uno metálico se graficaron, en la Figura 4.5, las curvas de absorbancia de las distintas capas de la celda al utilizar un contacto de grafito y plata para un espesor de perovskita de 200 nm, 400 nm y 700 nm, y para un ángulo de incidencia igual a 0° . Se visualiza en el intervalo de longitudes de onda de 300 nm a 350 nm que predominan las pérdidas por la parte delantera de la celda y, por ende, es poco relevante el tipo de contacto posterior y el espesor de perovskita

simulados. Por otro lado, la absorbancia está fuertemente influenciada, en el intervalo de 550 nm a 800 nm, por el contacto posterior, el espesor de la perovskita y el índice de refracción de la perovskita.

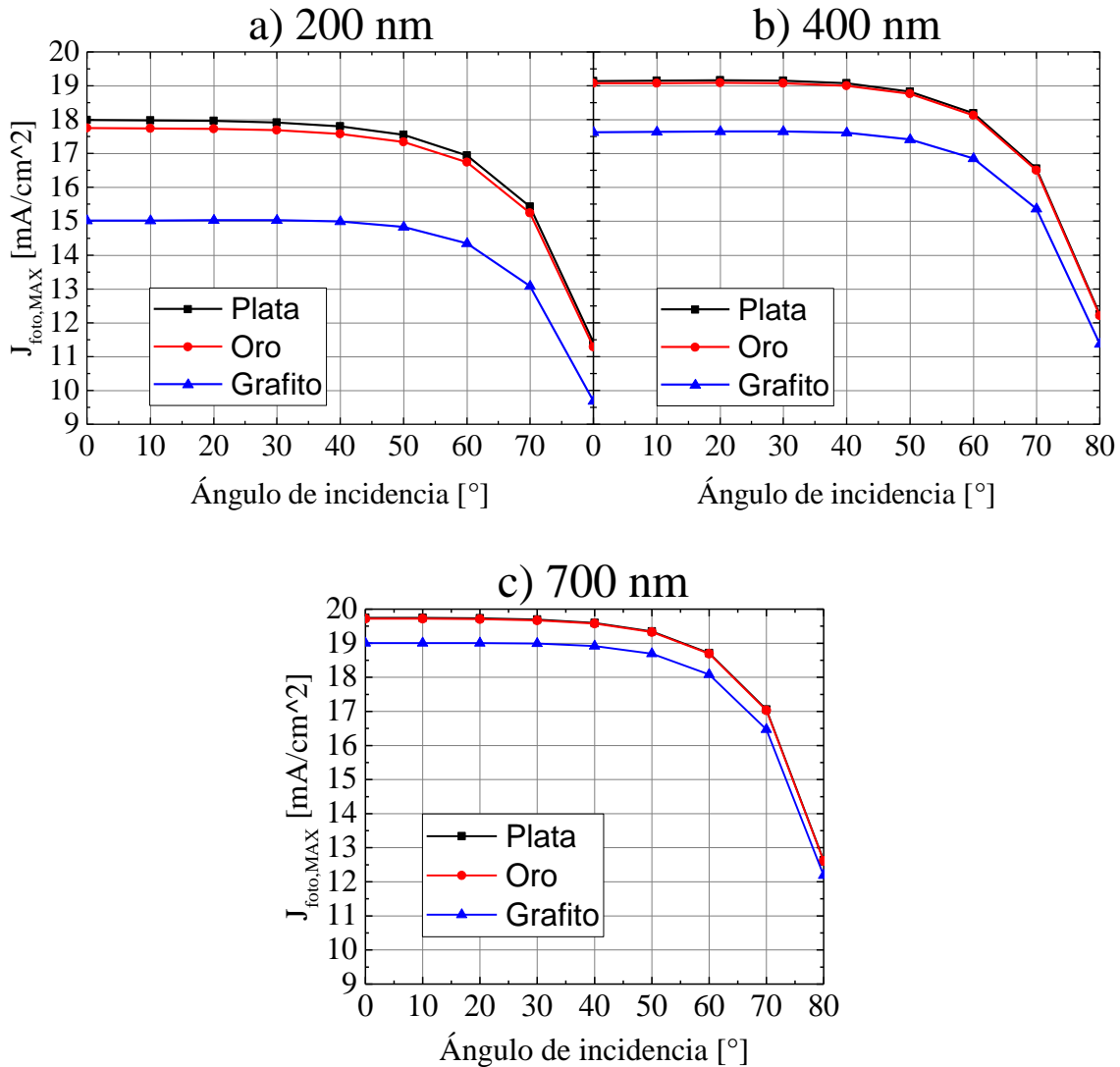


Figura 4.4: Valor de $J_{\text{foto,MAX}}$ de la celda plana de perovskita con contacto de Plata, Oro y Grafito, para un espesor de perovskita de a) 200 nm, b) 400 nm y c) 700 nm, y para distintos valores de ángulo de incidencia.

En este último intervalo, se debe recordar que la absorbancia comienza a aproximarse a cero debido a la disminución de la componente imaginaria del índice de refracción de la perovskita al aproximarse al gap de la perovskita en 800 nm, a partir del cual debería valer cero. La causa por la que absorbe incluso después de los 800 nm (se observa un pequeño “codo” en la curva de la absorbancia) es que se utilizaron datos de índices de refracción de materiales reales, los cuales tienen impurezas. Las impurezas introducen estados permitidos dentro de la banda prohibida de la perovskita, los cuales permiten que la perovskita siga absorbiendo radiación. Entre menor es esta absorción por debajo del gap, menor es la cantidad de impurezas presente.

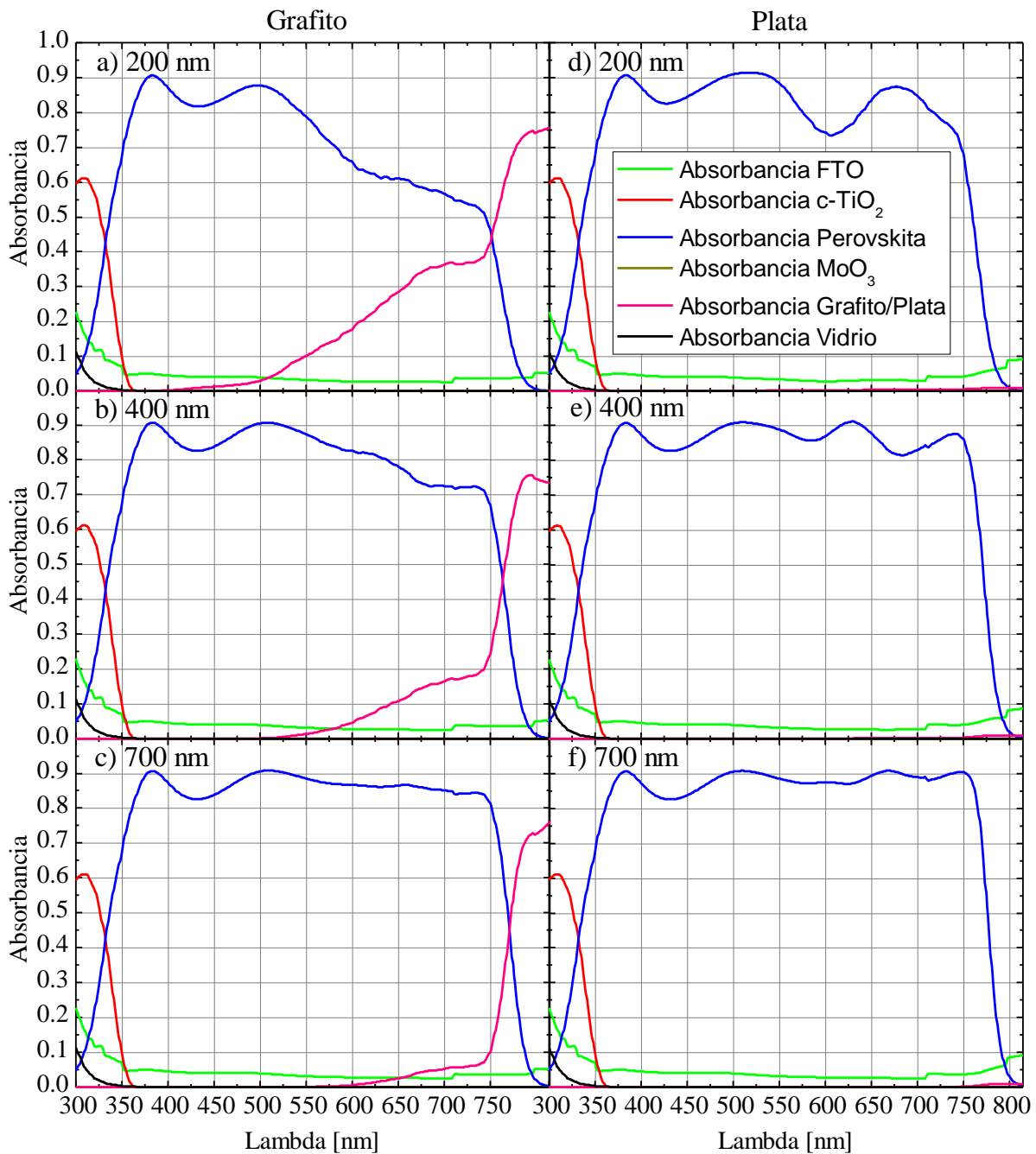


Figura 4.5: Curvas de absorbancia, con $\lambda_g=800$ nm, cuando se utiliza un contacto posterior de Grafito para un espesor de perovskita de a) 200 nm, b) 400 nm y c) 700 nm y un contacto posterior de Plata para un espesor de perovskita de d) 200 nm, e) 400 nm y f) 700 nm, con un ángulo de incidencia igual a 0° .

Respecto al efecto de incrementar el espesor de la perovskita, se evidencia que tanto en la celda con contacto de grafito como en la celda con contacto de plata aumenta la absorbancia en la perovskita de 550 nm a 800 nm. En el caso del grafito, por ser un material no adecuado para reflejar la radiación, esto se hace más evidente por lograr un aumento de la absorbancia en la perovskita de hasta $A=0.85$. Este resultado es el esperado, puesto que incrementar el espesor de perovskita compensa el tipo de contacto posterior utilizado.

Nótese también, de la Figura 4.5, las absorbancias de las capas frontales y su independencia del espesor de la perovskita y del contacto posterior. Las pérdidas frontales de 300 nm a 350 nm están fuertemente dominadas por la capa de c-TiO₂, seguida de la capa de FTO y de vidrio. Sin embargo, a lo largo de todas las longitudes de onda la capa de FTO absorbe en cierta medida la radiación y por ende también tiene una influencia en la zona dominada por la parte posterior de la celda.

A continuación, se analiza el grado de exactitud de los cálculos realizados. Las incertezas por utilizar el modelo simplificado de la celda (es decir, por simular sin aire y con una capa de vidrio de 50 nm) desarrollado en la sección “3.1 Modelado geométrico y de materiales” se dan en la Tabla 4.1 para las simulaciones en 2D, es decir, las simulaciones de las celdas planas realizadas en esta sección. Por lo tanto, se asume que de 0° a 60° la incerteza solamente por utilizar la aproximación a la celda diseñada es 0.1 mA/cm² y que de 60° a 80° la incerteza es 0.2 mA/cm². Para las simulaciones en 3D la incerteza por no utilizar vidrio se da en la Tabla 4.2.

Por otro lado, la cota máxima de incerteza por utilizar el método de integración trapezoidal no puede ser calculada con certeza. Esto se debe a que los datos del espectro AM1.5D utilizados no cuentan con su incerteza y al hecho de que no se puede ajustar una función al espectro solar para la estimación de sus derivadas, puesto que son necesarias para definir una cota máxima por la integración trapezoidal.

Espesor [nm]	0°	60°	80°	Ángulo de inc. [°]
200	0.0 mA/cm ²	0.1 mA/cm ²	0.2 mA/cm ²	
600	0.0 mA/cm ²	0.1 mA/cm ²	0.2 mA/cm ²	

Tabla 4.1: Incerteza de $J_{\text{foto,MAX}}$ en mA/cm² por no simular la capa de vidrio, según el espesor de la perovskita y el ángulo de incidencia de la radiación electromagnética, para las simulaciones en 2D.

Espesor [nm]	0°	60°	80°	Ángulo de inc. [°]
200	0.1 mA/cm ²	0.1 mA/cm ²	0.2 mA/cm ²	
600	0.1 mA/cm ²	0.1 mA/cm ²	0.2 mA/cm ²	

Tabla 4.2: Incerteza de $J_{\text{foto,MAX}}$ en mA/cm² por no simular la capa de vidrio y modificar el tamaño de los elementos, según el espesor de la perovskita y el ángulo de incidencia de la radiación electromagnética, para las simulaciones en 3D.

