



TESIS DOCTORAL

HERRAMIENTAS DE SIMULACIÓN DE CÉLULAS SOLARES AVANZADAS.

AUTOR:

MANUEL GARCÍA-ROSELL MOLINA

DIRECTORES:

JUAN ANTONIO JIMÉNEZ TEJADA

PILAR LÓPEZ VARO

PROGRAMA DE DOCTORADO EN FÍSICA Y CIENCIAS DEL ESPACIO
(B09.56.1)

UNIVERSIDAD DE GRANADA

2023

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Manuel Andres García Rosell Molina
ISBN: 978-84-1117-875-4
URI: <https://hdl.handle.net/10481/82204>



A THESIS FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY

SIMULATION TOOLS FOR ADVANCED SOLAR CELLS.

AUTHOR:

MANUEL GARCÍA-ROSELL MOLINA

SUPERVISORS:

JUAN ANTONIO JIMÉNEZ TEJADA

PILAR LÓPEZ VARO

DOCTORATE PROGRAM ON PHYSICS AND SPACE SCIENCE
(B09.56.1)

UNIVERSITY OF GRANADA

2023

El doctorando / *The doctoral candidate* MANUEL GARCÍA-ROSELL MOLINA y los directores de la tesis / and the *thesis supervisor/s*: JUAN ANTONIO JIMÉNEZ TEJADA y PILAR LÓPEZ VARO garantizamos, al firmar esta tesis doctoral, que el trabajo ha sido realizado por el doctorando bajo la dirección de los directores de la tesis y hasta donde nuestro conocimiento alcanza, en la realización del trabajo, se han respetado los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones. / *Guarantee, by signing this doctoral thesis, that the work has been done by the doctoral candidate under the direction of the thesis supervisor/s and, as far as our knowledge reaches, in the performance of the work, the rights of other authors to be cited (when their results or publications have been used) have been respected.*

Lugar y fecha / *Place and date*: Granada, de de 2022.

Directores de la Tesis

Doctorando

Thesis supervisors;

Doctoral Candidate:

J. A. Jiménez Tejada

P. López Varo

M. García-Rosell Molina

Agradecimientos

Desearía expresar mi agradecimiento a mi tutor y director, Prof. Juan Antonio Jiménez Tejada, así como a mi codirectora, Dra. Pilar López Varo, por su gran aporte de conocimientos y tiempo, así como su continuo apoyo y su gran paciencia conmigo durante el desarrollo de esta tesis.

Asimismo, a los Prof. Juan Bisquert y Juan Anta, gracias a los cuales he podido conocer el entorno congresual y de publicaciones en temas de investigación.

Finalmente, y sobre todo, a mis padres, por su eterno amor y apoyo durante toda esta larga travesía.

Gracias a todos.

M.G.R.M.

Resumen

Las células solares de perovskita (PSCs) han atraído un considerable interés en investigación por presentar en su respuesta optoelectrónica una serie de características distintivas que tienen una influencia crucial en su comportamiento, particularmente en la respuesta a largo plazo. En esta tesis se presenta un conjunto de avances recientes, tanto en simulación de dispositivos como en su respuesta optoelectrónica y fotovoltaica, con el ánimo de abarcar de una forma comprensible dichos progresos. Las simulaciones de dispositivos se acompañan de discusiones clarificadoras respecto a las implicaciones del modelado difusión-deriva clásico y la inclusión de capas con carga iónica cerca de los contactos externos, selectivos para portadores libres. Asimismo, se estudia la histéresis presente en las curvas de corriente-tensión (J-V). Aunque incluye diferentes modelos y explicaciones alternativas en las discusiones, este trabajo se basa en un mecanismo clave capaz de generar la mayoría de las ricas respuestas experimentales recogidas en él: En particular, para las células solares más avanzadas que exhiben eficiencias del 20 % o superiores, las interfaces con las capas más externas juegan un papel determinante en su comportamiento. El movimiento iónico y electrónico en la vecindad de cada interfaz, combinado con los mecanismos de extracción de carga y recombinación superficial, debe ser cuidadosamente estudiado para avanzar en la mejora del rendimiento.

El conocimiento de los mecanismos que tienen lugar en los contactos selectivos, localizados en las heterouniones formadas por las capas de transporte de carga (CTL) y la perovskita, es crucial para la optimización de las células solares de perovskita (PSCs). Los anómalamente altos valores de la capacidad a baja frecuencia en cortocircuito y circuito abierto indican una alta acumulación de carga en las interfaces, la cual puede dificultar la extracción e incrementar la histéresis en la curva de corriente-tensión. Para investigar esta cuestión, se ha desarrollado un modelo de simulación basado en las ecuaciones diferenciales de difusión y deriva con condiciones de contorno específicas en las interfaces. Se han simulado las estructuras CTL/perovskita como parte de la célula solar completa, con vistas a establecer perfiles de energía realistas a lo largo de las interfaces. Los diagramas de energía permiten detectar en qué situaciones existe acumulación de carga libre en dichas interfaces, así como cuantificar esta acumulación en función de parámetros del material y el dispositivo. Asimismo, se discute sobre el papel y la importancia de cada interfaz, en circuito abierto y cortocircuito. Se concluye que la acumulación de carga en las interfaces se ve fuertemente afectada por el material de los contactos, y depende de forma crítica de un compromiso entre la presencia o no de iones, los valores de la movilidad de los portadores y los

parámetros de la recombinación en el sustrato y en las interfaces.

El modelado de la transferencia de carga que tiene lugar en los interfaces de las heterouniones CTL/perovskita es esencial para describir con exactitud el funcionamiento de las células solares de perovskita (PSCs). Valores anómalamente altos de capacidad a baja frecuencia en circuito abierto y cortocircuito indican alta acumulación de carga en las interfaces, lo que puede asociarse a histéresis en curvas de corriente-tensión. Experimentos anteriores de medida de corriente en la oscuridad indican que, modificando el tipo de contacto selectivo, es posible eliminar la componente capacitiva de la corriente y reducir el ciclo de histéresis en la curva J-V. Para investigar el origen físico de estos hallazgos experimentales, se desarrolla un modelo de simulación basado en las ecuaciones diferenciales de difusión-deriva con un tratamiento específico de las interfaces. Se discute el papel y la importancia del uso de un modelo apropiado de recombinación en la interfaz en relación al funcionamiento de las PSCs en condiciones de oscuridad. En este sentido, se consideran diferentes mecanismos de recombinación propuestos en la literatura para las interfaces. Además, se propone un nuevo modelo de recombinación en el que se considera la existencia de una interfaz CTL/perovskita no abrupta, en donde existe recombinación cruzada de tipo banda-banda caracterizada por un ancho de banda prohibida efectivo y grosor específicos. Se incluyen asimismo pérdidas resistivas en la simulación, con objeto de alcanzar órdenes de magnitud similares a los observados en las densidades de corriente experimentales. Este modelo es capaz de reproducir efectos de histéresis observados experimentalmente en curvas corriente-tensión en la oscuridad medidas a frecuencias de barrido medio-altas. Se constata así la importancia de considerar un modelo de recombinación realista apropiado en las interfaces para poder interpretar la histéresis de corrientes obtenidas experimentalmente en condiciones de oscuridad, así como cuantificar el papel que juegan los contactos selectivos en estos experimentos.

Abstract

Perovskite solar cells (PSCs) have attracted considerable research interest because they exhibit a series of distinctive features in their optoelectronic response which have a crucial influence on the performance, particularly for long-time response. A survey of recent advances, both in device simulation and optoelectronic and photovoltaic responses, is provided in this thesis, with the aim of comprehensively covering these recent advances. Device simulations are included with clarifying discussions about the implications of classical drift-diffusion modeling and the inclusion of ionic charged layers near the outer carrier selective contacts. Hysteresis in current-voltage curves is also studied here. Although alternative models and explanations are included in the discussion, the work relies upon a key mechanism able to yield most of the rich experimental responses. Particularly for state-of-the-art solar cells exhibiting efficiencies around or exceeding 20 %, outer interfaces play a determining role on the PSC's performance. The ionic and electronic kinetics in the vicinity of the interfaces, coupled to surface recombination and carrier extraction mechanisms, should be carefully explored to progress further in performance enhancement.

Knowledge of the mechanisms that take place at the selective contacts, located at the charge-transport-layer (CTL)/perovskite heterojunctions, is crucial for the optimization of perovskite solar cells. Anomalous high values of the low-frequency capacitance at open-circuit and short-circuit indicate a high accumulation of charge at the interfaces, which could hinder the extraction of charge and increase hysteresis in current-voltage curve. To investigate this issue, a simulation model based on the drift-diffusion differential equations with specific boundary conditions at the interfaces has been developed. The CTL/perovskite structures has been simulated as part of the entire perovskite solar cell, in order to establish the realistic energy profile across the interfaces. The energy profile allows to detect in which situations free charge accumulation at the interfaces exists, and to quantify this accumulation as a function of the device and material parameters. The role and the importance of each CTL/perovskite interface at open-circuit and short-circuit is also discussed. The conclusion is that the accumulation of charge at the interfaces is strongly affected by the specific contact materials, and critically depends on a compromise between the presence of ions, the values of the carrier mobility, and the interfacial and bulk recombination parameters.

Modeling the transfer of charge that occurs at the interfaces of the charge-transport-layer (CTL)/perovskite heterojunctions is essential for accurately describing the performance of perovskite

solar cells (PSCs). Anomalous high values of the low-frequency capacitance at open-circuit and short-circuit indicate a high accumulation of charge at the interfaces, which can be linked to hysteresis in current-voltage (J-V) curves. Past experiments measuring dark current indicate that by modifying the type of selective contact, it is possible to suppress the capacitive contribution of the current and reduce the J-V cycling hysteresis. To investigate the physical origin of these experimental facts, a simulation model based on the drift-diffusion differential equations with a specific treatment of the interfaces is developed. The role and the importance of using a proper interface recombination model on the performance of PSCs under dark conditions is discussed. In this regard, different interface recombination mechanisms proposed in the literature are considered. In addition, a new recombination model is proposed; this model considers the existence of a non-abrupt perovskite/CTL interface, in which band-to-band crossed recombination takes place, and is characterized by a specific effective bandgap and a specific thickness. Moreover, resistive losses are incorporated in the simulation in order to achieve similar order of magnitude to those obtained in experimental current densities. This model is able to reproduce medium/high-frequency hysteretic effects observed in experimental current-voltage curves. We show the importance of considering a realistic recombination model at the interfaces in order to interpret experimental hysteretic currents in darkness, and to quantify the role played by the selective contacts in these experiments.

Contenidos

1. Introducción	13
1.1. Motivación	14
1.2. Objetivos y metodología	15
1.2.1. Objetivos	15
1.2.2. Metodología	15
1.3. Estructura de la tesis	16
1.4. Conceptos previos	18
1.4.1. Composición y estructura de las Células Solares de Perovskita	18
1.4.2. Migración de iones	20
1.4.3. Nomenclatura utilizada en Células Solares de Perovskita	22
2. Simulación Numérica de Células Solares de Perovskita	27
2.1. Introducción	28
2.2. Estructura de las Células Solares de Perovskita	29
2.3. Ecuaciones para Simulación Numérica de Células Solares de Perovskita	32
2.3.1. Ecuaciones para el transporte electrónico	32
2.3.2. Ecuaciones para el transporte iónico	34
2.3.2.1. Distribución Real de Iones en Estado Estacionario (Distribución DD)	35
2.3.2.2. Distribución Dipolar de Iones	35
2.3.3. Condiciones de Contorno	36
2.3.4. Especies iónicas y naturaleza de las PSCs	37
2.4. Resultados	38
2.4.1. Efecto del tipo de ion en el Diagrama de Bandas de las PSCs	38
2.4.1.1. Cortocircuito	39
2.4.1.2. Circuito Abierto	41
2.4.2. Efecto del Tipo de Conductividad del Semiconductor (PVK)	42
2.4.2.1. Cortocircuito	42
2.4.2.2. Circuito abierto	43
2.4.3. Desplazamiento Neto de Aniones y Cationes	43

2.4.4.	Distribución Dipolar de Iones	44
2.4.4.1.	Cortocircuito	44
2.4.4.2.	Circuito Abierto	46
2.4.5.	Comparación entre las Distribuciones DD y Dipolar	48
2.4.5.1.	Curvas $J - V_{ap}$ 'fast' bajo iluminación	50
3.	Análisis de la Influencia de Heterouniones de Contactos Selectivos en el Funcionamiento de las Células Solares de Perovskita.	53
3.1.	Introducción	54
3.2.	Teoría	56
3.2.1.	Estructuras Capa de Transporte de Carga (CTL)/Perovskita (PVK)	56
3.2.2.	Modelo Numérico de simulación	56
3.2.2.1.	Condiciones de contorno en las uniones Metal/CTL	58
3.2.2.2.	Condiciones de contorno en las interfaces Perovskita/CTL	59
3.2.3.	Parámetros de Simulación	59
3.3.	Resultados y Discusión	62
3.3.1.	Circuito Abierto	62
3.3.2.	Cortocircuito	66
3.3.3.	Efecto del Tipo de Semiconductor	67
4.	Modelo de Transferencia de Carga entre las Capas Activa y de Transporte	69
4.1.	Introducción	70
4.2.	Modelos de Recombinación	72
4.3.	Resultados	76
4.3.1.	Método	77
4.3.2.	Recombinación en el sustrato. Interacción con los iones	78
4.3.3.	Recombinación en las interfaces pvk/CTL. Interacción con los iones	79
4.3.3.1.	Efecto del espesor δ	82
4.3.3.2.	Efecto de la concentración de iones N_{ion}	84
4.3.3.3.	Efecto de la alineación de bandas en las interfaces	85
4.3.4.	Aproximación a resultados experimentales: Pérdidas	89
4.4.	Discusión	93
5.	Conclusiones y trabajo futuro	95
5.1.	Conclusiones	96
5.2.	Trabajo futuro	98
5.2.1.	Automatizaciones en el simulador	98
5.2.1.1.	Cálculo automático de valores semilla iniciales	98
5.2.1.2.	Cálculo automático de los valores de la concentración de iones	98
5.2.2.	Modelado de dispositivos de perovskita de n capas	98
5.2.3.	Curvas $J - V_{ap}$ con velocidad de barrido finita. Análisis temporal	101

5.2.4.	Curvas $J - V_{ap}$ con iluminación	102
5.2.4.1.	Caso ideal sin pérdidas resistivas	102
5.2.4.2.	Pérdidas resistivas	103
5.2.5.	Tasa de recombinación dependiente de la concentración de iones	104
Referencias		105
Apéndices		113
I.		115
I.1.	Efectos de alta inyección en curvas $J - V_{ap}$ de PSCs	116
I.2.	Recombinación superficial en ausencia de iones.	118
I.3.	Recombinación superficial aplicada a sólo una de las dos interfaces.	121
II.		125
II.1.	El simulador de PSCs	125
II.1.1.	Ejemplos de modelado de otras estructuras	126
III.		129
III.1.	Publicaciones.	129

1

Introducción

1.1. Motivación	14
1.2. Objetivos y metodología	15
1.2.1. Objetivos	15
1.2.2. Metodología	15
1.3. Estructura de la tesis	16
1.4. Conceptos previos	18
1.4.1. Composición y estructura de las Células Solares de Perovskita	18
1.4.2. Migración de iones	20
1.4.3. Nomenclatura utilizada en Células Solares de Perovskita	22

1.1. Motivación

Las perovskitas híbridas han atraído el interés de los investigadores en la última década, a causa de las interesantes propiedades optoelectrónicas y ventajas que presentan respecto a otros materiales en diferentes campos de aplicación: Facilidad de síntesis a baja temperatura, a partir de materiales comunes, obteniéndose capas de material de gran calidad a nivel optoelectrónico a menor coste energético que para otros materiales, como por ejemplo el silicio [1]. Se utilizan principalmente como material semiconductor absorbente de luz en las células solares de perovskita a causa de su ancho de banda prohibida directo, alto coeficiente de absorción, baja densidad de defectos [2], un alto coeficiente de difusión [3], alta movilidad de portadores de carga [4], y más recientemente, en combinación con otros materiales como el propio silicio para su uso en células tándem [5]. Sin embargo, sus aplicaciones se extienden a otros campos de la física y química, como la fabricación de diodos LED [6], e incluso láser [7], a menor coste del habitual. Es posible dar utilidad hasta a su principal inconveniente, la degradación en el tiempo como material orgánico debida a su interacción con el entorno, mediante diferentes aplicaciones: Uso como sensores de humedad o gases, que al ser absorbidos en su superficie alteran su conductividad [8]; o como catalizador en procesos para obtención de hidrógeno mediante la fotólisis del agua y metano mediante reducción de CO_2 [9].

En relación a su uso en sistemas fotovoltaicos, el funcionamiento de las células solares de perovskita obedece a una serie encadenada de mecanismos optoelectrónicos que permiten la conversión de la energía de la luz en energía eléctrica. Dichos mecanismos comprenden la fotogeneración de portadores de carga en la perovskita, el transporte de carga hacia los contactos selectivos, y la extracción de carga por los electrodos (ver en más detalle en el Capítulo 2). En estas células solares, la eficiencia se puede ver mermada por la combinación de la migración de iones en el interior del material, que apantallen el campo eléctrico, y los mecanismos de recombinación en las interfaces perovskita/contactos selectivos. La combinación de ambos mecanismos puede dar lugar a que las curvas de corriente-tensión muestren histéresis. La comprensión de cómo la migración de iones modifica la recombinación en las interfaces es esencial para mejorar el rendimiento de este tipo de dispositivos.

Una herramienta comúnmente utilizada para el análisis del impacto de distintos mecanismos físicos en la eficiencia de la célula solar es un simulador optoelectrónico que modele el dispositivo completo. En particular, los simuladores a nivel macroscópico de difusión-deriva (DD) permiten: (1) Predecir la respuesta fotovoltaica a partir de ecuaciones físicas que incorporan los mecanismos de funcionamiento a nivel macroscópico, (2) comprender el efecto de cada mecanismo sobre la eficiencia/comportamiento de la célula solar, y (3) analizar las vías de optimización de un dispositivo. No obstante, proporcionar una visión completa del dispositivo es un problema complejo, debido a la variedad de mecanismos físicos que influyen en la respuesta de un dispositivo multicapa. Modelos eléctricos que incluyan ecuaciones unidimensionales de transporte y recombinación y permitan explicar resultados experimentales sobre células completas, pueden proporcionar una visión relevante del funcionamiento de estos dispositivos. En particular, para modelar el comportamiento de células solares de perovskita, se deben tener en cuenta modelos eléctricos más complejos en las interfaces junto con modelos de migración de iones.

1.2. Objetivos y metodología

1.2.1. Objetivos

La presente tesis tiene como objetivo el estudio del comportamiento de las células solares avanzadas de perovskita ('Perovskite Solar Cells' o 'PSCs') mediante el modelado de la migración de iones y los mecanismos de recombinación. Como se mencionó anteriormente, este tipo de célula solar ha presentado el mayor crecimiento sostenido en rendimiento de los últimos años [10].

A lo largo de este trabajo se desarrolla un simulador numérico optoelectrónico de PSCs. Se van incorporando progresivamente modelos matemáticos que describen distintos mecanismos físicos específicos característicos de las PSCs, como la migración de iones y la recombinación cruzada en las interfaces perovskita/contacto selectivo. La incorporación de estos modelos al núcleo del simulador de DD permite explicar experimentos temporales como, en particular, curvas de corriente-tensión. Se demuestra cómo estos modelos son esenciales para una correcta interpretación de dichos experimentos.

1.2.2. Metodología

La evolución del simulador condiciona lo que va a ser analizado en cada etapa de la tesis. Se han seguido los siguientes pasos a lo largo de este trabajo:

1. Desarrollo de un simulador numérico simplificado de una célula solar, constituida por una capa de material absorbente y dos contactos modelados mediante condiciones de contorno (i.e. contactos metálicos, o bien de longitud física despreciable comparados con la capa activa).
2. Aplicación del simulador simplificado a una célula solar de perovskita: Asignación de valores de los parámetros físicos de la perovskita a la capa activa, e incorporación del mecanismo físico de conducción iónica (característico de la perovskita) utilizando un modelo de iones fijos o móviles en el interior de la capa activa.

Con este modelo inicial de PSC simplificado de una capa ya es posible determinar las distribuciones de iones en la perovskita y relacionarlas con las distintas magnitudes físicas de la célula solar [11, 12], así como generar curvas $J - V_{ap}$ que incluyan el fenómeno de histéresis. Inicialmente, se simulan barridos desde polarización inversa a directa y viceversa con valores límite de velocidad de barrido ($\Delta V_{ap}/\Delta t$) tendiendo a infinito. De esta forma, la distribución de iones permanece fija en su valor inicial en cada uno de los barridos, aunque es diferente para cada barrido, generando así diferentes curvas $J - V_{ap}$.

3. Ampliación del simulador para considerar células solares reales multicapa, no simplificadas (sean o no PSCs): Modelado de uno o ambos contactos como heteroestructuras, introduciendo capas de longitud física no nula y parámetros físicos de materiales utilizados en las PSCs. Se introducen condiciones de contorno entre las capas de la heteroestructura y se calcula el potencial de contacto V_{bi} en función de las funciones trabajo de las capas aisladas.

Modelando la PSC como una heteroestructura de dos o tres capas ya es posible estudiar la influencia de las regiones de los contactos reales sobre las distribuciones de carga electrónica e iónica y el resto de magnitudes eléctricas de la PSC, así como generar curvas $J - V_{ap}$ con histéresis [13].

4. Incorporación de modelos de recombinación localizada en las interfaces entre capas ('recombinación superficial') para distintos mecanismos de recombinación. El objetivo es dilucidar qué mecanismos de recombinación son los causantes de determinados fenómenos de histéresis observados en curvas $J - V_{ap}$ experimentales y delimitar las regiones cercanas a la interfaz donde se produce la recombinación.

En este sentido, se propone un modelo propio de recombinación cruzada entre capas. Su incorporación en el simulador permite, en primera aproximación, confirmar la interrelación existente entre la histéresis y este tipo de 'recombinación superficial cruzada'.

5. Ampliación del simulador para analizar una célula solar real de n capas, con vistas a la inclusión, en estudios futuros, de nuevos mecanismos como la presencia de capas de Helmholtz en la perovskita [14, 15]; o bien, con vistas al estudio de células solares emergentes basadas en perovskita pero de estructura más compleja, como las tipo tándem perovskita/Si [16].

1.3. Estructura de la tesis

La presente tesis se divide en 5 capítulos. Cada capítulo puede ser leído independientemente de los demás; sin embargo, es recomendable leerlos en orden, pues como se ha mencionado en el apartado de metodología, este trabajo desarrolla un simulador de PSCs en el que se incorporan mejoras y complejidad de forma progresiva. El Capítulo 1 incluye los conceptos básicos sobre PSCs utilizados en el resto de capítulos. El Capítulo 2 se centra en el estudio del efecto de diferentes distribuciones de iones móviles sobre el funcionamiento interno de una PSC simplificada (los contactos selectivos, o capas transportadoras de electrones y huecos, se incorporan como condiciones de contorno, no como capas físicas). En el Capítulo 3 se amplía el estudio anterior incorporando las capas transportadoras de electrones y huecos. Se modifica el simulador numérico para considerar la estructura completa, formada por la perovskita situada entre las dos capas transportadoras de carga. Se presta atención a la región localizada entre la perovskita y cada una de las capas transportadoras de electrones o huecos. El Capítulo 4 analiza mecanismos de recombinación interfacial de carácter local y su interacción con las distribuciones globales de iones en toda la capa activa. Se da explicación a fenómenos de histéresis medidos en oscuridad. En el Capítulo 5 se proponen las conclusiones de todo el trabajo e ideas para trabajos futuros.

1. El presente Capítulo 1 incluye los objetivos, metodología y descripción de la estructura de la tesis, así como un apartado de conocimientos previos sobre las PSCs, incluyendo su funcionamiento básico y nomenclatura específica utilizada en estos dispositivos.
2. En el Capítulo 2, sobre el modelo de PSC simplificada de una capa, se simulan los casos de 0, 1 o 2 iones móviles y se estudia el efecto de sus diferentes distribuciones sobre las de electrones, huecos, campo eléctrico interno y corriente de la PSC; a su vez, se estudia la influencia del tipo de dopado de la perovskita. Posteriormente, sobre el mismo modelo de PSC simplificada, y centrándose en el caso de dos iones móviles, se modelan las distribuciones reales de iones mediante una distribución dipolar (caracterizada por tres parámetros: posición de la distribución, anchura y concentración de carga iónica).

3. En el Capítulo 3, sobre un modelo de PSC más realista de tres capas, se estudia la influencia de la distribución de iones sobre las distribuciones de portadores y los diagramas de bandas de la estructura completa para valores significativos de polarización externa (equilibrio, cortocircuito, circuito abierto). En la interfaces entre las perovskita y cada capa transportadora de carga se incluye un modelo simplificado de recombinación interfacial que se perfila en el siguiente capítulo.
4. En el Capítulo 4, el estudio se centra en las interfaces de las heterouniones de la PSC: Se implementan diferentes tipos de recombinación localizada en las mismas y se investiga su interacción con las distribuciones globales de iones, en condiciones de oscuridad para no tener en cuenta la influencia de la luz como variable añadida. Tras comprobar mediante simulación la incapacidad de los modelos habituales de recombinación para explicar cualitativamente ciclos de histéresis experimentales, se propone un modelo de recombinación cruzada que, sólo en conjunción con los iones, sí es capaz de explicar esos ciclos experimentales de histéresis. Se estudia la influencia de diferentes parámetros físicos de la heteroestructura (localización, concentración iónica, alineación de capas) sobre dicho modelo. Además, añadiendo una resistencia de pérdidas en la PSC se consigue explicar de forma cuantitativa valores de corriente medidos en curvas $J - V_{ap}$ experimentales [17]; finalmente, se obtienen curvas con histéresis similares (en primera aproximación) a algunas observadas experimentalmente en condiciones de oscuridad. Se comprueba asimismo que el modelo también funciona bajo iluminación.
5. La tesis termina en su Capítulo 5 con las conclusiones generales e indicaciones sobre trabajo futuro; concretamente, mejores aproximaciones para las PSCs que incluyan mecanismos físicos asociados a las capas de Helmholtz. Se incluye también una breve referencia a un módulo de evolución temporal para analizar barridos con velocidad diferente al valor infinito o cero.
6. Se incluyen finalmente dos apéndices; el primero contiene determinados resultados complementarios a los obtenidos en el Capítulo 4; el segundo, una breve descripción del simulador y software asociado desarrollados durante la tesis, con ejemplos de posibles aplicaciones alternativas a la simulación de PSCs.

1.4. Conceptos previos

1.4.1. Composición y estructura de las Células Solares de Perovskita

Las PSCs están constituidas por una capa de perovskita absorbente de luz encapsulada entre capas selectivas para electrones y huecos. En general, la perovskita es un material con fórmula ABX_3 . En la fase cúbica de alta temperatura, la perovskita tiene un catión B en coordinación 6 con un octaedro de aniones X, y otro catión A que ocupa el sitio de coordinación cuboctahedral 12.

Se ha estudiado y documentado el uso de numerosos materiales para cada una de las capas de la PSC [18], pero la configuración con mejores resultados y más extensamente estudiada se muestra en la Figura 1.1(a), donde una primera capa de TiO_2 se hace crecer sobre el sustrato de óxido de estaño dopado con flúor (FTO)/Glass (habitualmente, una estructura mesoporosa de apoyo situada sobre una capa compacta); después, la perovskita de yoduro de plomo y metilamonio $CH_3NH_3PbI_3$ (denominada $MAPbI_3$ de aquí en adelante) y finalmente el 2,2'(7,7')-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenil-amina)9,9'-spiro bi-fluoreno(spiro-OMeTAD). Los electrodos metálicos suelen ser de oro, para conseguir mejor conexión con la carga (R_{load}), aunque también se usan otros metales no preciosos [19]. Así, en esta estructura 'regular', la luz cruza el sustrato a través de la capa 'glass' y el óxido conductor transparente (TCO), y después atraviesa la capa de transporte de electrones (ETL) para ser absorbida en la perovskita, quedando la capa de transporte de huecos (HTL) al final del recorrido de la luz. Otra importante configuración es la de la Figura 1.1(c), conocida como estructura 'invertida'. Aquí, en la misma dirección de recorrido para la luz, la secuencia de capas es glass/TCO/HTL/perovskita/electrodo metálico [20]. Los contactos selectivos para estos dispositivos son principalmente derivados de fullerenos y componentes orgánicos, siendo el [6,6]fenil-C61-ácido butírico metil ester y el poli(3,4-etilendioxitiofeno) dopado con poli(4-estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) respectivamente, las ETL y HTL más comunes.