Por último, los valores máximos de fotocorriente que pueden obtenerse con la celda diseñada, en caso de contar con una capa infinita de perovskita y no contemplar la recombinación, se muestran en la Tabla 4.3. Si se calcula el porcentaje de mejora para la celda con contacto de

grafito con un ángulo de incidencia igual a 0° , este devuelve los valores: 46% para el espesor de 200 nm, 25% para el espesor de 400 nm y 15% para el espesor de 700 nm. En otras palabras, estos valores son las máximas mejoras porcentuales posibles para los espesores de perovskita estudiados.

Ángulo de inc. [$^\circ$]	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
$J_{foto,MAX}$ [mA/cm 2]	21.9	21.9	21.9	21.9	21.8	21.8	21.6	21.3	20.5

Tabla 4.3: Valores máximos de $J_{foto,MAX}$ que se pueden obtener con la celda elegida para distintos ángulos de incidencia de la radiación electromagnética.

Vale aclarar que idealmente se desea tener estos valores máximos, pero solo es posible lograrlo con estrategias capaces de atrapar completamente las ondas electromagnéticas en la perovskita. Esto significa que una superficie posterior perfecta, es decir, aquella que refleje toda la radiación incidente, no puede lograr estos valores de fotocorriente porque no atrapa toda la radiación dentro de la perovskita, pero sí incrementa el camino óptico que recorre dentro de esta capa (por ejemplo, en el caso de un ángulo de incidencia igual a 0° duplicaría el camino óptico que recorre la radiación, siendo el camino óptico el espesor de la capa).

Esto se lo puede afirmar observando las fotocorrientes de la celda con contacto posterior de plata en la Figura 4.1 y sus curvas de absorbancia en la Figura 4.5, donde la fotocorriente generada en la celda con contacto de plata no alcanza los valores máximos de fotocorriente incluso cuando la capa de plata no absorbe apreciablemente la radiación (lo que significa que reflejó la mayor parte de la radiación incidente).

Retornando a los resultados de las celdas planas, las pérdidas de fotocorriente de hasta 20% por utilizar un contacto posterior de grafito evidencian la necesidad de implementar estrategias de captura de radiación. En las siguientes secciones se presentan los resultados de utilizar diferentes diseños con nanopartículas esféricas.

4.2 Implementación de estrategias con nanopartículas esféricas de un solo material

En la Figura 4.6 se grafica el valor de $J_{foto,MAX}$ al aplicar las estrategias de esferas simples de reflexión, para distintos espesores de perovskita, una periodicidad de 200 nm y un ángulo de incidencia igual a 0° . En primer lugar, para la estrategia de reflexión con partículas de aluminio, cuando se encuentran en la posición sumergida de la Figura 4.6 a, se observa un incremento de

la fotocorriente al incrementar el radio de la nanopartícula. Por ejemplo, para el caso de una celda con un espesor de perovskita de 400 nm se logra un incremento aproximado de 0.5 mA/cm² para una esfera simple de 75 nm, lo cual es un incremento porcentual aproximadamente igual a 2.8%. También, para una celda de 200 nm el incremento es de aproximadamente 0.5 mA/cm² para una esfera simple del mismo tamaño, lo cual es un incremento porcentual aproximadamente igual a 3.3%.

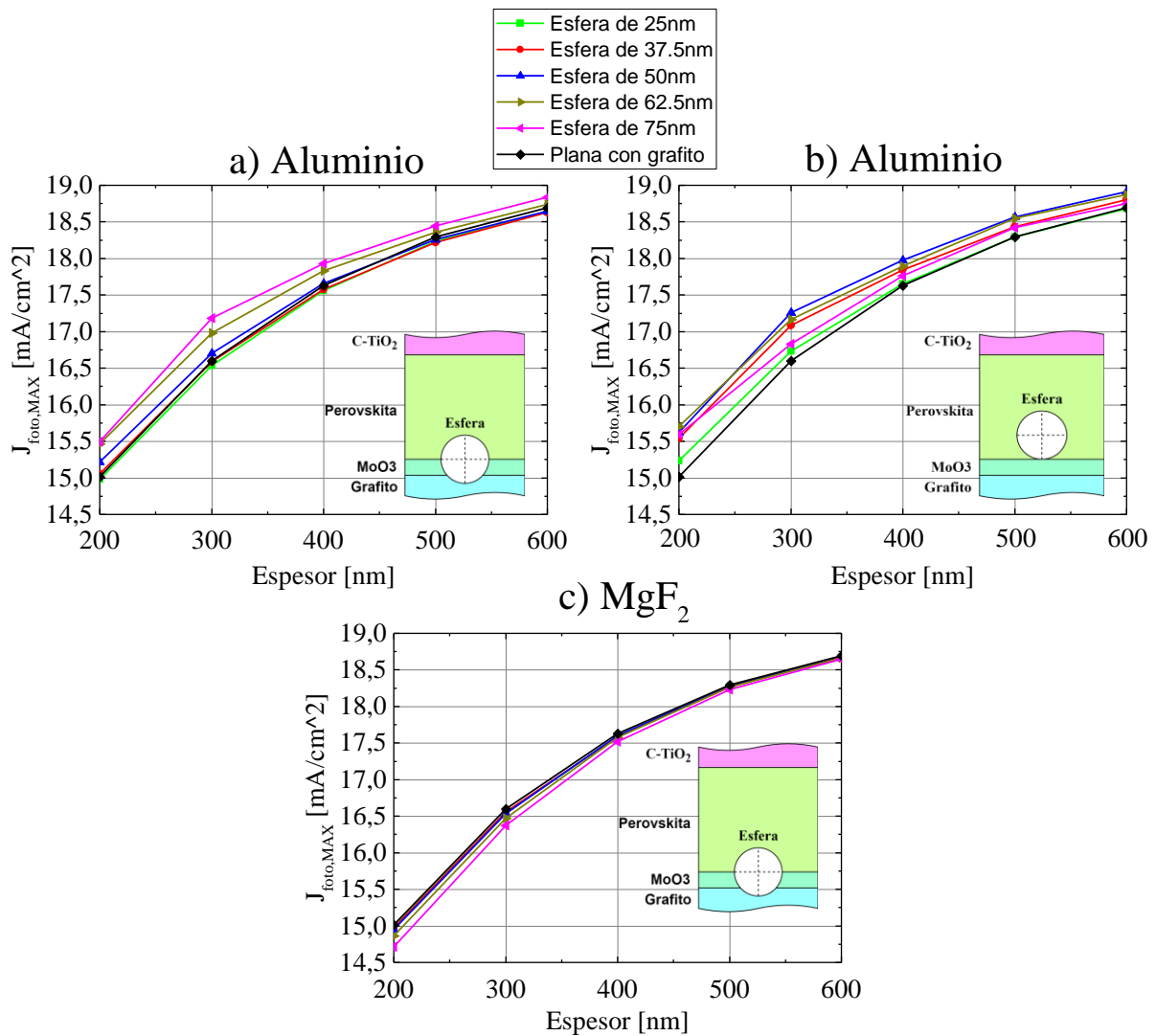


Figura 4.6: Valores de $J_{\text{foto,MAX}}$ al utilizar nanopartículas para reflexión de Aluminio, siendo las figuras a) y b), y de MgF_2 , siendo la figura c), de diferentes radios en diferentes posiciones y espesores de perovskita, para un ángulo de incidencia igual a 0° y una periodicidad de 200 nm.

Resultados en parte opuestos se logran con la estrategia con nanopartículas de aluminio en la superficie posterior de la perovskita, vista en la Figura 4.6 b. En esta posición, el máximo incremento de la fotocorriente se da para nanopartículas con radio igual a 50 nm, y es mínimo el incremento al utilizar nanopartículas de 25 nm o 75 nm. Específicamente, para nanopartículas de radio igual a 50 nm, si el espesor es 400 nm, el incremento de la fotocorriente

es aproximadamente igual al de la esfera sumergida (2.8%), mientras que para un espesor de 200 nm el incremento es 0.8 mA/cm^2 , lo cual es un incremento porcentual aproximadamente igual a 5.3%. Como esta posición da un aumento ligeramente mayor que con la nanopartícula sumergida, para espesores menores a 400 nm, se escoge esta última para la estrategia de nanopartículas simples de reflexión.

Por otra parte, para la estrategia de reflexión con esfera sumergida, Figura 4.6 c, se observa que utilizar un material no metálico, como lo es el MgF_2 , resulta en una disminución de la fotocorriente y, por ende, demuestra la necesidad de partículas metálicas para este tipo de estrategia.

Finalmente, la estrategia de dispersión con nanopartículas de MgF_2 , graficada en la Figura 4.7, genera un menor incremento que la estrategia de reflexión. Para un espesor de perovskita igual a 400 nm, el aumento de fotocorriente es menor a 0.3 mA/cm^2 , lo cual es un incremento porcentual menor a 2%. Por lo tanto, la estrategia de reflexión logra mayores valores de fotocorriente que la estrategia de dispersión, y es la que debe ser seleccionada entre ambas.

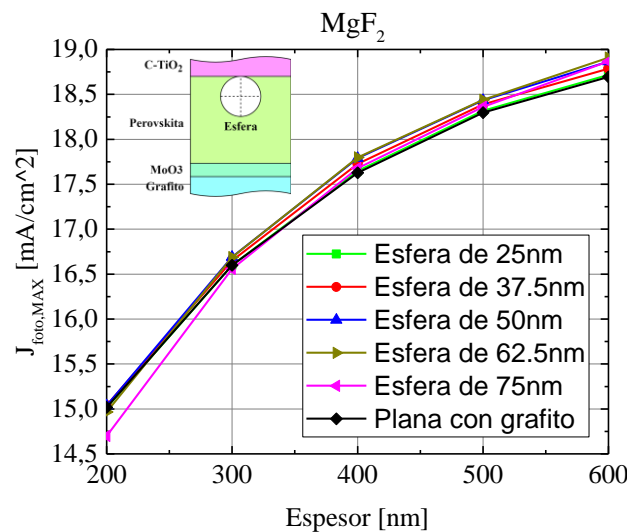


Figura 4.7: Valores de $J_{\text{foto,MAX}}$ al utilizar nanopartículas de MgF_2 para dispersar radiación, con diferentes radios y espesores de perovskita, para un ángulo de incidencia igual a 0° y una periodicidad de 200 nm.

Para comprender porque la estrategia de reflexión proporciona una mayor fotocorriente que la estrategia de dispersión, es útil realizar un análisis del campo eléctrico de la radiación. En la Figura 4.8 se muestra el módulo del campo eléctrico, suponiendo un espesor de 400 nm, una longitud de onda igual a 700 nm, radio de nanopartículas igual a 75 nm, una periodicidad igual a 200 nm y un ángulo de incidencia igual a 0° . En la Figura 4.8 a se da el módulo del campo eléctrico de la celda plana como referencia.

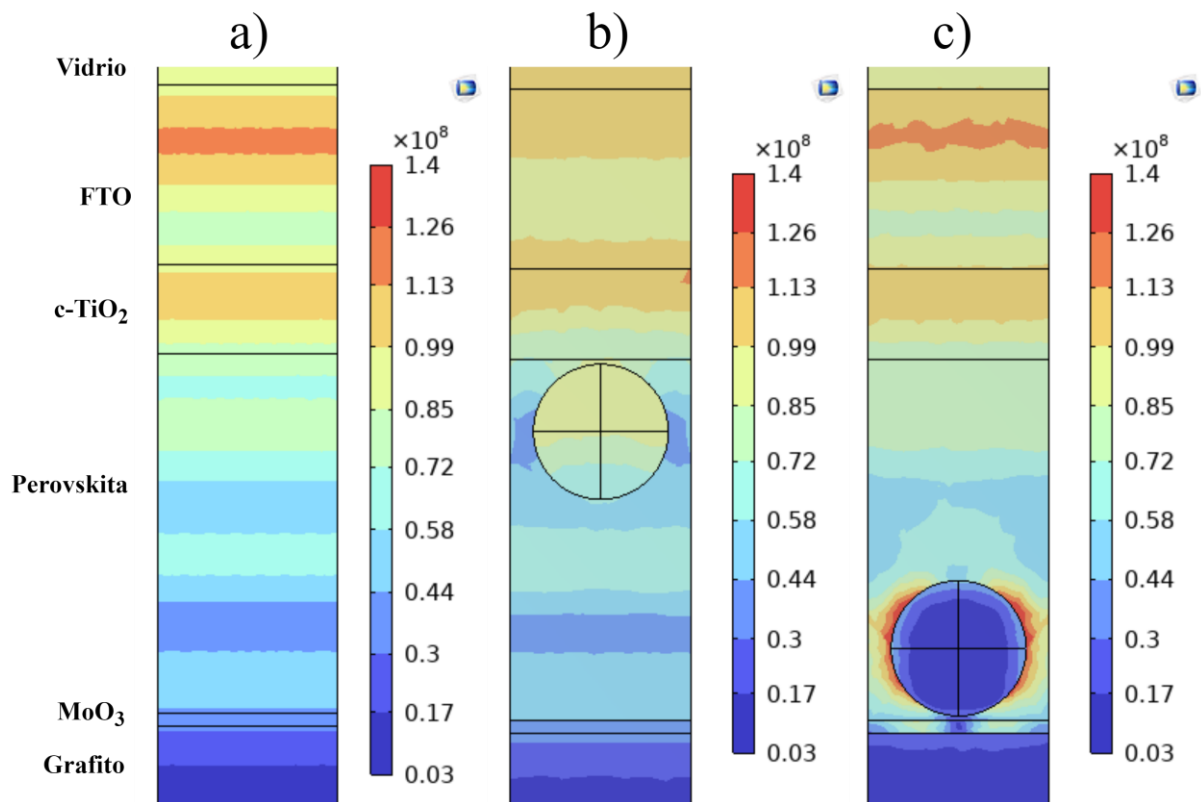


Figura 4.8: Gráfica, en vista lateral del cuerpo en 3D, del campo eléctrico de la a) Celda plana, b) Estrategia de dispersión con nanopartículas de MgF_2 y c) Estrategia de reflexión con nanopartículas de aluminio, para un espesor de perovskita igual a 400 nm, una longitud de onda igual a 700 nm, radio de nanopartículas igual a 75 nm, periodicidad igual a 200 nm y un ángulo de incidencia igual a 0° , donde la barra de colores indica el módulo del campo eléctrico en V/m.