Sin embargo, independientemente de la configuración, $MAPbI_3$ ha demostrado ser la perovskita más representativa para aplicaciones fotovoltaicas. Como describen sistemáticamente Stoumpos y colaboradores [21], en su fase cúbica a alta temperatura, el catión orgánico metil amonio $CH_3NH_3^+$ (MA) es A

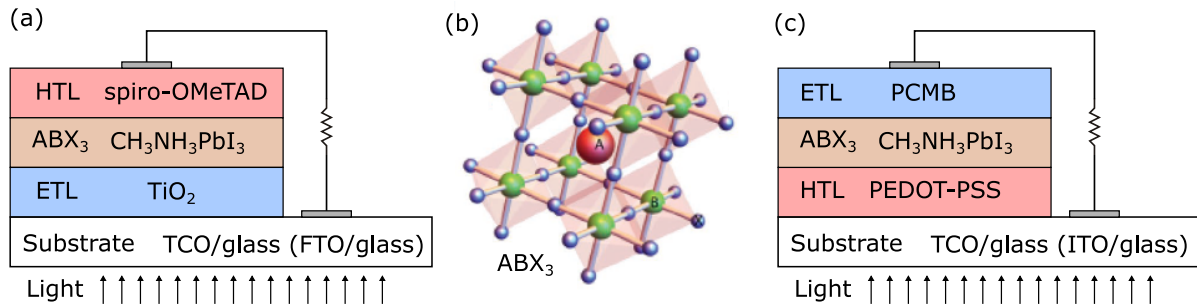


Figura 1.1: Estructuras básicas de PSCs en configuración a) regular, c) invertida. b) Estructura cristalina de materiales de perovskita en fase cúbica ABX_3 , donde A, B, y X son $CH_3NH_3^+$, Pb_2^+ , y I^- , respectivamente, para $CH_3NH_3PbI_3$.

en la fórmula general de la perovskita, mientras que el plomo y el halógeno son B y X respectivamente, siendo la estructura cristalina la mostrada en la Figura 1.1(b). Es importante indicar que MAPbI₃ tiene un ancho de banda prohibida óptimo ($E_g \approx 1.6$ eV) [21–24] y la deposición del material sigue procesos de fabricación basados en soluciones sencillas, e.g., recubrimiento por deposición o inmersión [25, 26], obteniéndose como resultado capas con buena calidad cristalina y tasas de reacción relativamente altas, incluso en procesos de baja temperatura. Se han calculado valores teóricos estimados de eficiencia de conversión de energía ('PCE') en torno al 31 % para una célula solar monounión basada en MAPbI₃ de 500 nm de grosor, con $J_{sc} \approx 26$ mA cm⁻², $V_{oc} \approx 1.3$ V, y 91 % de factor de relleno ('FF') [27].

Otra cuestión importante es que la conductividad eléctrica intrínseca al MAPbI₃ puede ser cambiada de tipo p a n mediante condiciones de crecimiento controladas, i.e. ajustando la concentración de defectos donadores o aceptores superficiales [28]. Por ejemplo, recientes estudios han mostrado que la exposición a un exceso de vapor de I₂ a presión puede crear conducción de tipo p intrínseca al MAPbI₃ [29, 30]. Este carácter ajustable de la conductividad ha producido una dispersión significativa en las representaciones de diagramas de bandas de energía de las PSCs. Mientras varios estudios han identificado o asumido un carácter intrínseco de la perovskita, dando como resultado una heterounión p-i-n, otros sugieren heterouniones p⁺-p-n o p-n-n⁺ [31]. Las dos posibles situaciones en los diagramas de bandas quedan reflejadas en la Figura 1.2a y 1.2b para condiciones de cortocircuito (SC) y circuito abierto (OC), respectivamente. No se esperan importantes diferencias en OC, pero en SC la generación de fotocorriente ('photo-current', PC) es muy sensible a la naturaleza de los portadores minoritarios.

En lo referente al rendimiento general, las otras dos perovskitas características son el haluro híbrido CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x y el compuesto de catión formamidina (FA), HC(NH₂)₂PbI₃ [32]. Sobre la primera, se ha observado que la incorporación del cloro principalmente mejora la transferencia de portadores a

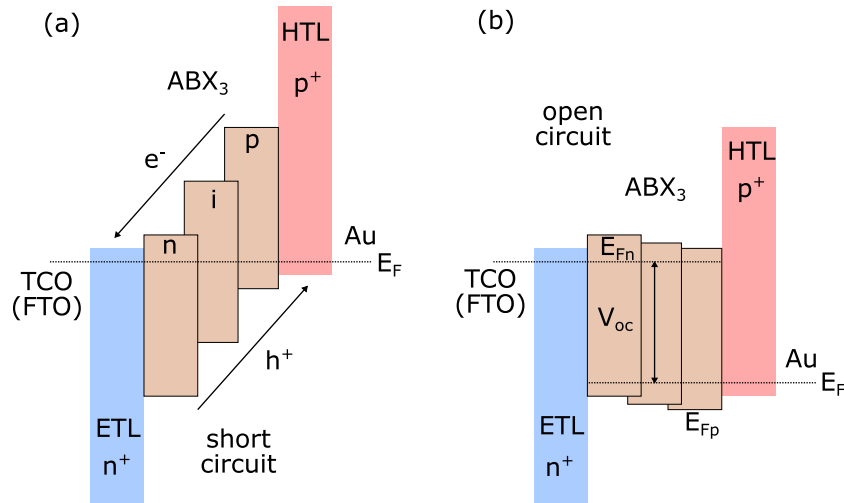


Figura 1.2: Diagrama de bandas de energía general en a) SC y b) OC para diferente conductividad de la perovskita, siendo E_F el nivel de Fermi en equilibrio y E_{Fn} y E_{Fp} los quasi-niveles de Fermi para electrones y huecos, respectivamente.

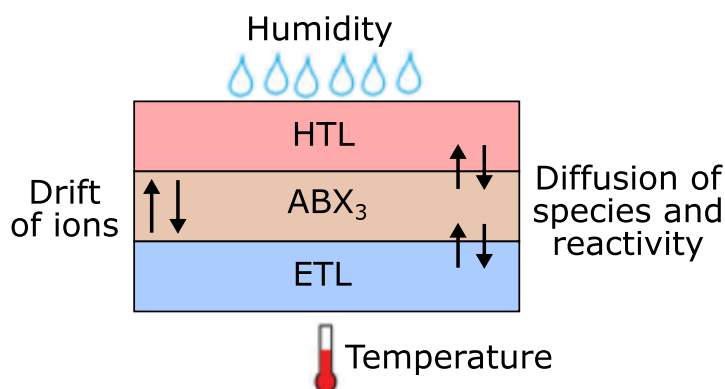


Figura 1.3: Principales factores que contribuyen a los procesos de degradación en las PSCs.

través de los interfaces de la heterounión [33] en los dispositivos basados en FAPbI_3 , y se ha obtenido una absorción más amplia en la región del infrarrojo [34]. Además, una importante consecuencia de la estructura de la PSC y materiales relacionados es la ocurrencia de procesos de degradación significativos. Aunque la degradación no sea el objeto de este trabajo, mencionaremos brevemente algunos puntos importantes sobre esta cuestión. Estos mecanismos quedan resumidos en la Figura 1.3, con la humedad como el primero a resaltar. La degradación del MAPbI_3 en aire húmedo procede de dos reacciones que compiten entre ellas: (i) La generación de una fase hidratada de MAPbI_3 por incorporación de H_2O , y (ii) la formación de PbI_2 por la desabsorción de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ [35]. Posteriormente, tiene lugar pérdida de CH_3NH_3^+ y I^- y descomposición en PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, y PbO [36]. Incluso si el material es adecuadamente encapsulado (o medido en laboratorio en atmósfera inerte), los dispositivos todavía pueden ser inestables. En particular, se ha observado que el transporte iónico inducido por el campo eléctrico puede llevar a la reacción química de los contactos externos con iones de yodo [37, 38]. Además, la temperatura puede inducir descomposición a temperaturas locales en torno a 100°C y transiciones de fase en torno a 57°C . Este es un factor catalizador de otros procesos de degradación.

1.4.2. Migración de iones

La evidencia experimental y los modelos teóricos para transporte simultáneo de electrones/huecos e iones en materiales de perovskita híbrida muestran que las PSCs exhiben características de conducción mixta iónico-electrónica. La conducción electrónica es común y necesaria en los materiales fotovoltaicos, pero un fácil transporte de iones por saltos entre sitios favorables de la red es una característica menos usual que aparece inesperadamente [39]. Este efecto causa un enorme impacto en la comprensión de cómo opera un dispositivo PSC, e implica que propiedades generales tales como la curvatura interna de bandas, la distribución del campo eléctrico y las características de inyección de portadores en las fronteras con los contactos, pueden sufrir cambios dinámicos en diferentes escalas de tiempo durante la operación del dispositivo. Así, características que se dan por seguras en otros dispositivos semiconductores bien conocidos, cambian y fluctúan en una PSC. Esto crea una barrera importante de conocimiento y control; por ejemplo, los resultados de muchas técnicas dejan de ser fiables, ya que dependen de detalles del

protocolo de medida. Diferentes contribuciones de iones dentro de la capa de perovskita pueden alterar la operación electrónica al iluminar con luz solar. Este hecho tiene importantes implicaciones en términos de estabilidad a largo plazo [40] y eficiencia de la célula solar [41].

En los materiales de perovskita, las especies iónicas móviles están asociadas a vacantes, iones o defectos intersticiales [40]. Estudios de Teoría Funcional de la Densidad ('Density Functional Theory', DFT) a temperatura ambiente sobre MAPbI₃ muestran la existencia de altas concentraciones de vacantes de yodo y MA [42]. Algunos estudios de los principios básicos de las perovskitas MAPbI₃ han mostrado que la especie más difusiva (mayor movilidad) es el anión I⁻ [40, 43], y sugiere el requisito de un largo periodo de tiempo para la migración de Pb y vacantes de MA. Esto fue posteriormente apoyado mediante cálculos teóricos [44, 45] que identificaron las vacantes de yodo como el defecto con la energía de formación más baja (≈ 0.67 eV) en MAPbI₃, similar a valores aportados por Eames et al. [40]. Sin embargo, otros estudios experimentales han confirmado el movimiento de MA⁺ [46], con otros autores incluso indicando la migración de ambos iones I⁻ y MA⁺ [47]. Algunos estudios sobre MAPbI₃ sugieren una importante concentración en equilibrio de vacantes de yodo I⁻, plomo (Pb²⁺) y CH₃NH₃⁺ (también denominado MA⁺), con sus respectivos iones de carga opuesta. Otras especies móviles como oro [48] o hidrógeno [49] también han sido detectadas en semiconductores de perovskita.

Por lo tanto, ha sido difícil identificar qué iones contribuyen a la fuerte conductividad iónica observada. Sin embargo, recientes experimentos sobre conducción iónica en perovskitas permitieron a Senocrate et al. concluir lo siguiente [29]: Identificaron al ión I⁻ como la especie iónica móvil de amplio rango dominante en la perovskita (corroborado por Li et al. [50] a partir de microscopía de imagen PL de campo amplio) haciendo pasar una pequeña corriente (nA) durante una semana a través de una célula de Faraday de tipo +Cu/MAPbI₃/AgI/Ag⁻, mientras que las subsecuentes medidas de difracción de rayos-X (XDR) mostraron que el único cambio de fase que tuvo lugar fue la formación de CuI en la cara Cu/MaPbI₃. Además, determinaron una difusión de rango no amplio para iones de MA⁺, por medio de una medida similar sobre una célula de +Pb/MAPbI₃/AgI/Ag⁻ y experimentos de difusión de trazadores sobre gránulos de MAPbI₃ enriquecida (¹³C- y ¹⁵N) en contacto unos con otros. Los autores midieron entonces la evolución del potencial en una configuración galvanoestática de corriente continua para un gránulo puro de MAPbI₃ mientras variaban la presión parcial de I₂, permitiendo la estimación de los valores de conductividad electrónica e iónica en un rango de valores de presión parcial. Encontraron que la conductividad iónica se reducía incrementando la presión parcial del I₂, y lo relacionaron con la ocupación de las vacantes de yodo, estableciendo así la migración de vacantes de yodo como el mecanismo primario de movimiento iónico a través de la perovskita. Sin embargo, a modo de generalización, para el análisis de estado estacionario consideramos sólo dos especies iónicas, cationes y aniones, y asumimos neutralidad de carga iónica en el conjunto de la perovskita.

Habitualmente, hay dos factores principales que hacen que el movimiento de iones altere el funcionamiento de la célula solar. Primero, el campo eléctrico interno creado por cualquier voltaje de polarización, o por el efecto del fotovoltaje inducido por luz, produce acumulación de iones en las interfaces de los contactos [51]. Esta acumulación de carga tiene un muy fuerte efecto sobre la capacidad superficial medida, [52, 53], a la cual se ve cambiar dramáticamente dependiendo del material del contacto [54–57].

Este mecanismo puede tener un impacto importante sobre la degradación de los contactos [19] (resaltada en la Figura 1.3). Esto sucede porque, por una parte, los iones móviles dentro de la estructura de la perovskita muestran un movimiento muy lento que progresivamente se ajusta a la variación del potencial. Este hecho apunta a una importante influencia de la polarización superficial sobre los cambios de dinámica lenta observados en las medidas. Además, los iones acumulados en las interfaces pueden iniciar reacciones electroquímicas lentas e incluso penetrar en los contactos selectivos, produciendo degradación severa [37]. El segundo efecto asociado a la migración de iones se refiere a la influencia de la distribución de campo eléctrico sobre la recolección de carga. En una PSC, es esperable un gran valor del potencial de contacto (V_{bi}), y este valor original puede ser modulado por la deriva de iones, modificando las propiedades de recolección de carga [40, 58–60]; en consecuencia, el campo interno es apantallado por la distribución de iones y el campo eléctrico neto modifica el valor de la fotocorriente.

1.4.3. Nomenclatura utilizada en Células Solares de Perovskita

La mayor parte de la nomenclatura y forma de representación de resultados en PSCs es la misma que en otras células solares; sin embargo, aparecen términos específicos para fenómenos sólo presentes en ellas, y métodos o representaciones especiales. Se presenta a continuación una breve resumen de lo utilizado en la presente tesis.

1. Barrido 'RF' y 'FR': El barrido es un procedimiento que consiste en la aplicación a la PSC de diferentes valores de polarización externa de forma sucesiva a una velocidad constante de cambio ('Swept Rate' $SR = \Delta V_{ap}/\Delta t$ (V/s)), comenzando desde un valor inicial en estado estacionario.

En todas las células solares, PSCs incluidas, se suele denominar 'RF' al barrido efectuado desde un valor estacionario inicial en polarización inversa ('Reverse') hasta acabar en otro en polarización directa ('Forward'). Asimismo, se suele denominar 'FR' al efectuado en sentido contrario, desde un valor estacionario inicial en polarización inversa hasta acabar en otro en polarización directa.

2. Barrido 'slow' y 'fast': En células solares convencionales, los portadores de carga libre (electrones y huecos) se consideran rápidos, por lo que las distribuciones de densidad de carga libre se consideran en estado estacionario para cada valor de V_{ap} independientemente del valor de la velocidad de barrido. En PSCs, la movilidad de los iones es muchos órdenes de magnitud menor que la de los portadores libres, siendo posible que la distribución de iones al final de un intervalo temporal Δt correspondiente a un cambio entre dos valores de polarización ΔV_{ap} no alcance su valor estacionario. En cualquier caso, independientemente del sentido del barrido (RF o FR), se puede hablar de dos situaciones límite según el valor de $\Delta V_{ap}/\Delta t$ y una situación intermedia entre ellas.

- Barrido lento ('slow'): El valor de $\Delta V_{ap}/\Delta t$ es suficientemente pequeño para que las distribuciones de iones alcancen su valor estacionario al final del intervalo Δt , justo antes del siguiente cambio en el valor de la tensión aplicada V_{ap} . Las curvas $J - V_{ap}$ resultantes tras finalizar un barrido en los dos sentidos 'RF' y 'FR' no presentarían histéresis asociada al movimiento de iones (curva roja en Figura 1.4(b)).

- Barrido rápido ('fast'): El valor de $\Delta V_{ap}/\Delta t$ es tan alto que los iones permanecen en la misma posición. Las distribuciones iniciales de iones permanecen invariables durante todo el barrido (los portadores libres alcanzan su distribución estacionaria para cada valor de V_{ap} , como ya se ha mencionado). Las curvas $J - V_{ap}$ resultantes al finalizar un barrido en los dos sentidos 'RF' y 'FR' pueden presentar histéresis asociada al movimiento de iones (curvas grises en Figura 1.4(b)).

- Barrido intermedio: En el rango de valores de $\Delta V_{ap}/\Delta t$ situado entre estos dos límites, los iones pueden moverse alcanzando distribuciones diferentes a las correspondientes al estado estacionario al final del intervalo Δt , justo antes del siguiente cambio en el valor de la tensión aplicada V_{ap} . Las curvas $J - V_{ap}$ resultantes tras finalizar un barrido en los dos sentidos 'RF' y 'FR' pueden presentar histéresis asociada al movimiento de iones (curvas amarillas en Figura 1.4(b)). El rango de valores de $\Delta V_{ap}/\Delta t$ para que un barrido sea lento, intermedio o rápido depende del valor de la movilidad de los iones en el semiconductor de la capa activa.

En el caso particular de una PSC teórica sin iones móviles, no existiría diferencia entre barridos lentos, rápidos e intermedios: Las curvas $J - V_{ap}$ 'fast' e intermedias coincidirían con la curva 'slow' en todos los casos. Como norma general, salvo que se indique otra cosa, la distribución de iones al inicio de cualquier barrido se considerará en estado estacionario. Por tanto, entre el final de un barrido y el inicio de otro posterior (por ejemplo, entre un barrido 'RF' y otro 'FR') se debe dejar tiempo suficiente para que los iones alcancen el estado estacionario. El programa de simulación desarrollado durante la tesis resuelve ecuaciones diferenciales no dependientes del tiempo; por tanto, sólo se simulan los casos lento y rápido, aunque no por ello las conclusiones de este trabajo pierden generalidad. Para casos intermedios, consultar la sección 5.2.3 del Capítulo 5.

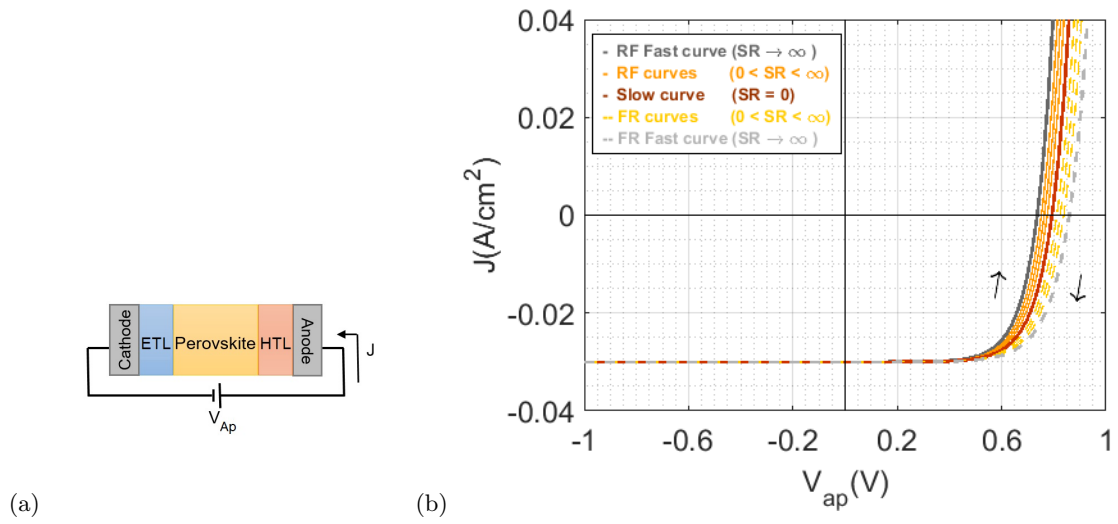


Figura 1.4: (a) Estructura de una PSC y signos convencionales para la tensión aplicada V_{ap} y densidad de corriente J . (b) Ejemplo de curvas $J - V_{ap}$ con histéresis típicas para barridos lentos (rojo), intermedios (amarillo) y rápidos (gris) para una PSC iluminada.

3. Representación de las curvas $J - V_{ap}$: El convenio de signos que se emplea en este trabajo para la tensión aplicada V_{ap} y la densidad de corriente J sigue el criterio definido en la Figura 1.4(a). De esta forma, para $V_{ap} > 0$, $J > 0$ en oscuridad y $J < 0$ bajo iluminación. En el ámbito fotovoltaico, se suele definir la corriente en sentido contrario para facilitar la interpretación de resultados y el cálculo de parámetros como el factor de relleno ('FF'). Dado que en la tesis se trabaja tanto en condiciones de iluminación (Cap. 2-3) como en oscuridad (Cap. 4), se mantendrá el criterio de la Figura 1.4(a), sin alterar el signo de J . Así, en el caso de oscuridad (ejemplo: Figura 1.5(a) se obtendrán las representaciones $J - V_{ap}$ habituales en uniones PN ($J > 0$ para $V_{ap} > 0$ y $J < 0$ para $V_{ap} < 0$); bajo iluminación, en el caso de fotogeneración (ejemplo: Figura 1.5(b) y 1.5 (c), las curvas $J - V_{ap}$ presentarán valores negativos de corriente ($J < 0$) también para valores $V_{ap} < 0$ y valores positivos ($J > 0$) para valores de la tensión aplicada superiores a la tensión en circuito abierto ($V_{ap} > V_{oc}$). A lo largo de la tesis, se indicarán explícitamente los casos en que se usa la representación de $-J$ (ejemplo: Figura 1.5(d)).

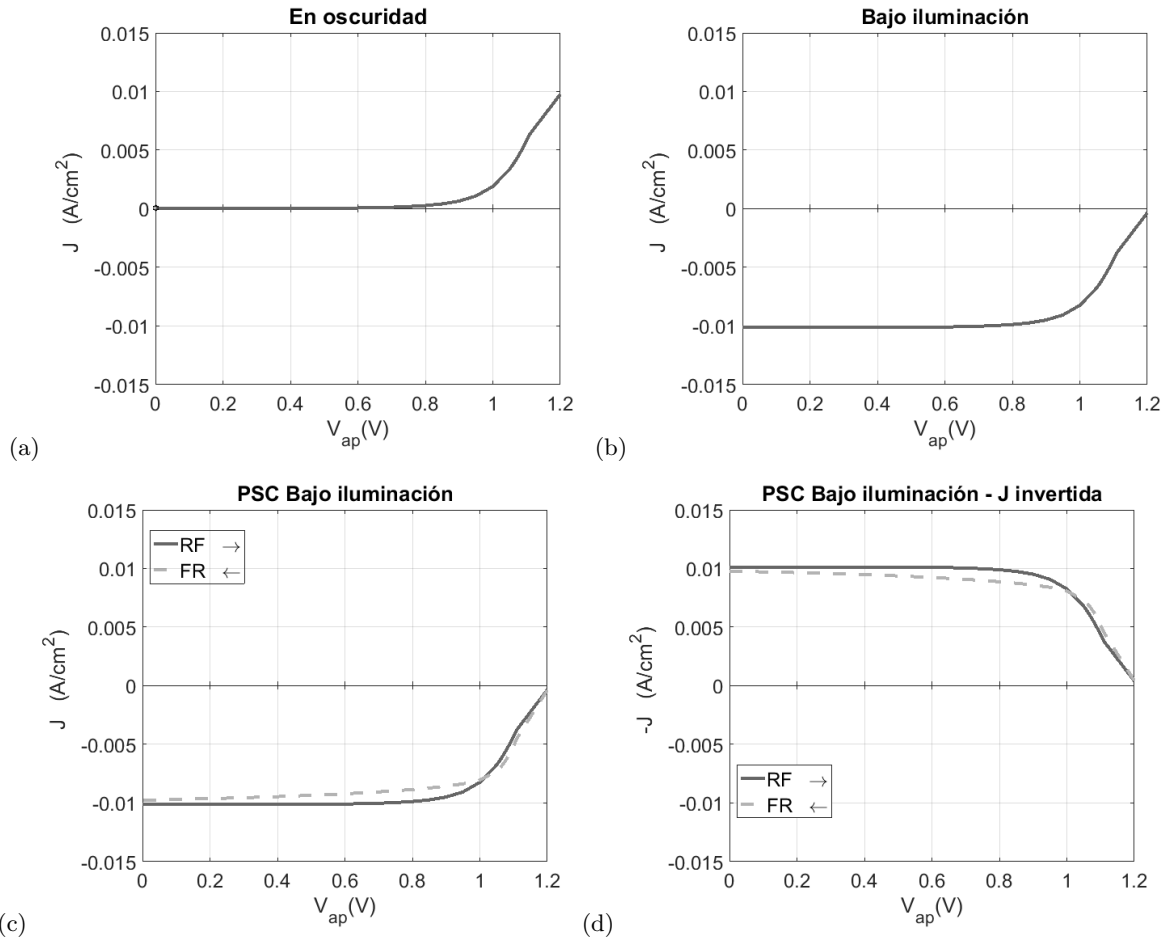


Figura 1.5: Diferentes formas de representación de curvas $J - V_{ap}$ para células solares: (a) Célula solar normal en oscuridad; (b) Célula solar normal bajo iluminación; (c) PSC bajo iluminación, presentando histéresis; (d) Gráfica usual en el ámbito fotovoltaico representando $-J(V_{ap})$.

Simulación Numérica de Células Solares de Perovskita

2.1. Introducción	28
2.2. Estructura de las Células Solares de Perovskita	29
2.3. Ecuaciones para Simulación Numérica de Células Solares de Perovskita	32
2.3.1. Ecuaciones para el transporte electrónico	32
2.3.2. Ecuaciones para el transporte iónico	34
2.3.2.1. Distribución Real de Iones en Estado Estacionario (Distribución DD)	35
2.3.2.2. Distribución Dipolar de Iones	35
2.3.3. Condiciones de Contorno	36
2.3.4. Especies iónicas y naturaleza de las PSCs	37
2.4. Resultados	38
2.4.1. Efecto del tipo de ion en el Diagrama de Bandas de las PSCs	38
2.4.1.1. Cortocircuito	39
2.4.1.2. Circuito Abierto	41
2.4.2. Efecto del Tipo de Conductividad del Semiconductor (PVK)	42
2.4.2.1. Cortocircuito	42
2.4.2.2. Circuito abierto	43
2.4.3. Desplazamiento Neto de Aniones y Cationes	43
2.4.4. Distribución Dipolar de Iones	44
2.4.4.1. Cortocircuito	44
2.4.4.2. Circuito Abierto	46
2.4.5. Comparación entre las Distribuciones DD y Dipolar	48
2.4.5.1. Curvas $J - V_{ap}$ 'fast' bajo iluminación	50

2.1. Introducción

A pesar de los significativos avances en la eficiencia de la conversión de potencia, la comprensión de algunas cuestiones referentes a la fenomenología característica de las células solares de perovskita (PSCs) sigue siendo insuficiente. Entre ellas, se puede destacar la diversidad de dominios temporales t en que transcurren diferentes procesos, la correspondiente evolución dinámica de las distribuciones de carga, y las consecuentes curvas de densidad de corriente - tensión $J - V_{ap}$. Sobre éstas últimas, tiene lugar un debate significativo sobre el fenómeno de la histéresis anómala, que actualmente genera algunas dudas respecto a los últimos estudios sobre PSCs. La cuestión principal es que para las PSCs, alcanzar un estado estacionario bien definido es muy difícil; por ejemplo, la definición fiable de una densidad de corriente en cortocircuito (J_{sc}) o un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) puede ser problemática en algunos casos. En relación con ello, la evaluación de la extracción de carga típica en cortocircuito (SC) o la determinación de la recombinación en circuito abierto (OC) tampoco es tan evidente.

El estudio de las PSCs de alta eficiencia viene acompañado del análisis de los mecanismos fisico-químicos fundamentales en que se basa su funcionamiento. Las PSCs muestran histéresis dinámica en sus curvas $J - V_{ap}$ [54, 61, 62], que es fuertemente dependiente de la velocidad del barrido en tensión aplicado, su dirección (de polarización positiva a negativa, o al revés), el valor de polarización previo al barrido, y los tratamientos de pre-acondicionamiento previos (en oscuridad o bajo iluminación en circuito abierto o cortocircuito) [58, 63]. También muestran una gigantesca respuesta capacitiva a baja frecuencia [40, 64] y resultados experimentales anómalos en los transitorios [51, 59], no observados en las células solares clásicas. Se han propuesto diferentes orígenes posibles para estos fenómenos: Atrapamiento de electrones y huecos [65, 66], iones móviles en la perovskita [67, 68], cambios estructurales o químicos en la estructura [58, 69]. Recientemente, los cambios lentos asociados a la histéresis dinámica en las PSCs han sido atribuidos a la redistribución de iones de movimiento lento [40, 61, 70–72]. El estudio atómico del movimiento de las diferentes partículas involucradas en la dinámica interna de la perovskita (electrones, huecos, moléculas, e iones) también apoya esta afirmación [73]. La naturaleza y escalas de tiempo de estos diferentes movimientos han sido cuantificadas mediante la combinación de principios básicos con técnicas de modelado multiescala de materiales, y técnicas experimentales tales como medidas de difracción de neutrones, dispersión quasielástica de neutrones, y espectroscopía vibracional ultrarrápida [73].

Diferentes modelos teóricos y montajes experimentales ayudan a la interpretación de los efectos del movimiento de iones. Los estudios macroscópicos incluyen el análisis de la conductividad, el modelado de la histéresis dinámica [54, 60, 62], o experimentos en el dominio temporal tales como decaimiento de fotovoltaje [51] o cronofotoamperimetría [40] [59]. El tipo de mecanismos microscópicos que intervienen en la migración, tales como el movimiento asistido por vacantes, o movimiento mediante defectos iónicos o intersticiales, así como los detalles del transporte a través de la perovskita, son temas concretos de estudio [74, 75]. Estos estudios incluyen la determinación de las energías de activación de estos mecanismos de migración utilizando teoría funcional de densidad (DFT) [75], y su comparación con los datos de movimiento físico extraídos de la respuesta corriente-tensión de las PSCs [40]. Además, la determinación directa del coeficiente de difusión iónico ha sido también recientemente abordada [76].