Se observa para la estrategia de dispersión, Figura 4.8 b, que la intensidad de campo es mayor en el interior que en el exterior de la partícula. Esto quiere decir que una parte de las ondas electromagnéticas quedan “atrapadas” en la nanopartícula. Entonces, la dispersión de las nanopartículas (que se observa como las franjas de color que aumentaron su tamaño) que debería incrementar la fotocorriente, se ve contrarrestada por esta “trampa” de radiación.

Por otro lado, la estrategia de reflexión, Figura 4.8 c, refleja la radiación incidente (observado por el color rojo alrededor de la esfera) y no actúa como una trampa para la radiación incidente. Esto explica porque la estrategia de dispersión presenta un peor rendimiento que la de reflexión.

En resumen, la máxima mejora de fotocorriente se logra con la estrategia de reflexión con nanopartículas esféricas de aluminio en la superficie posterior de la perovskita. Sin embargo, esta mejora es igual a 5.3% para un espesor de perovskita igual a 200 nm e igual a 2.8% para un espesor de 400 nm, teniendo en cuenta que los métodos de disposición tradicionales permiten alcanzar espesores de 400 nm. Por esto es necesario estudiar la estrategia de

nanopartículas con caparazón y, para ello, primero es necesario encontrar el espesor de corteza óptimo.

4.3 Implementación de nanopartículas con núcleo y corteza

En esta sección se plasman los resultados, en la Figura 4.9, de analizar la relación entre el radio externo y el radio del núcleo para las partículas de Au@Ag y Ag@TiO₂, para una celda de perovskita de 200 nm, con una periodicidad de 200 nm y con un ángulo de incidencia igual a 0°.

Sobre los gráficos de contorno se trazaron rectas para las cuales el valor del espesor es el indicado. Esto es, se parte de la recta donde la corteza vale 0 nm y se traza la próxima cada 5 nm en la dirección indicada por la flecha. Además, se debe aclarar que para radios de núcleo mayores o iguales a los de la corteza (espesor de corteza negativo o nulo), se asume que no existe corteza sino solamente el núcleo.

Respecto a las fotocorrientes, para las nanopartículas de Au@Ag a medida que aumenta el radio externo y menor es el valor del radio del núcleo (es decir, se acerca a ser una nanopartícula simple de plata), mayor es el valor obtenido. Lo opuesto sucede para el caso de las nanopartículas de Ag@TiO₂, donde a medida que disminuye la corteza y aumenta el radio del núcleo (también tiende a ser una nanopartícula de plata) aumenta la fotocorriente. Esto significa que a medida que la corteza se vuelve más gruesa, el comportamiento de la nanopartícula se asemeja al de una nanopartícula del material del caparazón, mientras que al disminuir el espesor de la corteza la nanopartícula se comporta de forma similar a una nanopartícula del material del núcleo. Esto se hace evidente en el caso de las nanopartículas de Ag@TiO₂, donde disminuir la corteza aproxima el comportamiento al de la nanopartícula de plata, y aumentar la corteza lo acerca al comportamiento de una nanopartícula de TiO₂ (la cual reduce la $J_{foto,MAX}$ cuando se utiliza una estrategia de reflexión).

Por esto, de querer usar las nanopartículas de Au@Ag se recomienda aumentar el espesor de la corteza lo más posible y en el caso de las nanopartículas de Ag@TiO₂ se recomienda disminuir el espesor de la corteza lo más posible (para un espesor de perovskita de 200 nm y una periodicidad de 200 nm).

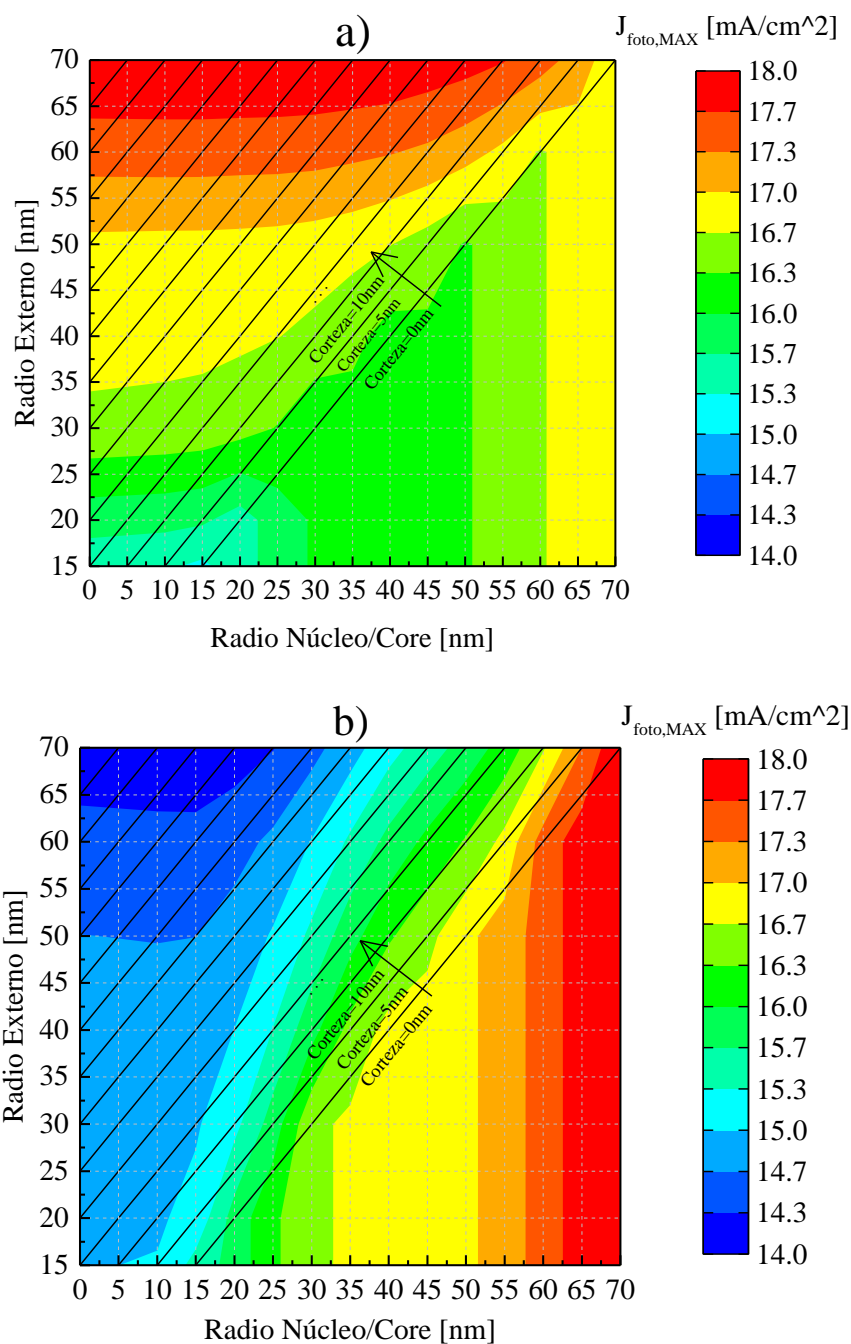


Figura 4.9: Valores de $J_{\text{foto,MAX}}$ al utilizar nanopartículas tipo núcleo-caparazón de a) Au@Ag y b) Ag@TiO_2 con diferentes radios de corteza y caparazón, para un espesor de perovskita de 200 nm, un ángulo de incidencia igual a 0° y una periodicidad igual a 200 nm.

Recordando la sección “3.2 Desarrollo y análisis de las estrategias con nanopartículas esféricas a utilizar”, el uso de nanopartículas de Ag@TiO_2 tiene la ventaja de que el óxido protege al metal de los solventes utilizados en la fabricación de las celdas de perovskita. Considerando esto, junto al hecho de que se puede obtener resultados similares e incluso mejores que los obtenidos con las nanopartículas de Au@Ag , se decidió profundizar el análisis con partículas de Ag@TiO_2 .

Esta profundización consiste en un análisis de periodicidad y de radio externo con un espesor de corteza de 5 nm para todos los radios a simular. No se eligió un menor espesor por motivos de fabricación [49], [50], y por motivos de simulación, pues elegir un menor espesor obliga a disminuir el tamaño de los elementos, aumentar la cantidad de elementos y en consecuencia incrementar el tiempo y requisitos de cómputo.

Antes de este análisis, es útil observar el comportamiento de las ondas electromagnéticas y la implicancia del efecto plasmónico en este tipo de estrategia. Con este fin, se presenta en la Figura 4.10 el campo eléctrico de la radiación incidente cuando se supone un espesor de 400 nm, una longitud de onda igual a 700 nm, radio de nanopartículas igual a 50 nm, una periodicidad igual a 200 nm y un ángulo de incidencia igual a 0°.

Se observa en la Figura 4.10 que se dispersa la radiación hacia los costados y levemente el frente de la nanopartícula. Como se trató en la sección “2.5 Efecto plasmónico”, lo que se produce es una oscilación de los electrones en la superficie entre el metal y el dieléctrico que lo rodea. Por esto la intensidad del campo es mayor en esta zona, y se dispersa hacia los costados donde es absorbida por la perovskita.

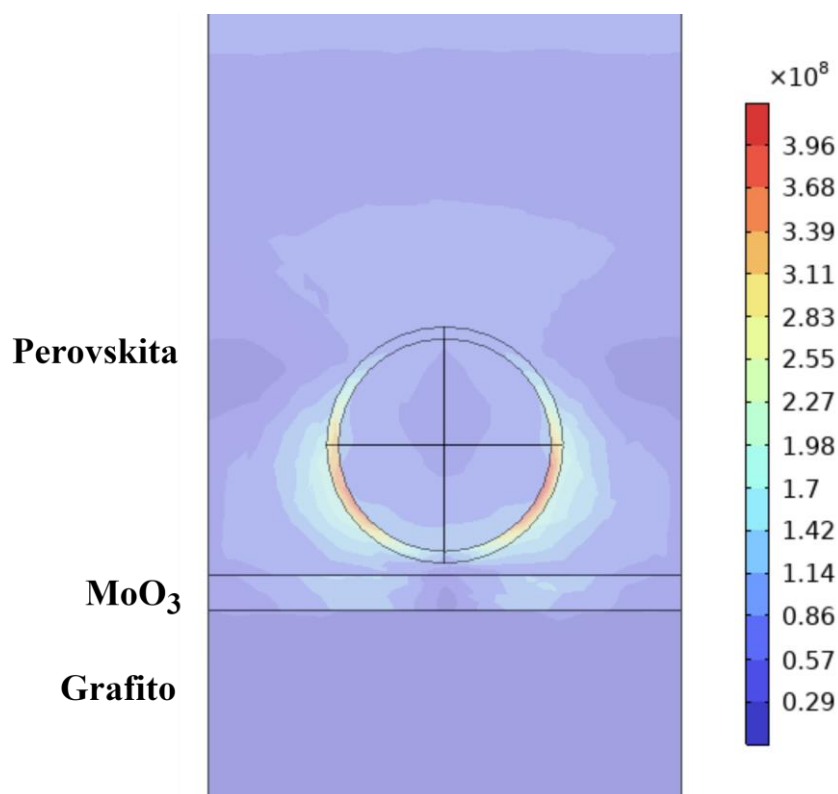


Figura 4.10: Gráfica, en vista lateral del cuerpo en 3D, del campo eléctrico de la estrategia de nanopartículas con caparazón de Ag@TiO₂, para un espesor de perovskita igual a 400 nm, una longitud de onda igual a 700 nm, radio externo igual a 50 nm, periodicidad igual a 200 nm y un ángulo de incidencia igual a 0°, donde la barra de colores indica la magnitud del campo eléctrico en V/m.