Estudios de alta computación incluyendo estructura electrónica, dinámica molecular y simulación Monte Carlo [74] también arrojan luz sobre los enlaces químicos de las perovskitas híbridas.

En este capítulo se presenta un detallado análisis de los efectos físicos de los iones móviles sobre las propiedades de las células solares. En las células normales, se asume explícitamente que los iones constituyen una densidad de carga fija en segundo plano, que determinan los portadores minoritarios. Sin embargo, nuevos efectos físicos tienen lugar cuando varios tipos de iones pueden fluir dentro del dispositivo. La noción de dopado se convierte en algo problemático; las interfaces pueden experimentar fuertes efectos de acumulación; todas estas cuestiones necesitan una cuidadosa discusión. Para explicarlas, mediante simulación se han utilizado muchos casos diferentes que aportan intuición con base física en los diagramas de energía para poder interpretar una amplia variedad de situaciones experimentales.

2.2. Estructura de las Células Solares de Perovskita

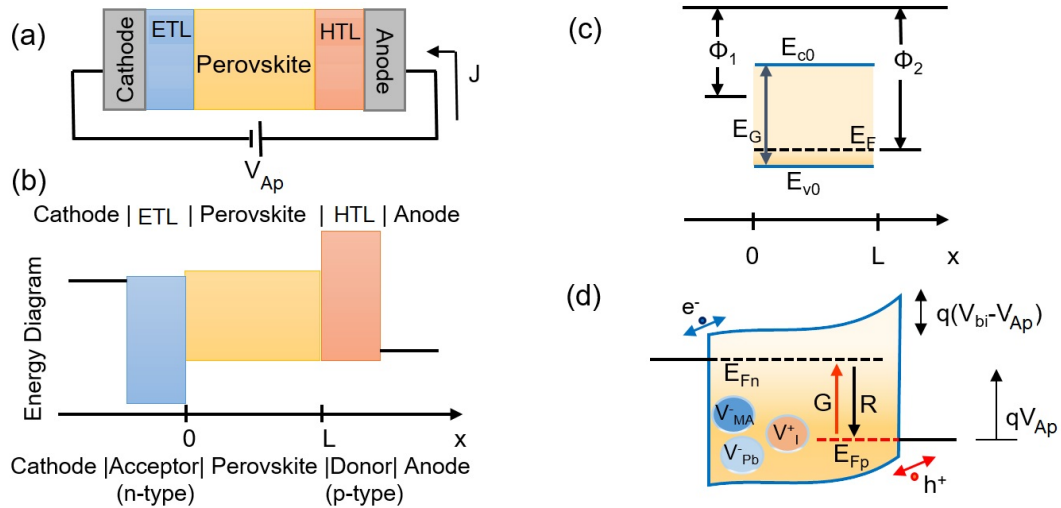


Figura 2.1: a) Capas de la PSC: Cátodo-ETL-perovskita-HTL-ánodo. b) Diagrama de energía de las diferentes capas antes de unirse. c) Diagrama de Bandas de Energía simplificado de una célula solar de tipo p antes de unir las capas, en el que los efectos de la ETL y HTL son incorporados como condiciones de contorno. d) Diagrama de energía de la célula solar con polarización externa V_{ap} aplicada. Sólo los electrones y los huecos contribuyen a la corriente eléctrica.

Con objeto de cuantificar los efectos mencionados anteriormente, es necesario abordar el complejo problema de la simulación del dispositivo considerando no sólo los modelos habituales que combinan electrones y huecos, sino también especies iónicas adicionales (aniones y cationes) que pueden redistribuirse por el interior de la capa absorbente (PVK). Aportaremos aquí una breve reseña de los métodos utilizados para tratar con estos problemas, y presentaremos y discutiremos los más relevantes basándonos en un modelo específico de solución.

El modelado preciso y simulación de dispositivos presenta retos significativos para describir la conducción mixta iónico-electrónica. Una herramienta bien conocida de simulación que admite el estudio

macroscópico de PSCs es la simulación de difusión y deriva (DD) [43, 60, 77]. Aún así, no todas las simulaciones de tipo DD modelan la distribución de iones de la misma manera [11]. La simulación DD se aplica habitualmente a estructuras como la mostrada en la Figura 2.1(a),(b) o la estructura simplificada de la Figura 2.1(c). En estas figuras, se han resaltado el cátodo, en contacto con la ETL (capa bloqueante para huecos), y el ánodo junto a la HTL (capa bloqueante para electrones). Además, se representa la distancia x , con origen en la interfaz ETL/perovskita, que valdrá $x = L$ en la interfaz perovskita/HTL para nuestros propósitos.

Algunas simulaciones DD consideran una distribución iónica en estado estacionario producida por los mecanismos de deriva-difusión en el interior de la perovskita, y los contactos bloqueantes de iones en los extremos de la misma [43, 60, 63, 78]. En esta aproximación, la deriva y difusión de aniones y cationes se acopla al bien conocido modelo de deriva y difusión de electrones y huecos [43, 51, 60]. Vale la pena mencionar los modelos propuestos por van Reenen y otros [78], Richardson et al. [60], O’Kane et al. [63], Calado et al. [43], Gottesman et al. [51], y Neukom et al. [79]. Sus principales diferencias estriban en sus aproximaciones de las condiciones de contorno y la inclusión de diferentes mecanismos físico-químicos en sus modelos. Con objeto de obtener aproximaciones rápidas en la simulación, el uso de distribuciones aproximadas de iones y cationes es práctica común [59, 60, 63]. Otros autores proponen que bajo un campo eléctrico neto $(V_{bi} - V_{ap})/L > 0$ en el interior de la perovskita (siendo V_{bi} el potencial de contacto producido por la diferencia entre las funciones trabajo de los contactos, y V_{ap} el voltaje externo aplicado entre ánodo y cátodo), las vacantes iónicas cargadas positivamente se dirigen hacia la región de la perovskita adyacente a la HTL. Allí, crean una estrecha capa cargada positivamente. Para mantener la neutralidad, una capa cargada negativamente aparece, mediante depleción de las vacantes positivas, en la parte de la perovskita cercana a la ETL. Estas regiones de carga opuesta se denominan capas de Debye [60, 63, 77] [15], y se asemejan a una distribución dipolar de carga en la que las cargas tanto positivas como negativas quedan confinadas en finas láminas cerca de las interfaces [59, 80], con longitudes de Debye para los iones de valor [15]

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{q^2 N}} \quad (2.1)$$

donde ε_r y ε_0 son la permitividad relativa y del vacío, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, q la carga elemental, y N la densidad total de iones móviles que crean la carga espacial interfacial de la capa difusa. La estructura de bandas de energía del semiconductor de perovskita, vista por los portadores de carga, es modificada electrostáticamente por las capas de Debye, que actúan para apantallar el campo originado por el potencial de contacto. [63]. A altas concentraciones de iones, las longitudes de Debye son más de dos órdenes de magnitud menores que la anchura de la perovskita (unos pocos nanómetros, en comparación con sus cientos de nanómetros). La inclusión de estas finas capas en las simulaciones representan un desafío computacional. Por esta razón, Richardson et al. [60] y O’Kane et al. [63] aportaron un modelo que añade expresiones asintóticas para la carga en las capas de Debye a las simulaciones DD. En este modelo, las caídas exponenciales de potencial están asociadas a las

capas de Debye, y se asume un campo eléctrico compensado constante en el sustrato entre dichas capas. Este modelo necesita ulterior discusión, referente a la importante cuestión de la acumulación de carga en las interfaces de los contactos, que explican las capacidades gigantes detectadas, tal como se describe posteriormente.

Otras simulaciones DD incorporan modelos cualitativos, incluyendo diagramas de energía esquemáticos para la distribución del campo eléctrico compensado en el sustrato tras la migración de las vacantes iónicas [40, 59, 81]. Hay autores que esperan que la magnitud de J_{sc} sea controlada por la zona hasta la que el campo eléctrico es apantallado [40, 58]. Tress et al. [58] resolvieron las ecuaciones de DD modificando el potencial de contacto en relación a la magnitud de la compensación de campo eléctrico en el sustrato. Sugirieron que la histéresis observada en los barridos $J - V_{ap}$ (dependiente de la velocidad de barrido) está relacionada con un lento proceso de cambio inducido que tiende a reducir el campo eléctrico en el dispositivo para cada valor de voltaje externo aplicado, modificando así las eficiencias de recolección de carga [58]. De manera similar, Zhang et al. [81] también propusieron que la presencia de estos iones en las interfaces atrae carga que modifica el doblado de las bandas de energía. Esta carga en la interfaz afecta al valor de la fotocorriente (PC) obtenida. En ese trabajo, Zhang et al. [81] sugirió que a menor densidad de carga en la interfaz, mayor es la PC obtenida. El ya citado mecanismo sugiere que el cambio dinámico en la interfaz produce histéresis $J - V_{ap}$. A pesar de estos esfuerzos, sigue faltando una cuantificación precisa del apantallamiento del campo eléctrico en el sustrato de la perovskita. En este sentido, proponemos una simulación numérica de una estructura de perovskita en la cual los iones móviles están presentes, como se describe más adelante [11].

Otro tema en estudio concerniente a la migración de iones está relacionado con los iones específicos que son transportados en la perovskita (cuestión analizada más adelante en la Sección 2.3.4). Richardson et al. [60] y Calado et al. [43] distinguieron entre iones lentos con una distribución uniforme a lo largo de la perovskita e iones rápidos que se mueven. Esta asunción debe ser considerada con precaución en los estudios de estado estacionario, porque iones lentos con movilidad diferente de cero pueden también migrar tras un largo periodo de tiempo. Neukom et al. [79] sugirieron no emplear distribuciones uniformes de iones para los iones lentos. Para lidiar con este problema, resolvieron las ecuaciones DD en dos pasos. Primero, se resuelven las de los iones móviles para un voltaje de preconditionamiento sin considerar la influencia de electrones y huecos. En segundo lugar, se resuelven las ecuaciones DD para electrones y huecos usando las distribuciones previas de iones calculadas en estado estacionario como variables fijas.

En este trabajo, hemos analizado sistemáticamente cómo afectan las distribuciones de iones móviles y sus vacantes a la distribución del campo eléctrico interno en PSCs bajo iluminación (Figura 2.1a). Se han analizado capas absorbentes (PVK) intrínsecas y de dopado tipo p, para arrojar luz sobre la naturaleza del campo eléctrico y las distribuciones de carga en el semiconductor de perovskita [11]. Mecanismos tales como corrientes capacitivas, atrapamiento de carga en las interfaces y recombinación electrón-hueco en diferentes capas serán ignorados aquí.

Las distribuciones de iones han sido determinadas en estado estacionario resolviendo numéricamente las ecuaciones de transporte DD (Section 2.3). La solución resultante para la distribución de iones es

útil para interpretar experimentos en los que la polarización externa y las condiciones de iluminación se mantienen constantes durante un largo periodo de tiempo. Se estudia también una segunda distribución de iones, considerada una aproximación heurística de la distribución de iones en estado estacionario exacta [59, 62]. Esta segunda distribución de iones consta de dos capas de carga opuesta localizadas junto a las interfaces, que recuerda a una estructura dipolar similar a las capas de Debye previamente mencionadas. Todas las ecuaciones y una detallada descripción de los cálculos se presentan en la Sección 2.3.

2.3. Ecuaciones para Simulación Numérica de Células Solares de Perovskita

El objetivo de este trabajo es el estudio del efecto de una distribución de iones móviles en una célula solar de perovskita. Dicha distribución modifica el doblado de las bandas en las interfaces metal-perovskita de la célula. Estas interfaces se simulan numéricamente resolviendo las ecuaciones de deriva-difusión, continuidad y Poisson, que incluyen el transporte, generación y recombinación de portadores, e incorporan las distribuciones de aniones y cationes el caso de las PSCs. Consideraremos una célula solar constituida por un semiconductor de perovskita con un contacto Schottky bloqueante para huecos a la izquierda (cátodo) y un contacto óhmico bloqueante para electrones a la derecha (ánodo) (Figura 2.1(a)). La corriente se define como positiva cuando fluye de ánodo a cátodo.

2.3.1. Ecuaciones para el transporte electrónico

El funcionamiento eléctrico de una célula solar habitual sin iones queda descrito mediante el conjunto de ecuaciones de transporte o difusión-deriva (DD) (2.2)-(2.15). El transporte de carga libre es controlado por los mecanismos de difusión y deriva, la ecuación de Poisson y las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos. La solución de las ecuaciones de transporte proporciona las distribuciones de huecos $p(x)$, electrones $n(x)$, las densidades de corriente de huecos $J_p(x)$ y electrones $J_n(x)$, el campo eléctrico $\xi(x)$ y el potencial $\varphi(x)$. Las densidades de corriente de difusión-deriva de los huecos y electrones son, respectivamente:

$$J_p = qp\mu_p\xi - qD_p\frac{dp}{dx} \quad (2.2)$$

$$J_n = qn\mu_n\xi + qD_n\frac{dn}{dx} \quad (2.3)$$

donde μ_i y D_i son las movilidades y coeficientes de difusión de las cargas eléctricas con $i = p, n$, para huecos y electrones, respectivamente. Como se ha indicado anteriormente, la corriente se define como positiva cuando fluye de ánodo a cátodo. Se utiliza la relación de Einstein entre el coeficiente de difusión y la movilidad para electrones y huecos, $D_i/\mu_i = k_B T/q$. En PSCs con iones móviles, son de esperar altas concentraciones de portadores libres cerca de las interfaces perovskita-contacto. Las densidades de

electrones y huecos en un semiconductor se evalúan mediante la estadística de Fermi-Dirac utilizando la integral de Fermi-Dirac $1/2 \mathfrak{S}_{1/2}$:

$$n = N_C \frac{2}{\sqrt{\pi}} \mathfrak{S}_{1/2} \left[\frac{-(E_C - E_{Fn})}{k_B T} \right] \quad (2.4)$$

$$p = N_V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \mathfrak{S}_{1/2} \left[\frac{(E_V - E_{Fp})}{k_B T} \right] \quad (2.5)$$

$$\mathfrak{S}_{1/2}(x_F) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{\exp(x - x_F) + 1} dx \quad (2.6)$$

donde E_V y E_C son las bandas de valencia y conducción y E_{Fn} , E_{Fp} los pseudoniveles de Fermi de electrones y huecos, respectivamente, siendo N_C y N_V las densidades efectivas de estados en las bandas de conducción y valencia, respectivamente. A altas densidades de huecos y electrones y en equilibrio térmico, la relación entre D_n y μ_n (o D_p y μ_p) toma la forma:

$$D_n = \mu_n \frac{k_B T}{q} \frac{\mathfrak{S}_{1/2}(E_C - E_{Fn})}{\mathfrak{S}_{-1/2}(E_C - E_{Fn})} \quad (2.7)$$

La ecuación (2.7) se puede simplificar utilizando la aproximación [82, 83]:

$$D_n = \mu_n \frac{k_B T}{q} \left[1 + \frac{\sqrt{2}}{4} \left(\frac{n}{N_C} \right) - 9.9 \times 10^{-3} \left(\frac{n}{N_C} \right)^2 + 4.45 \times 10^{-4} \left(\frac{n}{N_C} \right)^3 + \dots \right] \quad (2.8)$$

Las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos son:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} + G - R \\ \frac{dp}{dt} &= -\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} + G - R \end{aligned} \quad (2.9)$$

en las que los términos de recombinación y generación, $R(x)$ y $G(x)$ vienen descritos, respectivamente, por la tasa de recombinación bimolecular y la ley de Beer-Lambert:

$$R(x) = Kpn \quad (2.10)$$

$$G(x) = G_0 \exp(-\alpha x) \quad (2.11)$$

donde K es la constante de recombinación, G_0 la tasa de generación en $x = 0$ y α el coeficiente de absorción del semiconductor. La ecuación de Poisson viene dada por:

$$\frac{d\xi}{dx} = \frac{q}{\varepsilon_r \varepsilon_0} (p - n + N_D - N_A) \quad (2.12)$$

donde N_D y N_A son, respectivamente, las concentraciones de donadores y aceptores ionizados. Finalmente, la relación entre potencial electrostático y campo eléctrico es:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\xi \quad (2.13)$$

De esta ecuación, la diferencia de potencial electrostático entre ánodo y cátodo es:

$$\varphi(L) - \varphi(0) = - \int_0^L \xi dx = V_{ap} - V_{bi} \quad (2.14)$$

donde $V_{ap} = V_{anode} - V_{cathode}$ es el voltaje de polarización externa aplicado entre ánodo ($x = L$) y cátodo ($x = 0$). La densidad total de corriente en una célula solar viene dada por:

$$J = J_n(x, t) + J_p(x, t) + \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial \xi(x, t)}{\partial t} \quad (2.15)$$

donde la densidad de corriente de desplazamiento $J_d = \varepsilon_r \varepsilon_0 \partial \xi(x, t) / \partial t$ es cero en estado estacionario. Para garantizar una solución auto-consistente del modelo numérico de deriva-difusión, deben añadirse condiciones de contorno. Dichas condiciones reflejan la física de la inyección y extracción de carga, posibles pérdidas por recombinación, y deben incluir los voltajes externos de polarización [84]. En la Sección 2.3.3 se describen diferentes expresiones de las condiciones de contorno para las densidades de portadores de carga en las interfaces entre perovskita (PVK) y capas de transporte de electrones (ETL) y huecos (HTL).

2.3.2. Ecuaciones para el transporte iónico

En la simulación de PSCs, debe incluirse la migración de iones. En este trabajo, se consideran dos distribuciones diferentes de iones y sus vacantes. La primera es una distribución de iones DD en estado estacionario a un voltaje de polarización constante. Para calcular esta distribución de iones, las ecuaciones de deriva-difusión de aniones y cationes (2.16)-(2.19) se acoplan a las ecuaciones de transporte de carga libre (2.2)-(2.15). La solución resultante para la distribución de iones es útil para interpretar resultados en los que la polarización externa y las condiciones de iluminación se mantienen constantes durante un largo periodo de tiempo. La segunda distribución de iones consta de dos láminas de carga opuesta localizadas junto a las interfaces, asemejándose a una estructura dipolar de carga.

2.3.2.1. Distribución Real de Iones en Estado Estacionario (Distribución DD)

En estado estacionario, las distribuciones de iones se determinan resolviendo por métodos numéricos las ecuaciones de transporte de DD para electrones y huecos (2.2)-(2.15) acopladas a las ecuaciones DD de aniones (iones o vacantes negativas) y cationes (iones o vacantes positivas). Este último conjunto de ecuaciones incluye las densidades de corriente de difusión y deriva para aniones con densidad $a(x)$ y cationes con densidad $c(x)$, respectivamente,

$$J_c = qc\mu_c\xi - qD_c \frac{dc}{dx} \quad (2.16)$$

$$J_a = qa\mu_a\xi + qD_a \frac{da}{dx} \quad (2.17)$$

y las ecuaciones de continuidad de aniones y cationes

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= \frac{1}{q} \frac{dJ_a}{dx} \\ \frac{dc}{dt} &= -\frac{1}{q} \frac{dJ_c}{dx} \end{aligned} \quad (2.18)$$

modificándose la ecuación de Poisson (2.12) para incluir las densidades de cationes y aniones:

$$\frac{d\xi}{dx} = \frac{q}{\varepsilon_r \varepsilon_0} (p - n + c - a + N_D - N_A) \quad (2.19)$$

2.3.2.2. Distribución Dipolar de Iones

Si se considera una distribución fija de iones, como la distribución dipolar definida en (2.20)-(2.21), las ecuaciones (2.16)-(2.18) ya no son necesarias. En (2.2)-(2.15) sólo debe ser incluida la ecuación de Poisson (2.19), con distribuciones específicas para los aniones y cationes. En este análisis, los aniones y cationes se localizan en dos finas láminas de carga negativa y positiva, respectivamente, cada una de ellas junto a una interfaz. Las densidades respectivas de aniones y cationes a lo largo de la perovskita quedan definidas de la siguiente manera:

$$a(x) = \begin{cases} N_a, & d_a \leq x \leq d_a + b_a \\ 0, & \text{resto} \end{cases} \quad (2.20)$$

$$c(x) = \begin{cases} N_c, & d_c \leq x \leq d_c + b_c \\ 0, & \text{resto} \end{cases} \quad (2.21)$$

donde d_i es la distancia desde la lámina i al cátodo ($x = 0$), b_i es la anchura de la lámina i y N_i es la concentración de ion dentro de la lámina i , con $i = a, c$, para aniones y cationes, respectivamente (Figure 2.2).

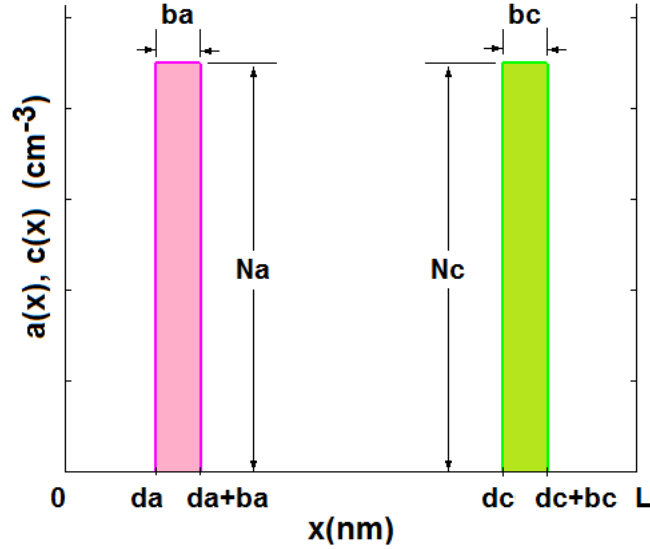


Figura 2.2: Distribución dipolar de iones correspondiente a las ecuaciones (2.20) y (2.21). Cada lámina viene definida por tres parámetros: Distancia al cátodo d_i , anchura b_i , y concentración de ion N_i , con $i = a, c$. En una distribución dipolar invertida de iones, los cationes se situarían a la izquierda y los aniones a la derecha.

2.3.3. Condiciones de Contorno

Para resolver las ecuaciones de transporte electrónico, es necesario prestar especial atención a las condiciones de contorno en los extremos de la malla espacial (interfaces perovskita-contacts). Las ecuaciones diferenciales DD se resuelven suponiendo que el origen del potencial está situado en el cátodo, en la parte izquierda de la interfaz ETL/perovskita $\varphi(x=0) = 0$ V. El ánodo está situado en la parte final del dispositivo, a la derecha, $\varphi(x=L) = V_{ap} - V_{bi}$. Se suponen contactos selectivos para electrones en la interfaz del cátodo y para huecos en la del ánodo. Así, las densidades de corriente de huecos y electrones son cero, $J_p(0) = 0$, $J_n(L) = 0$, en $x = 0$ y $x = L$, respectivamente. $J_n(0)$ y $J_p(L)$ se relacionan linealmente con las densidades de portadores a través de las correspondientes velocidades de recombinación superficial, S_n y S_p :

$$\begin{aligned} J_n(0) &= S_n[n - n_0(0)] \\ J_p(L) &= S_p[p - p_0(L)]. \end{aligned} \tag{2.22}$$

Estas seis condiciones de contorno son suficientes para resolver las ecuaciones diferenciales electrónicas (2.2)-(2.19) al existir seis ecuaciones diferenciales independientes y el mismo número de parámetros físicos desconocidos (p , n , J_p , J_n , ξ y φ). Cuando se combina el caso de transporte iónico (ecuaciones (2.16)-(2.19)) con el de transporte electrónico, se obtienen diez ecuaciones diferenciales. En consecuencia,

son necesarias condiciones de contorno adicionales relacionadas con el movimiento de iones. Se pueden utilizar para ello los valores de las densidades de aniones y cationes a y c en $x = 0$ y $x = L$, denotadas por c_0 , c_L , a_0 y a_L , respectivamente. Estos valores deben ser consistentes con la neutralidad de carga de iones, debiendo ser cero la suma de la carga de todos los iones positivos y negativos a lo largo de la perovskita completa (ver ecuación (2.27) debajo). Por otra parte, en las PSCs, los contactos actúan como fronteras en lo tocante al transporte de iones, bloqueando su paso. Por tanto, las densidades de corriente en las interfaces son:

$$J_{c,a}(x = 0) = 0, \quad J_{c,a}(x = L) = 0. \quad (2.23)$$

Se pueden escribir las densidades de corriente de cationes y aniones (2.16) y (2.17) en función de sus respectivos quasi niveles de Fermi, E_{Fc} , E_{Fa} :

$$J_c = \frac{\sigma_c}{q} \nabla E_{Fc}, \quad J_a = \frac{\sigma_a}{q} \nabla E_{Fa}. \quad (2.24)$$

donde las conductividades de cationes y aniones se definen como $\sigma_c = qc\mu_c$ y $\sigma_a = qa\mu_a$, respectivamente.

En estado estacionario, la derivada respecto al tiempo en la ecuación (2.18) es cero, lo cual produce una corriente constante de iones en la estructura. De (2.23), este valor constante debe ser cero. Entonces, de la ecuación (2.24), los niveles de Fermi de los iones son constantes [85] y según (2.16)-(2.17), el término de deriva iónico queda compensado por el de difusión. Como resultado, las corrientes de iones se reducen a cero en toda la estructura y la corriente neta en cada punto es puramente electrónica. Las ecuaciones que definen las distribuciones de iones en estado estacionario quedan reducidas del total [(2.16)-(2.18) y (2.23)] a:

$$\frac{dc}{dx} = \mu_c \xi c / D_c = q \xi c / k_B T \quad (2.25)$$

$$\frac{da}{dx} = -\mu_a \xi a / D_a = -q \xi a / k_B T, \quad (2.26)$$

en donde los valores de la movilidad o el coeficiente de difusión no contribuyen a la solución en estado estacionario.

La reducción del número de ecuaciones independientes que describen el estado estacionario para transporte mixto iónico-electrónico también implica una reducción en el número de condiciones de contorno. En este caso, sólo se necesita determinar y fijar dos valores para la concentración de aniones y cationes en las interfaces (c_0 y a_L o c_L y a_0).

2.3.4. Especies iónicas y naturaleza de las PSCs

Consideramos dos especies iónicas, cationes y aniones, y asumimos neutralidad de carga iónica en la

perovskita MAPbI₃ en su conjunto. En la distribución de cationes c , incluimos todas las especies con carga positiva con origen iónico (cationes Pb²⁺ y CH₃NH₃⁺, y las vacantes del yodo, N_{VI}^+). De igual manera, en la distribución de aniones a incluimos todas las especies negativas (aniones I⁻ y las vacantes del Pb²⁺ y CH₃NH₃⁺, N_{VPb}^{2-} y N_{VMA}^- , respectivamente). La neutralidad de carga en la perovskita se expresa:

$$\int_0^L [c(x) - a(x)]dx = 0; \quad \frac{1}{L} \int_0^L c(x)dx = \frac{1}{L} \int_0^L a(x)dx = N_{ion}, \quad (2.27)$$

donde N_{ion} es la concentración media de aniones y cationes dentro de la perovskita.

Nótese que en caso de no existir estado estacionario, como por ejemplo en estudios experimentales que dependen de la velocidad de barrido, el tiempo de pre-polarización o cualquier otra situación transitoria, la movilidad de las especies iónicas es un parámetro importante. El ion con el máximo valor de movilidad de todas las especies iónicas presentes será el más rápido en migrar. Situaciones no estacionarias en las que un ion se mueve y el resto no lo hace, son completamente posibles. En el pasado, el movimiento de iones se ha modelado de diferentes formas. En algunos casos, se considera que aniones y cationes se mueven a la vez [78]. Otros trabajos consideran sólo el movimiento de las vacantes de yodo [40, 43].

En la literatura, la naturaleza conductiva del semiconductor también se modela de diferentes maneras. Algunos autores asumen que la perovskita es intrínseca [43, 78]. Otros cuestionan dicha naturaleza intrínseca del semiconductor de perovskita, o en otro sentido, que el campo eléctrico no está uniformemente distribuido [51]. Todas estas cuestiones pueden ser resueltas con un estudio sistemático de simulación de las PSCs, en el cual todos estos factores sean tenidos en cuenta.

2.4. Resultados

2.4.1. Efecto del tipo de ion en el Diagrama de Bandas de las PSCs

En esta sección, se analiza el efecto de la migración de uno o dos tipos de ion. La distribución inicial de iones puede ser diferente de un experimento a otro, y por tanto alterar la interpretación de los resultados experimentales. Para estudiar diferentes escenarios posibles, se consideran las siguientes distribuciones para las densidades $a(x)$ de aniones y $c(x)$ de cationes:

- *Caso 1:* $a(x) = c(x) = N_{ion}$: Los iones son fijos y uniformemente distribuidos. No pueden moverse. La densidad de carga neta es cero. Esto es equivalente a considerar ausencia de iones.
- *Caso 2:* $a(x) = N_{ion}$: La concentración de aniones es fija y uniforme. Sólo los cationes pueden moverse.
- *Caso 3:* $c(x) = N_{ion}$: La concentración de cationes es fija y uniforme. Sólo los aniones pueden moverse.
- *Caso 4:* Ambos tipos de iones pueden moverse.