4.4 Análisis de periodicidad y radio de las nanopartículas de Ag@TiO₂

Los resultados de los análisis de periodicidad y radio de las nanopartículas se presentan en la Figura 4.11 para los espesores de 200 nm, 400 nm y 700 nm, con un ángulo de incidencia igual a 0°, aclarando que el radio es el externo, es decir, el radio exterior de la nanopartícula compuesta por plata y TiO₂. La selección del intervalo de periodicidad es menor a 300 nm para no superar la mínima longitud de onda de la radiación electromagnética solar a usar y el mínimo de periodicidad de 100 nm se decidió en base a valores utilizados en estudios donde se fabricaron nanopartículas de tipo núcleo-caparazón para celdas solares [49], [50], [54], [55], [56]. Los resultados de estas simulaciones para los ángulos de incidencia iguales a 40°, 60° y 80°, se los puede encontrar en el anexo “7.1 Nanopartículas de Ag@TiO₂ ante diferentes ángulos de incidencia de la radiación electromagnética”.

Los valores máximos de $J_{foto,MAX}$ apreciables en cada uno de los gráficos de la Figura 4.11 y, por ende, las zonas donde se pierde la menor cantidad de fotocorriente por utilizar un contacto posterior de carbono, se dan en diferentes intervalos de radio y periodicidad para los tres espesores. Para un espesor de perovskita igual a 200 nm, el óptimo se encuentra aproximadamente para radios entre 60 nm y 70 nm con periodicidades de 150 nm a 225 nm (zona naranja y roja). Para un espesor igual a 400 nm el óptimo se encuentra aproximadamente para radios entre 40 nm y 55 nm para periodicidades de 100 nm a 200 nm (zona verde oscuro). Para un espesor igual a 700 nm el óptimo se encuentra para radios de 40 nm a 60 nm con periodicidades de 100 nm a 200 nm (zona roja).

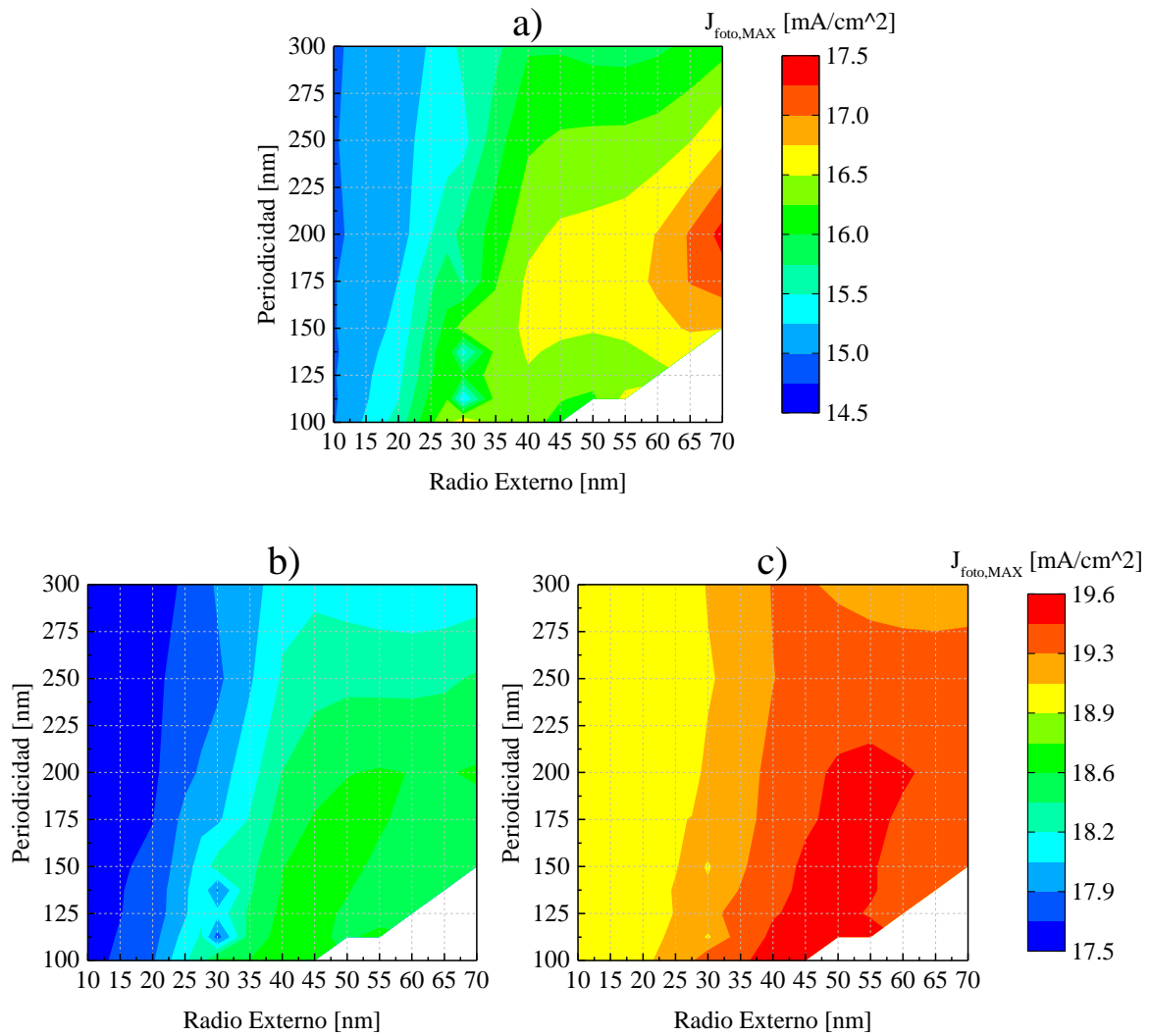


Figura 4.11: Valores de $J_{foto,MAX}$ al utilizar nanopartículas de $Ag@TiO_2$ con distintas periodicidades y radios de caparazón, para espesores de perovskita de a) 200 nm, b) 400 nm y c) 700 nm, con un ángulo de incidencia igual a 0° , donde la gráfica b) y c) comparten la misma escala.

Estos resultados no permiten comparar claramente cuáles son las zonas de mayor incremento de $J_{foto,MAX}$ con respecto a las celdas planas con contacto de grafito. Por lo tanto, se realizaron los gráficos de la mejora porcentual de $J_{foto,MAX}$ con respecto al valor de $J_{foto,MAX}$ para la celda plana con contacto posterior de grafito, donde la mejora porcentual se calcula como

$$Mejora = \frac{J_{foto,MAX,nanopartícula} - J_{foto,MAX,plana}}{J_{foto,MAX,plana}} \quad (4.3)$$

Para un ángulo de incidencia igual a 0° , los gráficos se ilustran en la Figura 4.12.

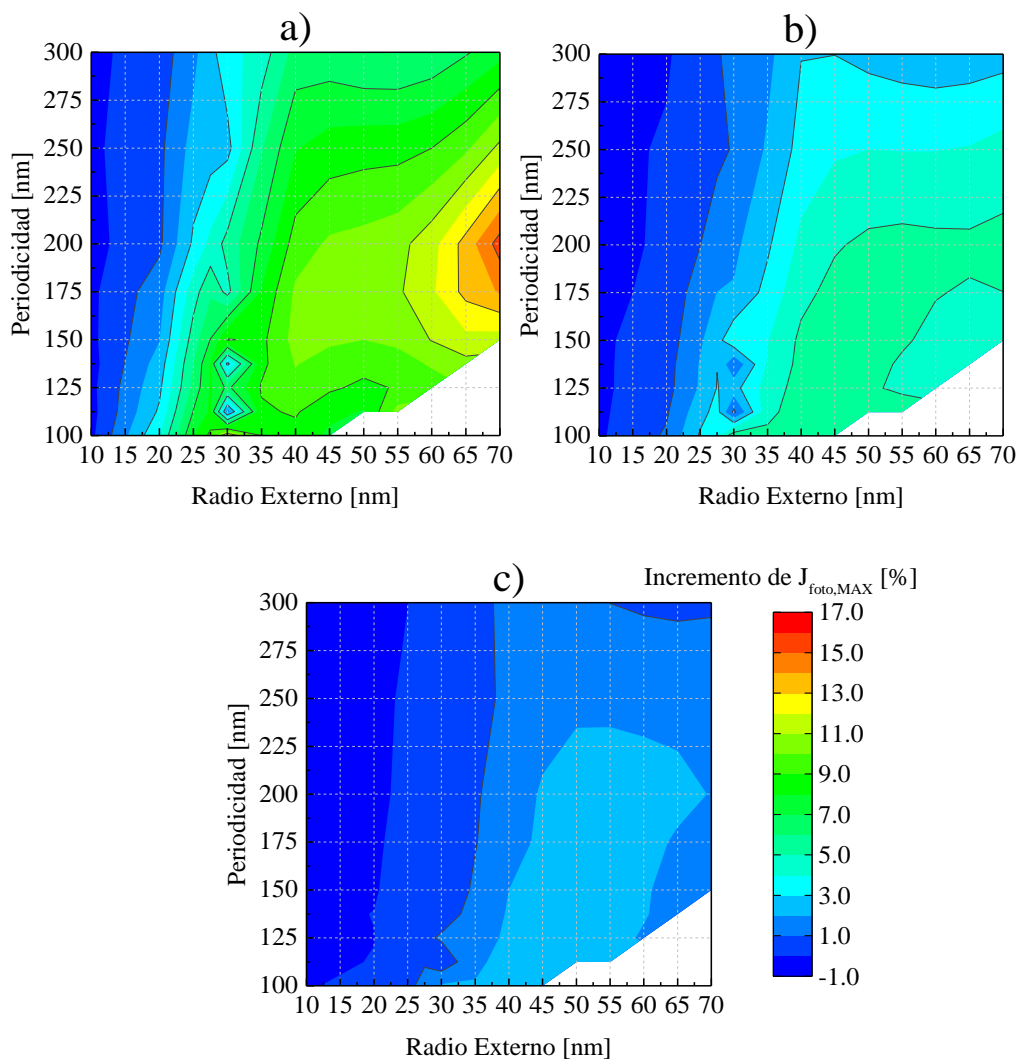


Figura 4.12: Mejora porcentual de $J_{foto,MAX}$, con respecto a la celda plana con contacto de grafito (sin esferas), al utilizar nanopartículas de $Ag@TiO_2$ a distintas periodicidades y distintos radios de caparazón, para espesores de perovskita de a) 200 nm, b) 400 nm y c) 700 nm, y para un ángulo de incidencia igual a 0° .

Las zonas de mejora son similares a las zonas de $J_{foto,MAX}$: para el espesor de perovskita de 200 nm se obtiene un 16% de aumento máximo de la fotocorriente respecto al caso plano, para el espesor de perovskita de 400 nm se logra un 6% de aumento máximo y para el espesor de perovskita de 700 nm se mide un 3% de aumento máximo, siempre con la restricción del intervalo de periodicidad y radio de nanopartículas elegido. Nuevamente, los gráficos porcentuales para los ángulos de incidencia 40° , 60° y 80° se encuentran en el anexo “7.1 Nanopartículas de $Ag@TiO_2$ ante diferentes ángulos de incidencia de la radiación electromagnética”.

Estos resultados deben ser, primero, contrastados con los obtenidos en las anteriores estrategias. La estrategia con nanopartículas de $Ag@TiO_2$ logra un incremento de al menos el doble de fotocorriente comparada a la estrategia de reflexión con nanopartículas de aluminio

en la superficie posterior de perovskita, la cual da una mejora máxima igual a 5.3% de la fotocorriente para un espesor de 200 nm y una mejora máxima igual a 2.8% para un espesor de 400 nm. Por lo tanto, la estrategia con nanopartículas de Ag@TiO₂ brinda el mayor aumento de las tres estrategias utilizadas, y es la recomendada a implementar en el ensayo experimental.

Al comparar con los resultados de las celdas planas se observa que, para una celda plana con contacto de grafito, con respecto a una con contacto de plata, para un espesor de 200 nm se puede mejorar la fotocorriente hasta un 20%, para un espesor de 400 nm hasta un 9% y para un espesor de 700 nm hasta un 4%. Comparando estos valores a los obtenidos con nanopartículas de Ag@TiO₂, se puede afirmar que, si bien se reduce el efecto de la disminución de la fotocorriente por el contacto de grafito, no se puede eliminarlo por completo. Es más, comparado a la máxima corriente que se puede obtener, la cual es 21.9 mA/cm², aún se puede lograr una mejora de poco más de 2 mA/cm². Sin embargo, para lograr esta mejora faltante, es necesario implementar otro tipo de estrategias que permita atrapar completamente la radiación (como puede ser texturizar el vidrio).

Comparados los resultados a las celdas planas y las otras estrategias, es de interés analizar el comportamiento ante diferentes periodicidades y radios. De la Figura 4.12 se concluye que de utilizar un radio muy pequeño se pierde el beneficio o incluso aparece una disminución de la fotocorriente generada. Sin embargo, a medida que la periodicidad disminuye se observa una tendencia a lograr un mayor incremento de la fotocorriente para menores radios. Esto es de esperar, pues reducir la periodicidad implica acercar las nanopartículas entre sí y, por lo tanto, una mayor parte de la radiación incide sobre las nanopartículas.

Por otro lado, una situación inesperada es que, si bien incrementar el radio, para una periodicidad dada, incrementa la fotocorriente, a partir de un determinado valor de radio esta mejora de la fotocorriente es menor. Por lo tanto, llegar a la condición donde se forma una “capa” de nanopartículas tocándose entre sí no es óptimo para ninguna periodicidad. Por lo tanto, en el ensayo experimental se debe tratar de evitar que la solución llegue a tener una concentración próxima a la máxima (cuando las nanopartículas están en contacto entre sí).

Ahora, resta conocer las concentraciones de las nanopartículas para las distintas combinaciones de radios y periodicidades.

4.5 Comparación de concentración de volúmenes

Se considera de utilidad tener una noción de la fracción de volumen que es necesaria de las nanopartículas en la perovskita para la implementación física del ensayo. Por tal motivo, en la Figura 4.13 se presentan las fracciones de volumen necesarias para implementar las distintas combinaciones de radios y periodicidades al utilizar la estrategia de nanopartículas de Ag@TiO₂. Este gráfico es necesario porque al construir la celda a ensayar no es posible colocar nanopartícula por nanopartícula como una red, sino que se genera una solución con una concentración determinada de las nanopartículas. Vale aclarar que se utilizó la fracción de volumen y no de masa (la cual es típicamente utilizada [17], [18], [37]), pero se puede realizar la conversión utilizando las densidades de los materiales. Por ejemplo, de querer utilizar un radio entre 60 nm y 70 nm y una periodicidad de 200 nm para un espesor de perovskita de 200 nm, se necesita una fracción de volumen de hasta 16% aproximadamente.

Por otra parte, un resultado es que las zonas de máxima mejora de fotocorriente no necesitan tener una fracción de volumen cercana al 100%. Esta condición se mencionó previamente como la formación de una “capa” de nanopartículas, la cual resulta no deseable.

Además, se observa que distintas combinaciones de radios y periodicidades tienen la misma fracción de volumen. Por lo tanto, al momento de la preparación de las celdas, además de lograr tener la concentración deseada de nanopartículas, es necesario garantizar que el radio de las partículas sea el deseado. En la mayoría de los estudios citados en este documento se utilizan microscopios electrónicos para corroborar que los radios de las nanopartículas sean los buscados.

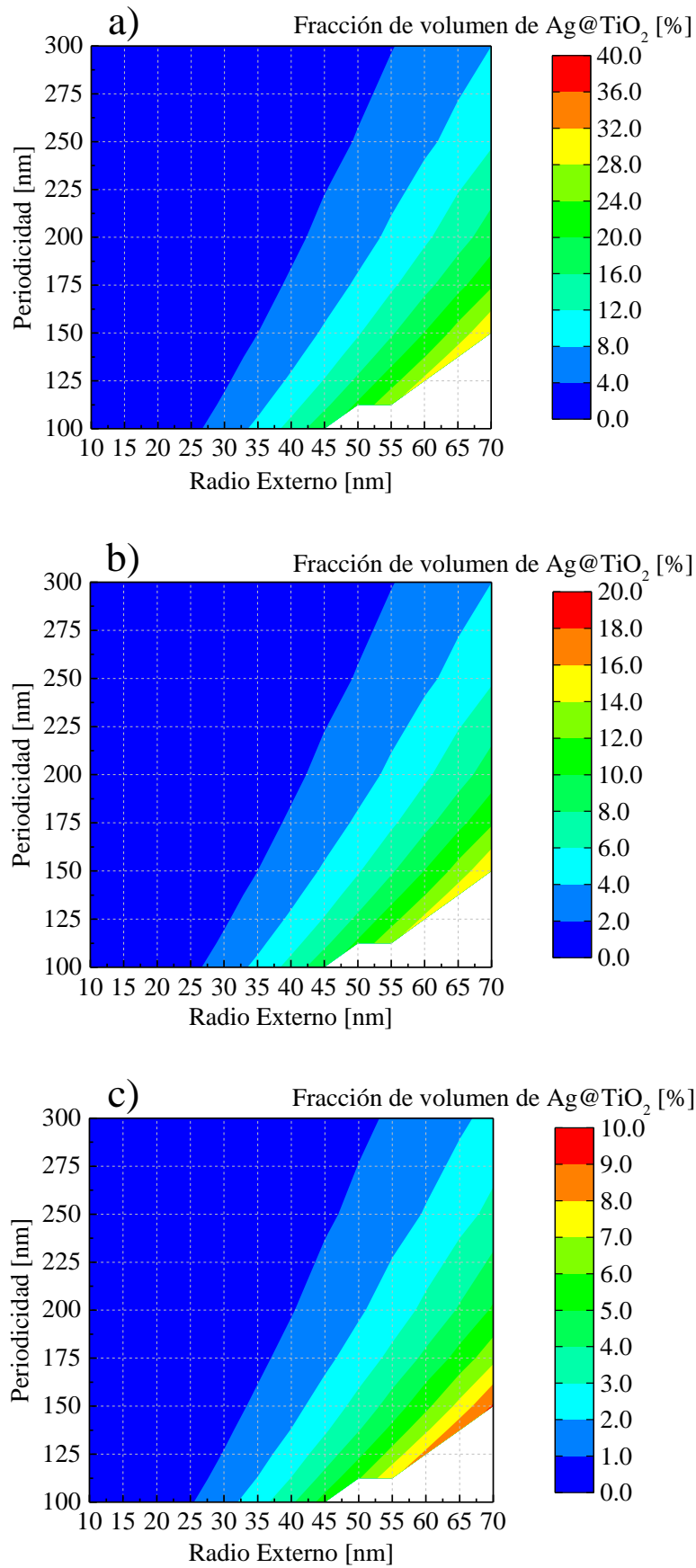


Figura 4.13: Fracción de volumen de las nanopartículas de Ag@TiO_2 para distintos radios y periodicidades, para un espesor de perovskita de a) 200 nm, b) 400 nm y c) 700 nm.

5 Conclusiones

5.1 Conclusiones

El presente trabajo modela celdas de perovskita con contacto posterior de carbono, buscando estrategias para compensar la reflexión prácticamente nula del contacto de carbono. Para ello, se modelaron distintos diseños de celda utilizando nanopartículas de distintos materiales inmersas en la celda, calculándose la fotocorriente teórica máxima $J_{foto,MAX}$ obtenible bajo condiciones de iluminación estándar mediante el espectro solar AM1.5D.

La primera conclusión es que se cumplió el objetivo de incrementar la fotocorriente mediante el uso de nanopartículas esféricas para distintos espesores de perovskita. Dentro de las estrategias implementadas, el incremento de $J_{foto,MAX}$ fue mayor para la estrategia de nanopartículas con caparazón, seguido de la estrategia de nanopartículas metálicas de aluminio en cualquiera de las dos posiciones propuestas (sumergidas en el contacto o en la superficie posterior de la perovskita) y, por último, la estrategia con nanopartículas de MgF_2 con la estrategia de dispersión.

Para las tres estrategias, desde un punto de vista porcentual, esta diferencia de mejoras de $J_{foto,MAX}$ se acentúa en los menores espesores de perovskita simulados: las nanopartículas de $Ag@TiO_2$ logran entregar una mejora máxima de fotocorriente igual a 16% con respecto a la celda plana con contacto de grafito para un espesor de perovskita de 200 nm, la estrategia de nanopartículas de aluminio brinda una mejora máxima de fotocorriente igual a 5.3% para un espesor de perovskita de 200 nm y la estrategia de nanopartículas de MgF_2 brinda una mejora máxima de fotocorriente menor a 2% para un espesor de perovskita de 200 nm.

En segundo lugar, los resultados muestran que emplear la estrategia de nanopartículas de $Ag@TiO_2$ no empeora el rendimiento para ángulos diferentes a 0° , sino que logra mejoras porcentuales similares en zonas parecidas. Esto es un efecto deseado, pues la capacidad de la celda plana para funcionar con valores similares de $J_{foto,MAX}$ para ángulos diferentes a 0° (Hasta 40°) implica no tener que alinear constantemente la celda.

Por otro lado, se observa que, al incrementarse el espesor de perovskita, el incremento porcentual de $J_{foto,MAX}$ es considerablemente menor, entregando una mejora máxima igual a 4% para las nanopartículas de $Ag@TiO_2$ para un espesor de perovskita de 700 nm, una mejora máxima igual a 2% para las nanopartículas de aluminio para un espesor de perovskita de 600 nm y una mejora máxima igual a 1% para nanopartículas de MgF_2 para un espesor de perovskita

de 600 nm. Esto sucede porque al aumentar el espesor de la perovskita se da un aumento de absorción de la luz de la capa activa y, en consecuencia, una mayor independencia del contacto posterior utilizado.

A estas conclusiones se le debe sumar la dificultad para utilizar nanopartículas de metal por los solventes empleados en la construcción de celdas de perovskita. Por lo tanto, se considera que las nanopartículas de Ag@TiO₂ es la estrategia más adecuada para ser empleada en el ensayo experimental para espesores de perovskita de 200 nm, 400 nm y 700 nm.

Ahora, si bien se llegó a esta conclusión, se debe tener en cuenta que las fotocorrientes calculadas en este trabajo son las máximas obtenibles desde el punto de vista netamente óptico, es decir, asumiendo que la absorción de radiación en la perovskita se traduce en fotocorriente, sin contemplar las pérdidas por recombinación de pares electrón-hueco. De manera que, en la práctica, las mejoras de fotocorriente (no de la mejora porcentual) esperables al utilizar las estrategias exploradas son menores a las obtenidas en los cálculos mostrados.

5.2 Recomendaciones para futuros trabajos y para el ensayo experimental

En primer lugar, se recomienda analizar el efecto de incluir otras herramientas a la estrategia de nanopartículas de Ag@TiO₂ para todos los espesores de perovskita utilizados. Esto se recomienda porque la estrategia de nanopartículas compensa el uso del contacto posterior de grafito, pero es necesario sumar estrategias que mejoren la captura de radiación de la celda, como puede ser el uso de texturas en el vidrio o FTO, por ejemplo. Esto se afirma porque el máximo de $J_{foto,MAX}$ que se puede obtener, para la estructura utilizada, es 22 mA/cm² y se da cuando la perovskita tiene un espesor infinito, pero se debe mejorar la captura de radiación ya sea con una estrategia de contacto posterior diferente o empleando estrategias en las capas frontales de la celda. Con la celda plana, los valores máximos de fotocorriente para los espesores iguales a 200 nm, 400 nm y 700 nm son 15 mA/cm², 17.5 mA/cm² y 19 mA/cm² respectivamente.

Para la preparación de celdas empleando estas estrategias se recomienda, a su vez, analizar la recombinación de los pares electrón-hueco. Este fenómeno no fue analizado en la investigación de esta tesis porque el objetivo es incrementar la absorción de radiación electromagnética de la celda, pero resulta de especial interés tener conocimiento del mismo para conocer con más certeza el comportamiento real de la celda. Esto incluye también obtener los valores de los

componentes del circuito equivalente de la celda (desarrollado en el marco teórico), obtener las curvas tensión-corriente y potencia-tensión, y analizar porcentualmente cual es el incremento de la potencia que se da al utilizar la estrategia de nanopartículas de Ag@TiO₂ con respecto a la celda plana.