Permitividad del vacío	ε_0	$8.854 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$
Permitividad relativa	ε_r	22
Movilidad	$\mu_{n,p}$	$10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Longitud del semiconductor	L	100 nm
Barrera para electrones	$\varphi_2 = \phi_2 - E_{v0}$	0.12 eV
Barrera para huecos	$\varphi_1 = \phi_1 - E_{v0}$	0.48 eV
Energía de la banda de conducción (en equilibrio)	E_{c0}	1.6 eV
Energía de la banda de valencia (en equilibrio)	E_{v0}	0 eV
Tasa de generación de portadores (en la superficie incidente)	G_0	$10^{17} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$
Concentración de aniones, cationes (PVK)	N_{ion}	$5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Concentración de aceptores (PVK)	N_A	10^{17} cm^{-3}
Densidad de estados	$N_{C,V}$	10^{19} cm^{-3}
Coefficiente de recombinación	K	$10^{-8} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$
Energía de banda prohibida	E_g	1.6 eV
Energía térmica	$k_b T/q$	0.026 eV
Coefficiente de absorción luminosa	α	10^5 cm^{-1}

Tabla 2.1: Parámetros de la PSC usada en las simulaciones numéricas.

2.4.1.1. Cortocircuito

Las distribuciones de portadores, doblado de bandas y campo eléctrico interno de dispositivos iluminados en estado estacionario, calculadas mediante el método DD indicado en la Sección 2.3 para PSCs tipo p en cortocircuito, se muestran en la Figura 2.3. Los parámetros usados en simulación se encuentran en la Tabla 2.1 (Sección 2.3). Si sólo se permite moverse a un tipo de ion, la distribución neta de iones resultante presenta dos regiones uniformes con carga iónica opuesta (una capa positiva en el ánodo y una negativa en el cátodo) (Figure 2.3(e),(h)). Las distribuciones netas de iones de dicha figura son muy similares. Se observan, asimismo, una capa muy fina de carga negativa en la región positiva cercana al ánodo en la Figura 2.3(e), y otra de carga positiva en la región negativa cercana al cátodo en la Figura 2.3(h). El origen de estas delgadas capas proviene de la pequeña diferencia entre la concentración media de iones N_{ion} y la concentración de impurezas aceptoras usada en la simulación. Estas pequeñas regiones pueden ser eliminadas si se aumenta la proporción entre N_{ion} y la concentración de impurezas aceptoras. Esto puede observarse en la Figura 2.4(a),(b), en la cual $N_{ion} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Si ambos tipos de iones se mueven (Figura 2.3(j),(k)), de nuevo, la carga iónica positiva se desplaza hacia el contacto perovskita/HTL y la negativa hacia el ETL/perovskita. Sin embargo, la distribución de iones neta resultante muestra finas capas cerca de las interfaces, en las que se acumulan los iones. La acumulación de iones en las interfaces se combina con una acumulación de carga libre del mismo signo (huecos en el contacto HTL). Este es un resultado importante con vistas a explicar la observación experimental de capacidades no sólo en circuito abierto sino también en cortocircuito [86]. En particular, hemos observado que los aniones y huecos se acumulan cerca del contacto HTL/perovskita en cortocircuito (Figure 2.3(i) y las mismas especies cerca del contacto ETL/Perovskita en circuito abierto

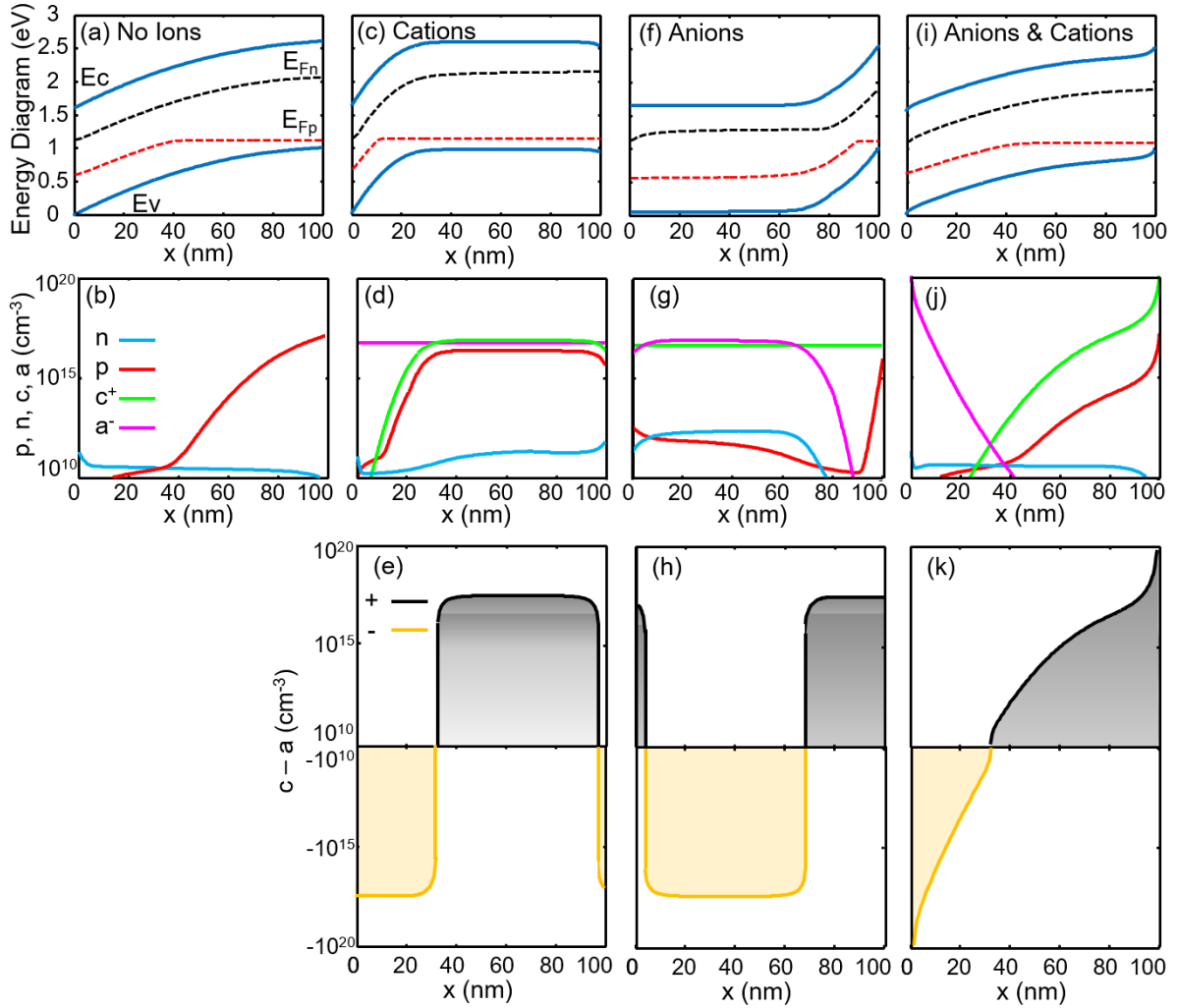


Figura 2.3: Diagramas de Energía, densidad de carga y distribución neta de iones a lo largo de una PSC tipo p con densidad de impurezas aceptoras $N_A = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y densidad media de iones $N_{ion} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, en cortocircuito ($V_{ap} = 0 \text{ V}$): a,b) *Caso 1* Sin iones; c-e) *Caso 2* Sólo se mueven los cationes y la distribución de aniones es uniforme; f-h) *Caso 3* Sólo se mueven los aniones y la distribución de cationes es uniforme; i-k) *Caso 4* Ambos iones se mueven. Los parámetros físicos usados en simulación están en la Sección 2.3.

(Figure 2.5). En ambos casos, la carga libre viene acompañada por la acumulación de carga iónica de su mismo signo, que contribuye a la lenta respuesta temporal observada.

Estas diferentes distribuciones de iones tienen una clara influencia sobre la distribución de otras variables eléctricas, como se analiza más abajo. El efecto de estas tres distribuciones de iones sobre los diagramas de energía es similar a incrementar la concentración de dopado en el dispositivo : Reducen la anchura inicial de la región de depleción mostrada en la Figura 2.3(a). El diagrama de energía de la

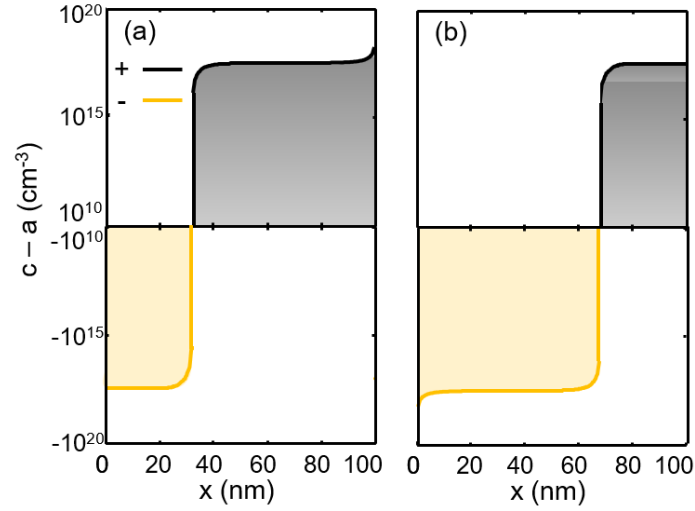


Figura 2.4: a,b) Densidad neta de carga iónica $c - a$ a lo largo de una PSC tipo p en cortocircuito con densidad de impurezas aceptoras $N_A = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y densidad media de iones $N_{ion} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, ($V_{ap} = 0 \text{ V}$) cuando sólo un tipo de ion se mueve (*Casos 2 y 3*).

Figura 2.3(c) es similar al de un semiconductor altamente dopado tipo p. El diagrama de energía de la Figura 2.3(f) es similar al de un semiconductor altamente dopado tipo n, aunque no se crean electrones adicionales. La Figura 2.3(i) muestra un diagrama de bandas similar al de la Figura 2.3(a). Sin embargo, se observa una mayor acumulación de huecos en el contacto perovskita/HTL en la Figura 2.3(i),(j) en comparación con la Figura 2.3(a),(b). Los resultados en OC para las mismas situaciones se muestran en la siguiente sección.

2.4.1.2. Circuito Abierto

El efecto de la migración de uno o dos tipos de ion se analiza aquí para PSCs tipo p en circuito abierto ($V_{ap} = V_{oc}$, $J = 0$). Se consideran de nuevo las cuatro distribuciones de iones *Casos 1-4* definidas en la Sección 2.3. Las distribuciones de portadores, doblado de bandas y campo eléctrico interno en dispositivos iluminados en estado estacionario son comparadas en la Figura 2.5. Concretamente, *caso 1* en la Figura 2.5a-b, *caso 2* en la Figura 2.5c-d, *caso 3* en la Figura 2.5f-g y *caso 4* en la Figura 2.5i-j. Los parámetros usados en simulación figuran en la Tabla 2.1.

Al contrario de lo que ocurre en el caso de cortocircuito (Figura 2.3), en el caso de circuito abierto la acumulación de iones móviles sólo modifica el doblado de bandas cerca de los contactos perovskita-metal pero no en el sustrato, donde el campo eléctrico es siempre cero (Figura 2.5).

El análisis de la Figura 2.5(d),(f),(h) muestra que los iones positivos se acumulan a la izquierda (cátodo) y los negativos a la derecha. Como en el caso de cortocircuito, la acumulación de iones en las interfaces viene acompañada de una acumulación de carga libre de igual signo (huecos en el cátodo y electrones en el ánodo).

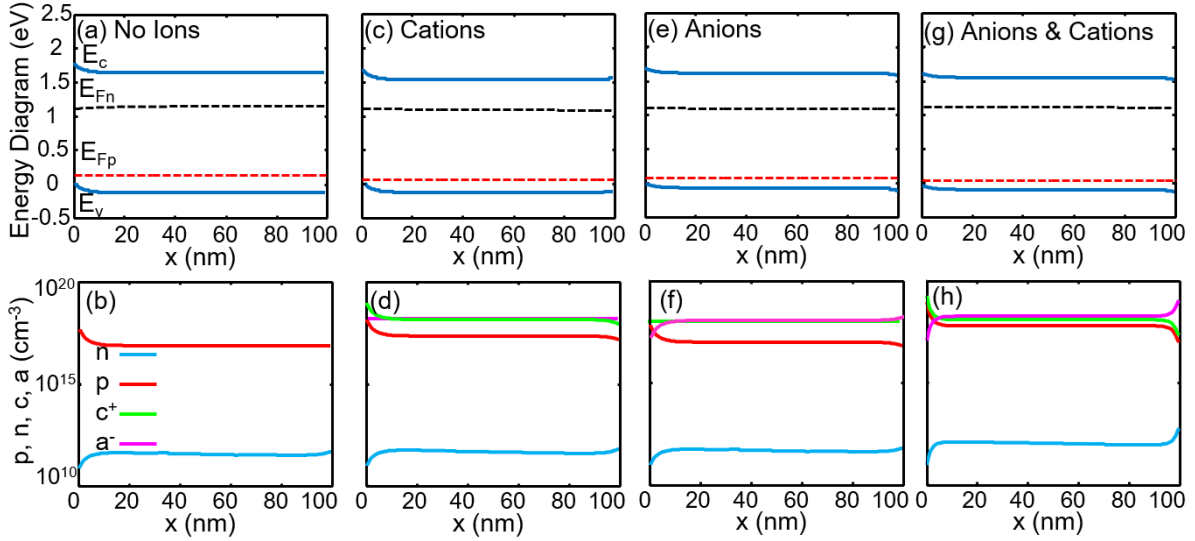


Figura 2.5: Diagramas de energía y distribuciones de carga a lo largo de una PSC tipo p en circuito abierto ($V_{ap} = V_{oc}$): (a),(b) Sin iones; (c), (d) sólo los cationes se mueven y la densidad de aniones es uniforme; (e), (f) sólo los aniones se mueven y la densidad de cationes es uniforme; (g), (h) ambos iones se mueven.