6 Referencias

- [1] “International Energy Agency website”. <https://www.iea.org/energy-system/renewables/solar-pv>, 2010 (accedido el 9 de abril del 2024).
- [2] H. H. Pourasl, R. V. Barenji, y V. M. Khojastehnezhad, “Solar energy status in the world: A comprehensive review”, *Energy Reports*, vol. 10, pp. 3474–3493, nov. 2023, doi: 10.1016/j.egy.2023.10.022.
- [3] N. M. Haegel y S. R. Kurtz, “Global Progress Toward Renewable Electricity: Tracking the Role of Solar (Version 3)”, *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 13, núm. 6, pp. 768–776, nov. 2023, doi: 10.1109/JPHOTOV.2023.3309922.
- [4] K. R. Taretto, *Celdas solares: Teoría, ensayo y diseño*, 2a ed., vol. 1, 1 vols. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Nueva Librería, 2018.
- [5] J. Luceño-Sánchez, A. Díez-Pascual, y R. Peña Capilla, “Materials for Photovoltaics: State of Art and Recent Developments”, *IJMS*, vol. 20, núm. 4, p. 976, feb. 2019, doi: 10.3390/ijms20040976.
- [6] P. G. V. Sampaio y M. O. A. González, “Photovoltaic solar energy: Conceptual framework”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 74, pp. 590–601, jul. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.02.081.
- [7] O. Grånäs, D. Vinichenko, y E. Kaxiras, “Establishing the limits of efficiency of perovskite solar cells from first principles modeling”, *Sci Rep*, vol. 6, núm. 1, p. 36108, nov. 2016, doi: 10.1038/srep36108.
- [8] K. Fu, A. Ho-Baillie, H. K. Mulmudi, y T. T. T. Pham, *Perovskite solar cells: technology and practices*. Toronto: Apple Academic Press, 2019.
- [9] D. Y. Heo, H. H. Do, S. H. Ahn, y S. Y. Kim, “Metal-Organic Framework Materials for Perovskite Solar Cells”, *Polymers*, vol. 12, núm. 9, p. 2061, sep. 2020, doi: 10.3390/polym12092061.
- [10] D. Bogachuk, “Understanding and improving perovskite photovoltaic devices with carbon-based back-electrodes”, 2022, doi: 10.6094/UNIFR/231089.
- [11] D. J. Griffiths, *Introduction to electrodynamics*, 4. ed., International ed. en Always learning. Boston: Pearson, 2013.
- [12] H. D. Young, R. A. Freedman, y F. W. Sears, *Física universitaria*, 12a ed. México: Addison-Wesley, 2009.
- [13] E. Hecht, *Optics*, 5 ed/fifth edition, Global edition. Boston Columbus Indianapolis New York San Francisco Amsterdam Cape Town Dubai London Madrid Milan Munich: Pearson, 2017.
- [14] C.B.Honsberg and S.G.Bowden, “Photovoltaics Education Website”, www.pveducation.org, 2019 (Accedido el 24 de febrero de 2024).
- [15] S. R. Wenham, Ed., *Applied photovoltaics*, 2nd ed. London ; Sterling, VA: Earthscan, 2007.
- [16] A. Campa, J. Krc, y M. Topic, “TWO APPROACHES FOR INCOHERENT PROPAGATION OF LIGHT IN RIGOROUS NUMERICAL SIMULATIONS”, *PIER*, vol. 137, pp. 187–202, 2013, doi: 10.2528/PIER13010407.
- [17] B. E. A. Saleh y M. C. Teich, *Fundamentals of photonics*. en Wiley series in pure and applied optics. New York: Wiley, 1991.
- [18] S. A. Maier, *Plasmonics: fundamentals and applications*. New York: Springer, 2007.
- [19] O. C. Zienkiewicz y R. L. Taylor, *The finite element method*, 5th ed. Oxford ; Boston: Butterworth-Heinemann, 2000.
- [20] SCHOTT, “Refractive Index and Dispersion”. <https://www.schott.com/shop/medias/tie-29-refractive-index-and-dispersion->

eng.pdf?context=bWFzdGVyfHJvb3R8MTg4OTQ2NHxhcHBsaWNhdGlvbi9wZGZ8aDQ3L2hjYS84ODE3NDA5NTg5Mjc4LnBkZnXkMTc5MjMyYjI5YmRlZTAzMmFmYzIxZmVINTMyMmE5NzBiNWl5OGJhODM3YWRjYmM5NmY1ZTczMjY1ZWZWM3NDdk (Accedido el 24 de febrero de 2024).

- [21] J. M. Ball *et al.*, “Optical properties and limiting photocurrent of thin-film perovskite solar cells”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, núm. 2, pp. 602–609, 2015, doi: 10.1039/C4EE03224A.
- [22] B. Parida, A. Singh, M. Oh, M. Jeon, J.-W. Kang, y H. Kim, “Effect of compact TiO₂ layer on structural, optical, and performance characteristics of mesoporous perovskite solar cells”, *Materials Today Communications*, vol. 18, pp. 176–183, mar. 2019, doi: 10.1016/j.mtcomm.2018.12.007.
- [23] P. Subudhi y D. Punetha, “Pivotal avenue for hybrid electron transport layer-based perovskite solar cells with improved efficiency”, *Sci Rep*, vol. 13, núm. 1, p. 19485, nov. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-33419-1.
- [24] C. Stelling, C. R. Singh, M. Karg, T. A. F. König, M. Thelakkat, y M. Retsch, “Plasmonic nanomeshes: their ambivalent role as transparent electrodes in organic solar cells”, *Sci Rep*, vol. 7, núm. 1, p. 42530, feb. 2017, doi: 10.1038/srep42530.
- [25] A. B. Djurišić y E. H. Li, “Optical properties of graphite”, *Journal of Applied Physics*, vol. 85, núm. 10, pp. 7404–7410, may 1999, doi: 10.1063/1.369370.
- [26] S. Firdaus, “Investigation of charge transport properties of MoO₃ recombination and optical buffer layers in organic and perovskite solar cells”, Nanyang Technological University, 2018. doi: 10.32657/10356/152653.
- [27] H. Elshimy, T. Abdallah, y A. A. Shama, “Optimization of Spin Coated TiO₂ Layer for Hole-Free Perovskite Solar Cell”, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 762, núm. 1, p. 012003, feb. 2020, doi: 10.1088/1757-899X/762/1/012003.
- [28] B. Krogmeier, F. Staub, D. Grabowski, U. Rau, y T. Kirchartz, “Quantitative analysis of the transient photoluminescence of CH₃NH₃PbI₃/PC₆₁BM heterojunctions by numerical simulations”, *Sustainable Energy Fuels*, vol. 2, núm. 5, pp. 1027–1034, 2018, doi: 10.1039/C7SE00603A.
- [29] F. Cheng, P.-H. Su, J. Choi, S. Gwo, X. Li, y C.-K. Shih, “Epitaxial Growth of Atomically Smooth Aluminum on Silicon and Its Intrinsic Optical Properties”, *ACS Nano*, vol. 10, núm. 11, pp. 9852–9860, nov. 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b05556.
- [30] M. J. Dodge, “Refractive properties of magnesium fluoride”, *Appl. Opt.*, vol. 23, núm. 12, p. 1980, jun. 1984, doi: 10.1364/AO.23.001980.
- [31] D. I. Yakubovsky, A. V. Arsenin, Y. V. Stebunov, D. Yu. Fedyanin, y V. S. Volkov, “Optical constants and structural properties of thin gold films”, *Opt. Express*, vol. 25, núm. 21, p. 25574, oct. 2017, doi: 10.1364/OE.25.025574.
- [32] D. Rioux, S. Vallières, S. Besner, P. Muñoz, E. Mazur, y M. Meunier, “An Analytic Model for the Dielectric Function of Au, Ag, and their Alloys”, *Advanced Optical Materials*, vol. 2, núm. 2, pp. 176–182, feb. 2014, doi: 10.1002/adom.201300457.
- [33] A. Kheirandish, N. Sepehri Javan, y H. Mohammadzadeh, “Modified Drude model for small gold nanoparticles surface plasmon resonance based on the role of classical confinement”, *Sci Rep*, vol. 10, núm. 1, p. 6517, abr. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-63066-9.
- [34] A. Centeno, “Improved Drude-Lorentz dielectric function for gold nanospheres”, 2020, doi: 10.48550/ARXIV.2012.05090.
- [35] T. Gharbi, D. Barchiesi, S. Kessentini, y R. Maalej, “Fitting optical properties of metals by Drude-Lorentz and partial-fraction models in the [0.5;6] eV range”, *Opt. Mater. Express*, vol. 10, núm. 5, p. 1129, may 2020, doi: 10.1364/OME.388060.

- [36] M. N. Polyanskiy, “Refractiveindex.info database of optical constants”, *Sci Data*, vol. 11, núm. 1, p. 94, ene. 2024, doi: 10.1038/s41597-023-02898-2.
- [37] J. Zhao y J. M. Cole, “A database of refractive indices and dielectric constants auto-generated using ChemDataExtractor”, *Sci Data*, vol. 9, núm. 1, p. 192, may 2022, doi: 10.1038/s41597-022-01295-5.
- [38] S. Sarkar *et al.*, “Hybridized Guided-Mode Resonances via Colloidal Plasmonic Self-Assembled Grating”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, núm. 14, pp. 13752–13760, abr. 2019, doi: 10.1021/acsami.8b20535.
- [39] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*, 95th ed. Hoboken: CRC Press, 2014.
- [40] S. V. Zhukovsky *et al.*, “Experimental Demonstration of Effective Medium Approximation Breakdown in Deeply Subwavelength All-Dielectric Multilayers”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, núm. 17, p. 177402, oct. 2015, doi: 10.1103/PhysRevLett.115.177402.
- [41] L. Yu. Beliaev, E. Shkondin, A. V. Lavrinenko, y O. Takayama, “Optical, structural and composition properties of silicon nitride films deposited by reactive radio-frequency sputtering, low pressure and plasma-enhanced chemical vapor deposition”, *Thin Solid Films*, vol. 763, p. 139568, dic. 2022, doi: 10.1016/j.tsf.2022.139568.
- [42] S. S. Pan, Y. X. Zhang, X. M. Teng, G. H. Li, y L. Li, “Optical properties of nitrogen-doped SnO₂ films: Effect of the electronegativity on refractive index and band gap”, *Journal of Applied Physics*, vol. 103, núm. 9, p. 093103, may 2008, doi: 10.1063/1.2908197.
- [43] L. Gao, F. Lemarchand, y M. Lequime, “Exploitation of multiple incidences spectrometric measurements for thin film reverse engineering”, *Opt. Express*, vol. 20, núm. 14, p. 15734, jul. 2012, doi: 10.1364/OE.20.015734.
- [44] D. E. Aspnes y A. A. Studna, “Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV”, *Phys. Rev. B*, vol. 27, núm. 2, pp. 985–1009, ene. 1983, doi: 10.1103/PhysRevB.27.985.
- [45] R. B. Pettit, J. Silcox, y R. Vincent, “Measurement of surface-plasmon dispersion in oxidized aluminum films”, *Phys. Rev. B*, vol. 11, núm. 8, pp. 3116–3123, abr. 1975, doi: 10.1103/PhysRevB.11.3116.
- [46] V. Y. Gertsman y Q. S. M. Kwok, “TEM Investigation of Nanophase Aluminum Powder”, *Microsc Microanal.*, vol. 11, núm. 5, pp. 410–420, oct. 2005, doi: 10.1017/S1431927605050336.
- [47] A. Pujari y T. Thomas, “Aluminium nanoparticles alloyed with other earth-abundant plasmonic metals for light trapping in thin-film a-Si solar cells”, *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 28, p. e00250, jul. 2021, doi: 10.1016/j.susmat.2021.e00250.
- [48] M. A. Alkhalayfeh, A. A. Aziz, M. Z. Pakhuruddin, y K. M. M. Katubi, “Plasmonic Effects of Au@Ag Nanoparticles in Buffer and Active Layers of Polymer Solar Cells for Efficiency Enhancement”, *Materials*, vol. 15, núm. 16, p. 5472, ago. 2022, doi: 10.3390/ma15165472.
- [49] Y. Zhang, F. Fu, Y. Li, D. Zhang, y Y. Chen, “One-Step Synthesis of Ag@TiO₂ Nanoparticles for Enhanced Photocatalytic Performance”, *Nanomaterials*, vol. 8, núm. 12, p. 1032, dic. 2018, doi: 10.3390/nano8121032.
- [50] D. Hong, L.-M. Lyu, K. Koga, Y. Shimoyama, y Y. Kon, “Plasmonic Ag@TiO₂ Core–Shell Nanoparticles for Enhanced CO₂ Photoconversion to CH₄”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 7, núm. 23, pp. 18955–18964, dic. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b04345.
- [51] W. Frei, “COMSOL Blog”. <https://www.comsol.com/blogs/author/walter-frei?np=24&s=> (Accedido el 24 de febrero de 2024).

- [52] L. W. Couch, *Sistemas de comunicación digitales y analógicos*, 7a ed. México: Pearson Educación, 2010.
- [53] B. M. Brown, M. S. P. Eastham, y K. M. Schmidt, “Floquet Theory”, en *Periodic Differential Operators*, Basel: Springer Basel, 2013, pp. 1–29. doi: 10.1007/978-3-0348-0528-5_1.
- [54] K. Tulugan, H. Kim, W. Park, Y. Choi, y W. Park, “Aluminum–silicon and aluminum–silicon/carbon nanoparticles with core–shell structure synthesized by arc discharge method”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 579, pp. 529–532, dic. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.06.116.
- [55] P. Rai, “Plasmonic noble metal@metal oxide core–shell nanoparticles for dye-sensitized solar cell applications”, *Sustainable Energy Fuels*, vol. 3, núm. 1, pp. 63–91, 2019, doi: 10.1039/C8SE00336J.
- [56] P. S. Chandrasekhar *et al.*, “Higher efficiency perovskite solar cells using ZnO core–shell nanoparticles”, *Sustainable Energy Fuels*, vol. 2, núm. 10, pp. 2260–2267, 2018, doi: 10.1039/C7SE00472A.

7 Anexos

7.1 Nanopartículas de Ag@TiO₂ ante diferentes ángulos de incidencia de la radiación electromagnética

Los valores de $J_{foto,MAX}$ al realizar los ensayos con nanopartículas de Ag@TiO₂, para los ángulos de incidencia 40°, 60° y 80° y para un espesor de perovskita de 200 nm se ilustran en la Figura 7.1.

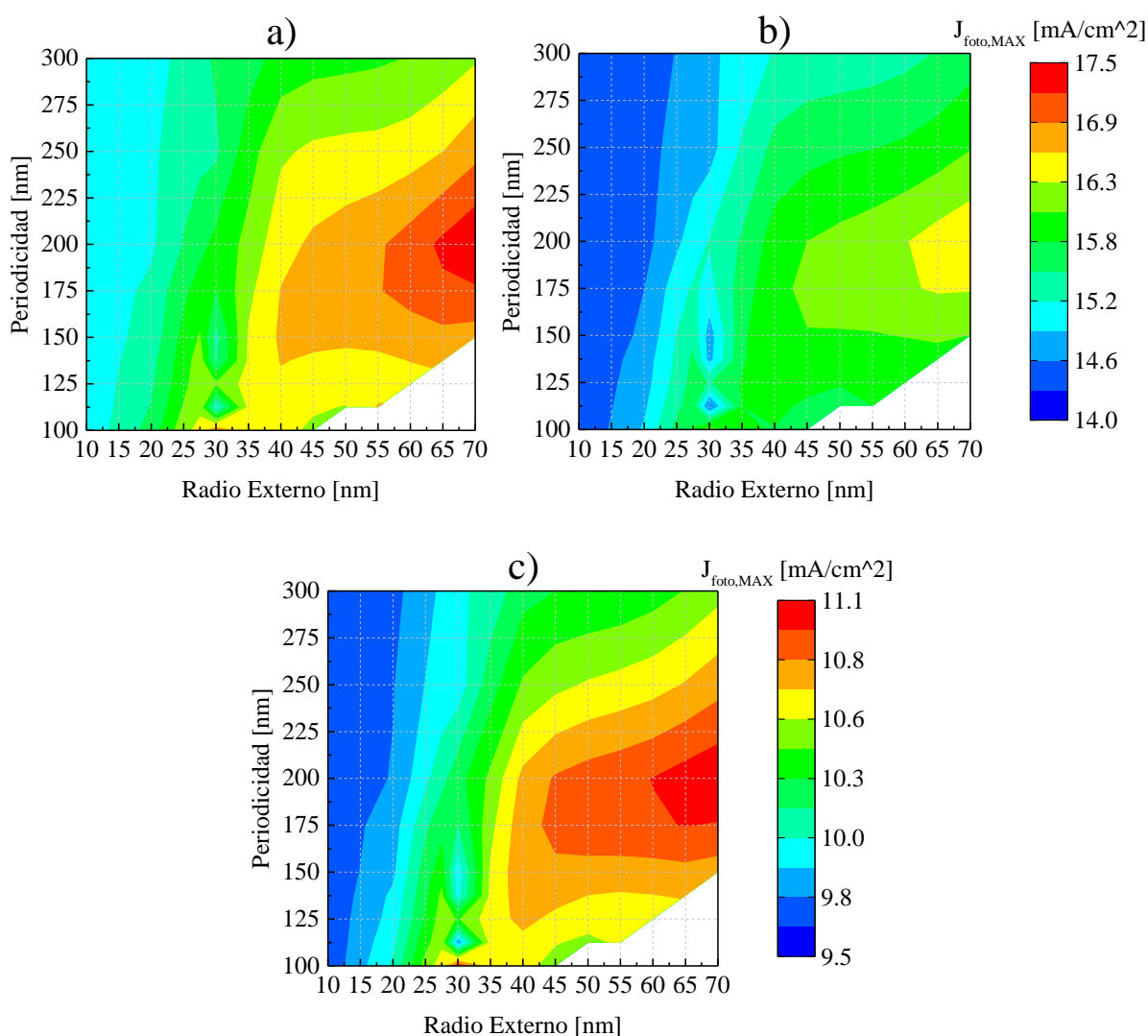


Figura 7.1: Valores de $J_{foto,MAX}$ para una celda con un espesor de perovskita de 200 nm y nanopartículas de Ag@TiO₂ para ángulos de incidencia iguales a: a) 40° y b) 60° con una escala de 14 mA/cm² a 17.5 mA/cm², y c) 80° con una escala de 9.5 mA/cm² a 11.1 mA/cm².

Los valores de $J_{foto,MAX}$ al realizar los ensayos para nanopartículas de Ag@TiO₂, para los ángulos de incidencia 40°, 60° y 80° y para un espesor de perovskita de 400 nm se ilustran en la Figura 7.2.

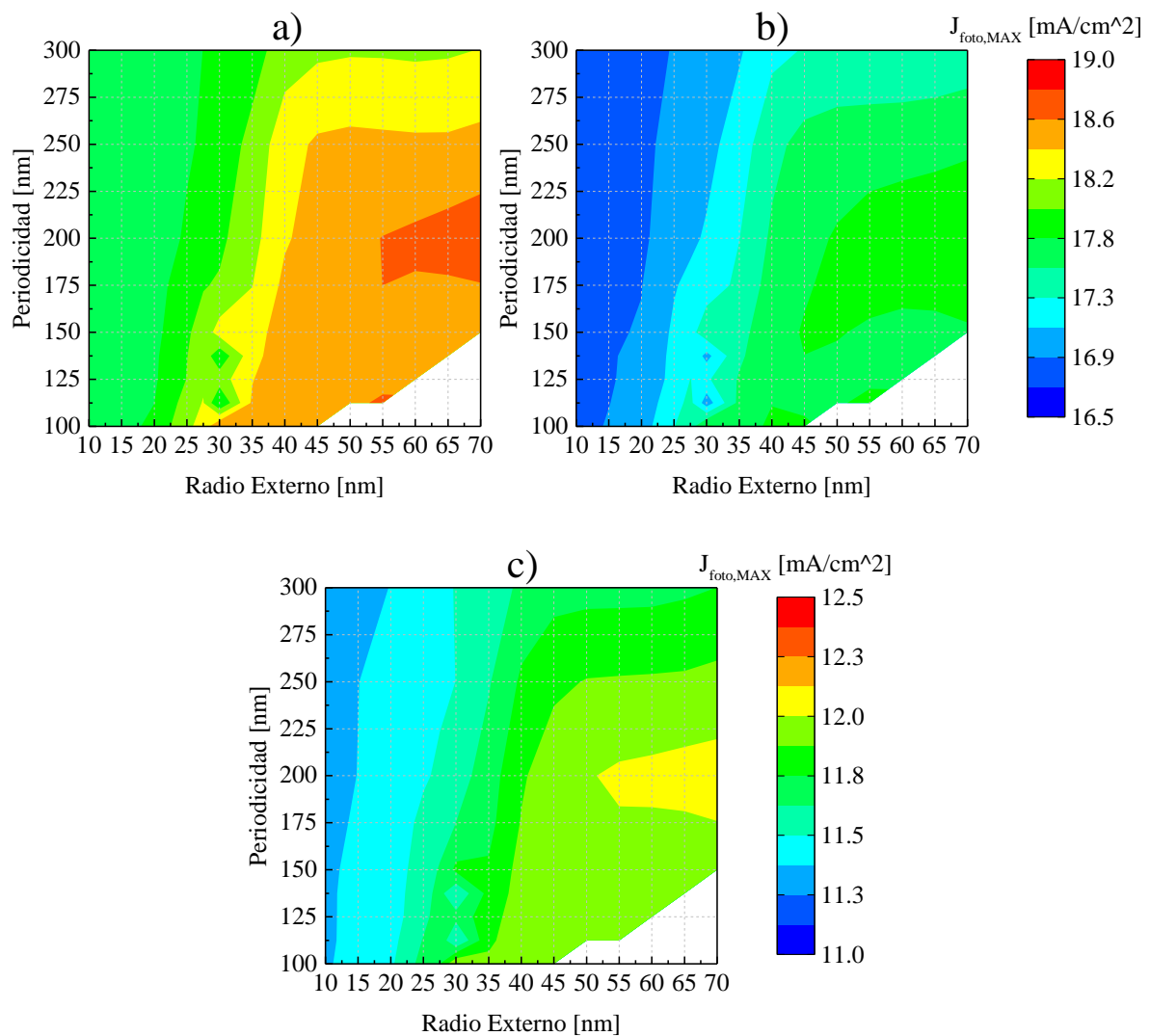


Figura 7.2: Valores de $J_{foto,MAX}$ para una celda con un espesor de perovskita de 400 nm y nanopartículas de Ag@TiO₂ para ángulos de incidencia iguales a: a) 40° y b) 60° con una escala de 16.5 mA/cm² a 19 mA/cm², y c) 80° con una escala de 11 mA/cm² a 12.5 mA/cm².

Los valores de $J_{foto,MAX}$ al realizar los ensayos para nanopartículas de Ag@TiO₂, para los ángulos de incidencia 40°, 60° y 80° y para un espesor de perovskita de 700 nm se ilustran en la Figura 7.3.

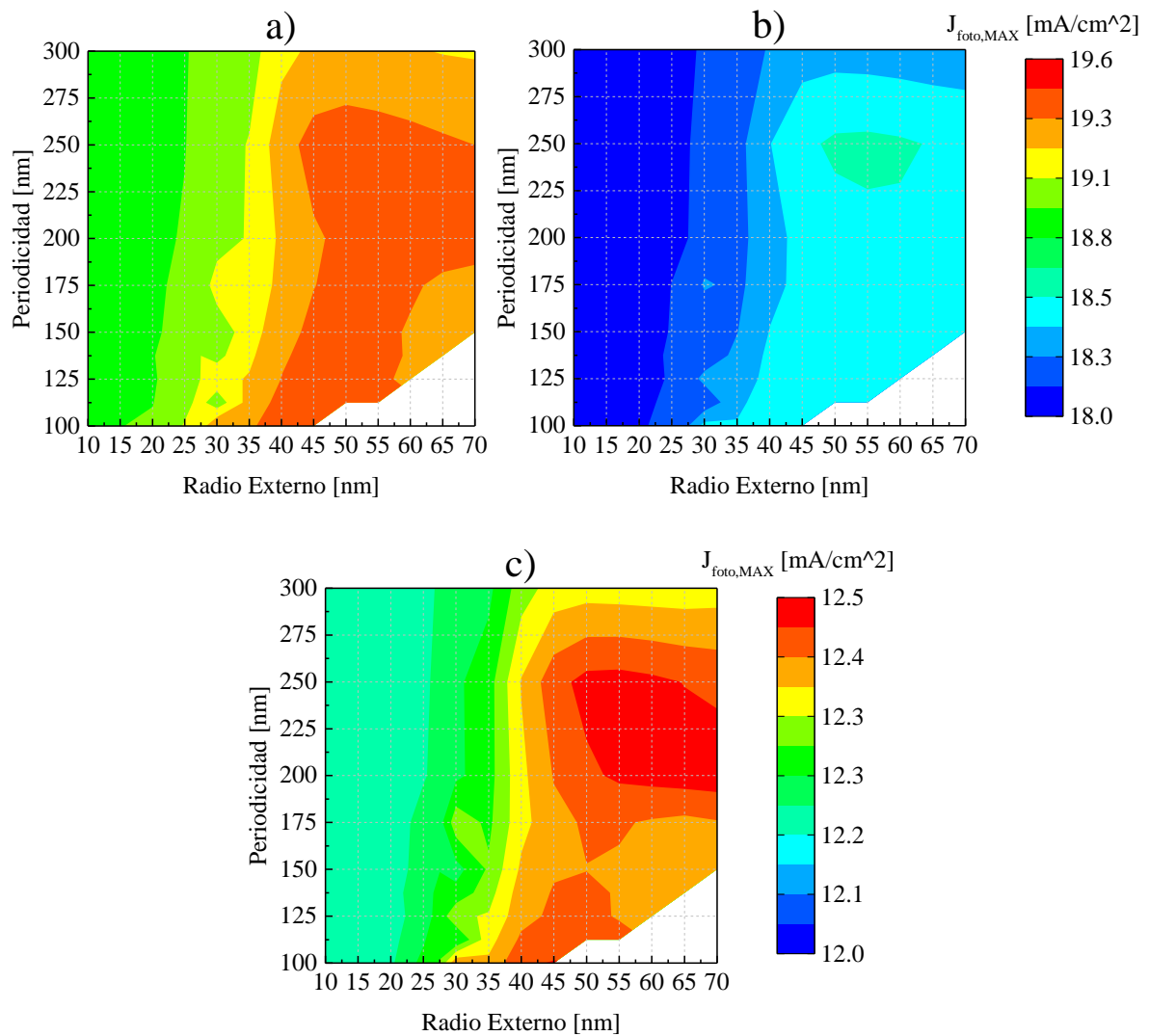


Figura 7.3: Valores de $J_{foto,MAX}$ para una celda con un espesor de perovskita de 700 nm y nanopartículas de Ag@TiO_2 para ángulos de incidencia iguales a: a) 40° y b) 60° con una escala de 18 mA/cm^2 a 19.6 mA/cm^2 , y c) 80° con una escala de 12 mA/cm^2 a 12.5 mA/cm^2 .

Por otro lado, los resultados en mejora porcentual de los valores de $J_{foto,MAX}$ al realizar los ensayos para nanopartículas de Ag@TiO_2 , para los ángulos de incidencia 40° , 60° y 80° y para un espesor de perovskita de 200 nm se ilustran en la Figura 7.4.

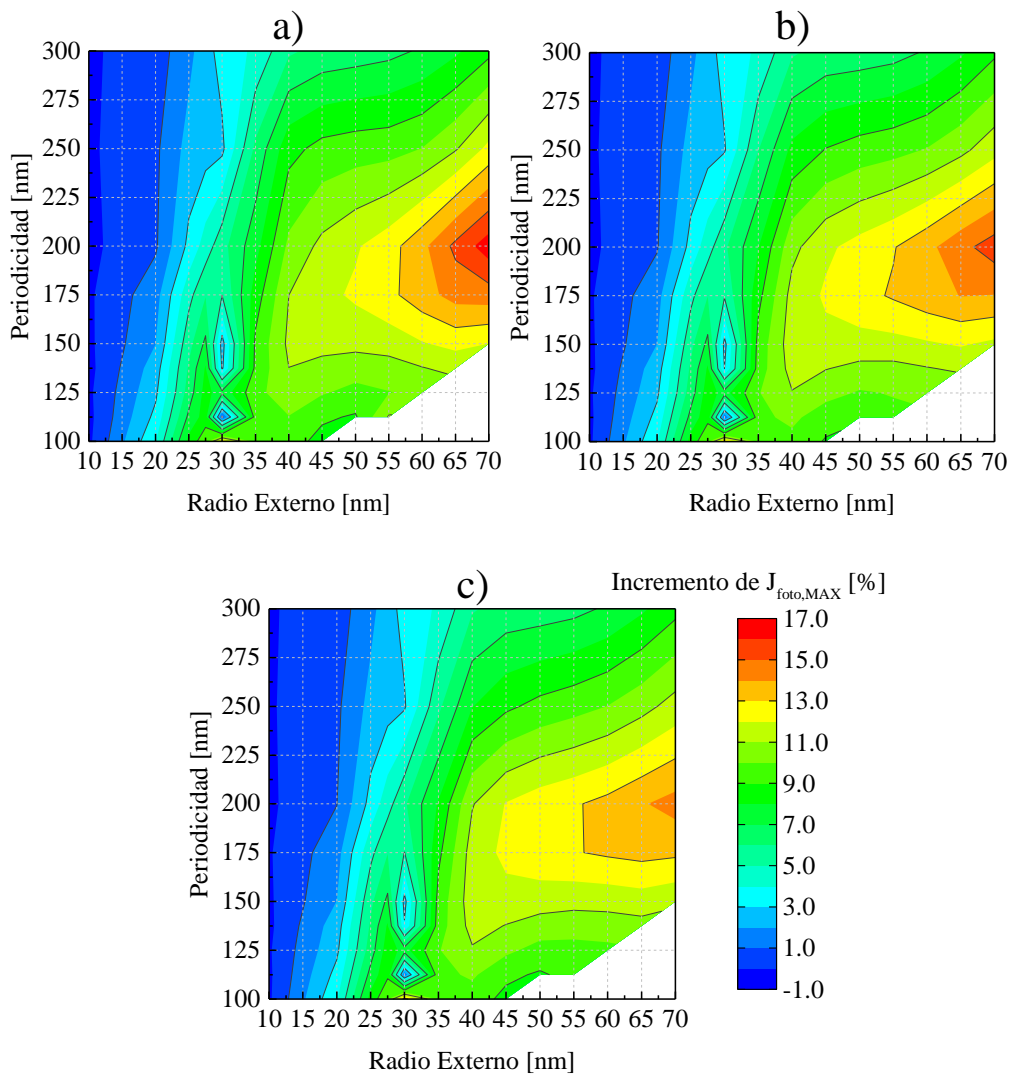


Figura 7.4: Mejora porcentual de $J_{foto,MAX}$, con respecto a una celda con contacto de grafito, de una celda con un espesor de perovskita de 200 nm y nanopartículas de Ag@TiO₂ para ángulos de incidencia iguales a: a) 40°, b) 60° y c) 80° con una escala de -1% a 17%.

Por otro lado, los resultados en mejora porcentual de los valores de $J_{foto,MAX}$ al realizar los ensayos para nanopartículas de Ag@TiO₂ para los ángulos de incidencia 40°, 60° y 80° y para un espesor de perovskita de 400 nm se ilustran en la Figura 7.5.

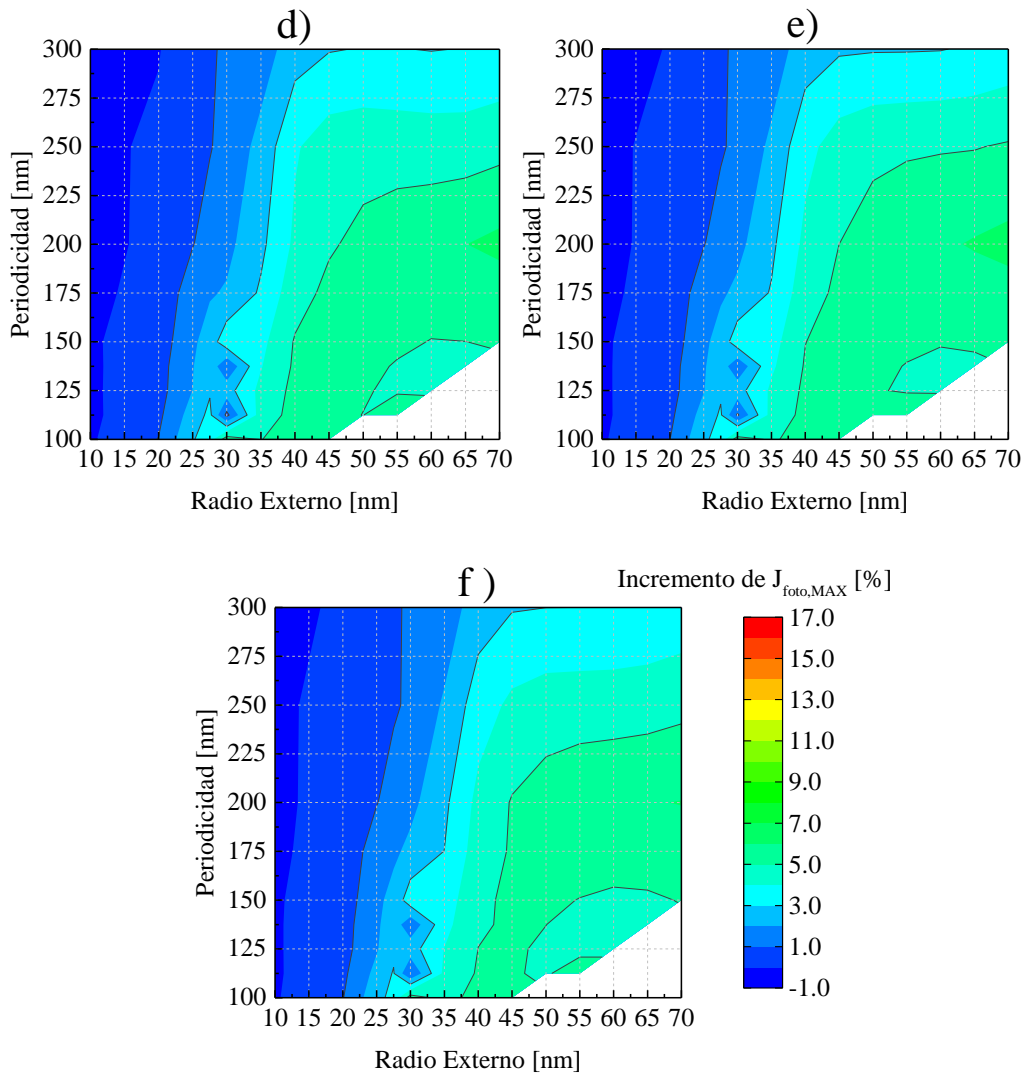


Figura 7.5: Mejora porcentual de $J_{foto,MAX}$, con respecto a una celda con contacto de grafito, de una celda con un espesor de perovskita de 400 nm y nanopartículas de $Ag@TiO_2$ para ángulos de incidencia iguales a: d) 40°, e) 60° y f) 80° con una escala de -1% a 17%.

Por otro lado, los resultados en mejora porcentual de los valores de $J_{foto,MAX}$ al realizar los ensayos para nanopartículas de $Ag@TiO_2$ para los ángulos de incidencia 40°, 60° y 80° y para un espesor de perovskita de 700 nm se ilustran en la Figura 7.6.

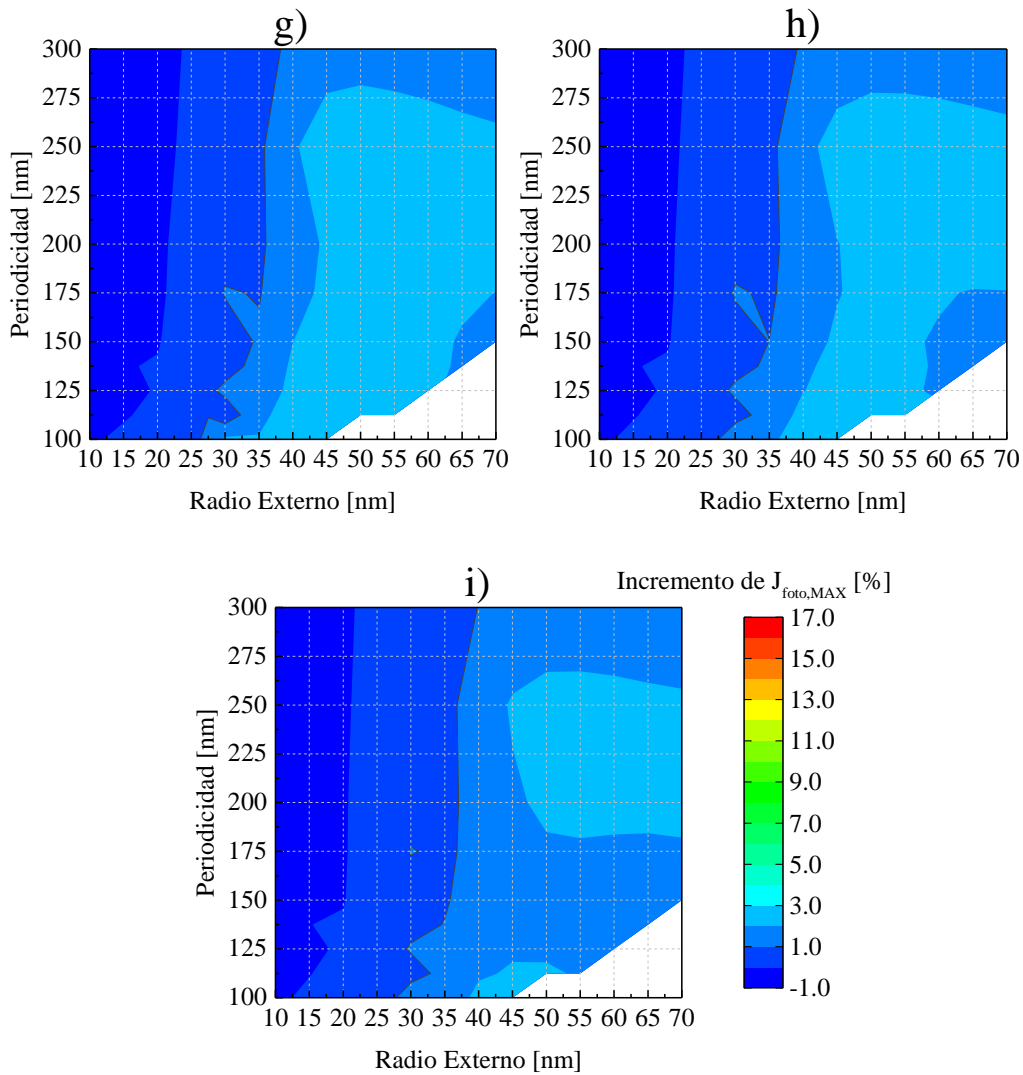


Figura 7.6: Mejora porcentual de $J_{foto,MAX}$, con respecto a una celda con contacto de grafito, de una celda con un espesor de perovskita de 700 nm y nanopartículas de $Ag@TiO_2$ para ángulos de incidencia iguales a: g) 40°, h) 60° y i) 80° con una escala de -1% a 17%.

De los resultados se puede observar que la zona donde se obtiene la máxima mejora no resulta igual para todos los ángulos de incidencia, pero para la zona donde se obtiene la máxima mejora a 0°, no se detecta una disminución porcentual de la mejora de fotocorriente, por lo que no se pierde la propiedad de la celda de perovskita utilizada de otorgar la misma $J_{foto,MAX}$ bajo ángulos de incidencia diferentes a 0°.