2.4.2. Efecto del Tipo de Conductividad del Semiconductor (PVK)

2.4.2.1. Cortocircuito

En esta sección, el análisis efectuado para PSCs de tipo p en cortocircuito y circuito abierto en estado estacionario se repite para PSCs intrínsecas. En esta comparación, consideraremos que ambos iones, aniones y cationes, se mueven. En aras de la consistencia, se utilizan los mismos parámetros en simulación, incluyendo iguales valores para las barreras de los contactos metal-perovskita (contacto rectificador en el cátodo y óhmico en el ánodo). Este estudio es importante para aclarar cuestiones aún sin resolver sobre la naturaleza del semiconductor de perovskita [11, 51, 62]. En particular, se estudiará si el campo eléctrico penetra uniformemente en el sustrato semiconductor, o esto no ocurre. De acuerdo a nuestros cálculos, se obtienen resultados similares para ambos casos, intrínseco y tipo p (Figura 2.6). No se observa compensación del campo eléctrico interno en ninguna región en ambos casos, a pesar que algunos estudios sugieren dicha compensación en condiciones de cortocircuito a causa de la acumulación de iones en las interfaces [40, 58, 59, 62]. También se comparan las PSCs intrínsecas y tipo p en circuito abierto, al no observar diferencias entre estos dos casos (Figura 2.7). En el resto de este trabajo, consideramos perovskita tipo p y la presencia de ambos tipos de ion, en concordancia con recientes trabajos en los que el transporte electrónico es atribuido a los huecos y el transporte iónico a los iones de yodo y sus respectivas vacantes [29, 30, 50].

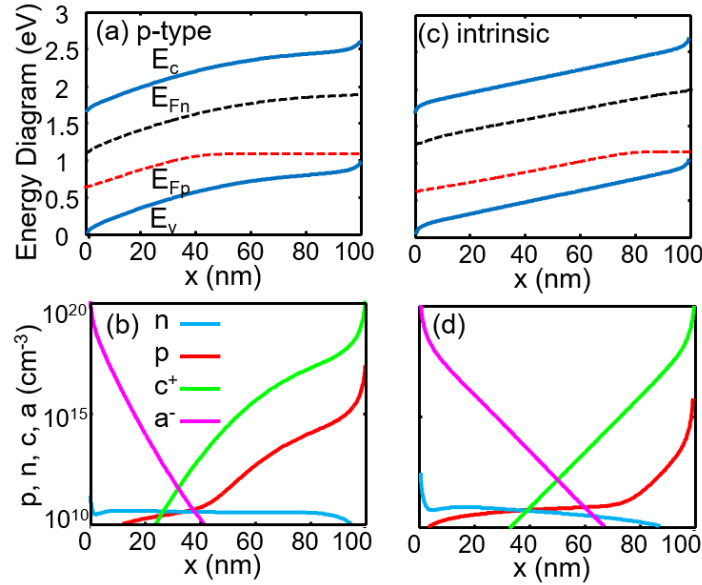


Figura 2.6: Comparación de los diagramas de energía a,c) y densidades de carga b,d) en células solares intrínsecas y tipo p en cortocircuito ($V_{ap} = 0$ V). Ambos tipos de ion, aniones y cationes, pueden moverse en el dispositivo.

2.4.2.2. Circuito abierto

En la Figura 2.7 se comparan PSCs intrínsecas y de tipo p. Esta figura representa los diagramas de energía (a), y densidades de carga (b), (d) para estos dos tipos de semiconductor. En ambos casos, tanto aniones como cationes pueden moverse. La principal diferencia es la existencia de una mayor acumulación de huecos en la interfaz del cátodo en la célula solar de tipo p (Figure 2.7(a),(b) debida a la acumulación de cationes y el carácter bloqueante de huecos del contacto.

2.4.3. Desplazamiento Neto de Aniones y Cationes

Uno de los principales resultados obtenidos del análisis anterior es la separación de cargas de signo opuesto hacia diferentes contactos. En cortocircuito, el campo eléctrico interno (con un valor medio aproximado de $(V_{ap} - V_{bi})/L$) mueve iones positivos hacia el ánodo y negativos hacia el cátodo. En circuito abierto, hemos observado que los iones se mueven justo en la dirección contraria. Sin embargo, la explicación de por qué ocurre esto no es tan evidente. En circuito abierto, el campo en el sustrato es pequeño ($(V_{OC} - V_{bi})/L \approx 0$). Una pequeña variación en la barrera de energía de la interfaz con los contactos o en el valor de la recombinación en el sustrato puede alterar la diferencia $(V_{OC} - V_{bi})$ e invertir la dirección en que se mueven los iones negativos y positivos. Los aniones pueden acumularse en el ánodo o en el cátodo en función del signo de $(V_{OC} - V_{bi})$.

Para poner de manifiesto este efecto, PSCs intrínsecas con contactos asimétricos (óhmico y rectificador) y simétricos (los dos óhmicos) son analizadas en circuito abierto. Un cambio en la altura de la

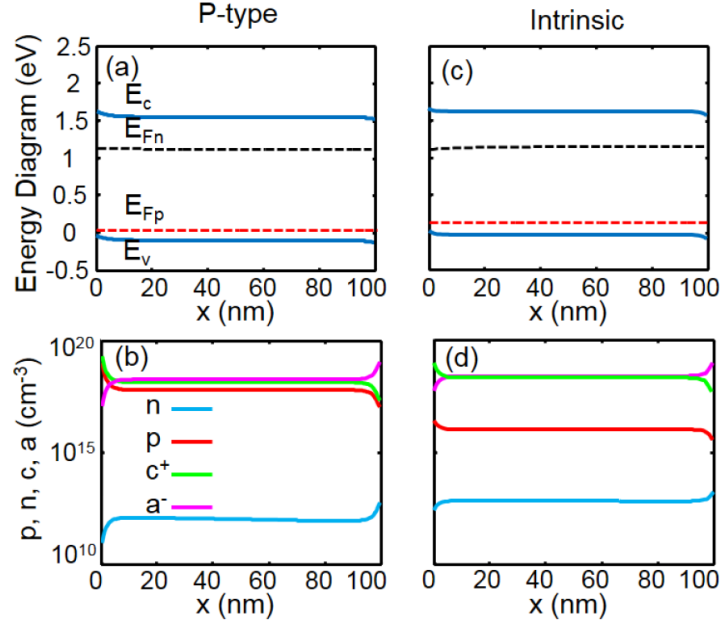


Figura 2.7: Comparación de los diagramas de energía a,c) y densidades de carga b,d) en células solares intrínsecas y tipo p en circuito abierto ($V_{ap} = V_{oc}$, $J = 0$). Ambos tipos de ion, aniones y cationes, pueden moverse en esta simulación.

barrera de energía en los contactos modifica el valor del potencial de contacto y por tanto la diferencia ($V_{OC} - V_{bi}$). Los diagramas de energía y densidades de carga en estos dos casos se muestran en la Figura 2.8. En este estudio, ambos iones pueden moverse. En el caso del contacto simétrico se obtiene $V_{OC} < V_{bi}$, y en el caso del contacto asimétrico $V_{OC} > V_{bi}$. El campo eléctrico en el sustrato de la perovskita, aunque pequeño, cambia de signo en estas dos diferentes situaciones. Esto hace que los iones y las cargas libres se acumulen en la interfaz izquierda o derecha, dependiendo del signo del campo eléctrico y del signo de las cargas. Por ejemplo, los huecos se acumulan en el cátodo en la Figura 2.8(b) y en el ánodo en la Figura 2.8(d).

2.4.4. Distribución Dipolar de Iones

2.4.4.1. Cortocircuito

En la sección anterior, hemos visto que diferentes distribuciones de iones en una PSC producen diferentes distribuciones de campo eléctrico en el semiconductor, dando como resultado diferentes rendimientos del dispositivo. En esta sección, la distribución DD de iones (distribución exacta en estado estacionario) se compara con una distribución dipolar de iones. Esta distribución dipolar puede considerarse una aproximación de la primera (Figura 2.3), como se muestra en los paneles inferiores de la Figura 2.6. Esta es una aproximación habitualmente utilizada en la literatura científica para conseguir aproximaciones rápidas en simulación [59, 60, 63]. El campo eléctrico, doblado de bandas, y densidades de carga en dispositivos bajo iluminación vienen determinados por diferentes distribuciones dipolares.

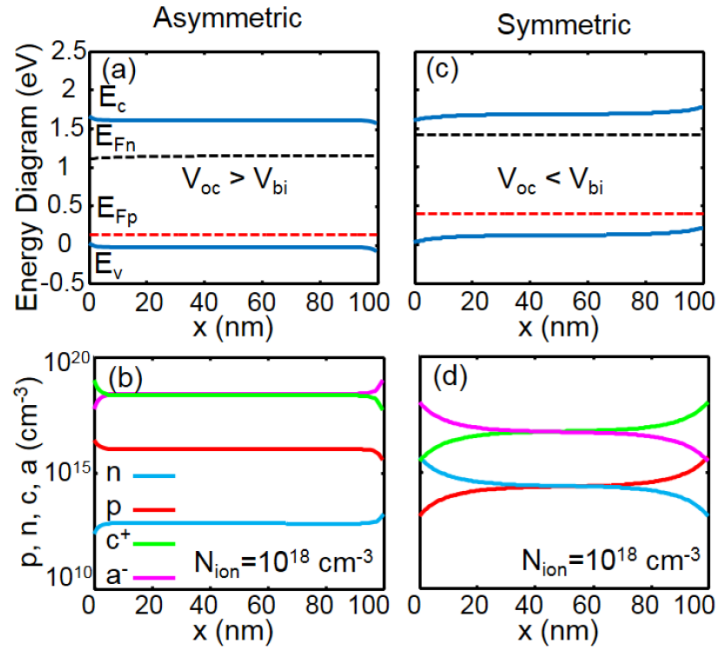


Figura 2.8: Diagramas de energía y densidades de carga en células solares intrínsecas con diferentes tipos de contacto en circuito abierto ($V_{ap} = V_{oc}$, $J = 0$). Ambos tipos de ion, aniones y cationes, pueden moverse. (a), (b) PSC con contactos asimétricos ($V_{OC} > V_{bi}$). (c), (d) PSC con contactos simétricos ($V_{OC} < V_{bi}$). $N_{ion} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Finalmente, se hace una comparación con los resultados obtenidos para la distribución DD real.

Los signos de las cargas en las delgadas láminas utilizadas se asigna de acuerdo al signo de la carga encontrada cerca del ánodo o cátodo en las distribuciones DD en cortocircuito y circuito abierto, descritas detalladamente en secciones anteriores. Como se mencionó entonces, hay aniones acumulados junto al ánodo en cortocircuito y junto al cátodo en circuito abierto. Los cationes se acumulan junto al contacto opuesto.

Estudiamos aquí tres casos diferentes, obtenidos cambiando uno de los tres parámetros que definen la distribución dipolar y manteniendo los otros dos constantes: (i) La anchura de la lámina de carga b (nm), (ii) la distancia de las láminas a su interfaz más cercana d_l (nm), y (iii) el valor de la densidad de iones por unidad de área A .

La Figura 2.9 muestra el resultado de la simulación numérica de una PSC en cortocircuito para diferentes valores de b , d_l , y A . Las dos regiones a una distancia de $b + d_l$ nm de los contactos actúan como un condensador plano de anchura de dieléctrico $b + d_l$. En cada una de ellas, el potencial $V_{contact}$ cae. En la región central, cae un potencial V_{bulk} . El efecto producido al cambiar la anchura b , caso (i), puede ser analizado tras la comparación de las Figuras 2.9(a),(b) y 2.9(c),(d). Observamos que a mayor valor de b , mayor caída presenta el valor de $V_{contact}$ a lo largo de la zona del contacto y menor caída presenta el valor de V_{bulk} a lo largo del sustrato (Figure 2.9(a)).

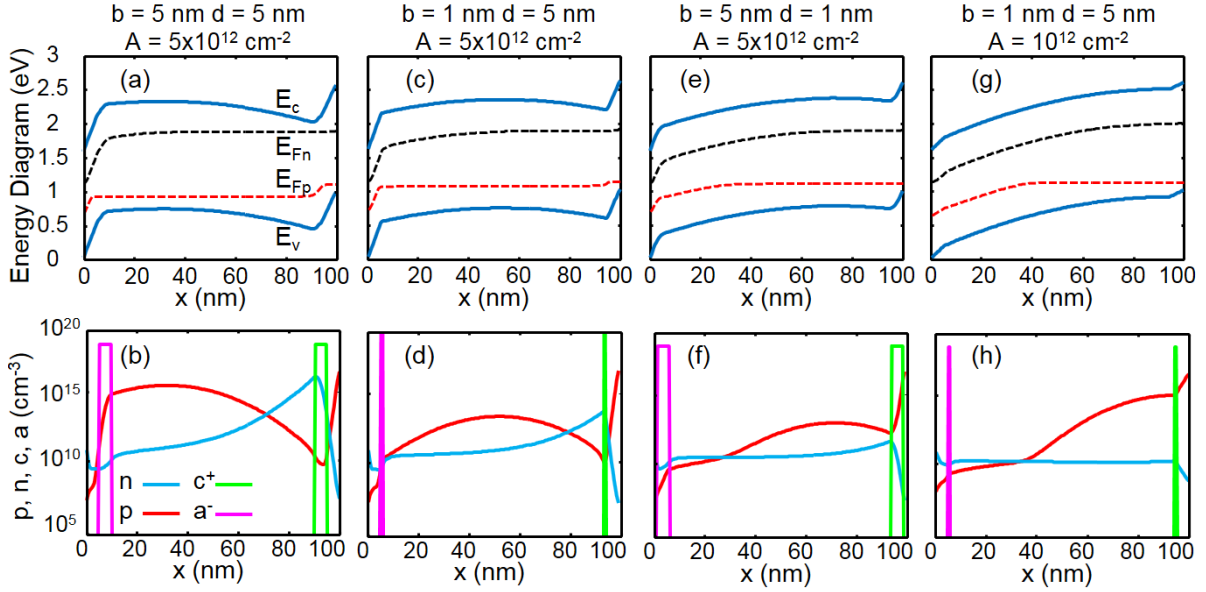


Figura 2.9: (a),(c),(e),(g) Diagramas de energía y (b),(d),(f),(h) densidades de carga de electrones, huecos, aniones y cationes en cortocircuito para los valores de los parámetros físicos de la distribución dipolar mostrados sobre las figuras.

El campo eléctrico es muy similar cerca de los contactos en las Figuras 2.9(a),(c), y viene acompañado por la ausencia de cambios en las concentraciones de carga dentro de la distancia d_l en las regiones cercanas a los contactos. En la Figura 2.9(c), las bandas de energía son más planas en el sustrato, y las concentraciones de portadores son más bajas y más uniformemente distribuidas a lo largo de esta región central. Así, un cambio en la distancia $b + d_l$ (con $A = \text{constante}$) reduce la intensidad del campo eléctrico en el sustrato, minimizando el efecto del mecanismo de deriva (Figura 2.9(c)).

El efecto producido al cambiar d_l (caso (ii)) puede ser analizado tras comparar las Figuras 2.9(a),(b) y 2.9(e),(f). Las bandas en el sustrato se doblan en direcciones opuestas en las Figuras 2.9(a) y 2.9(e), respectivamente. El efecto del arrastre no sólo es suavizado sino invertido. Los casos (i) y (ii) llevan a conclusiones similares: El desplazamiento de las láminas de iones hacia los contactos es equivalente a hacerlas más estrechas.

En el caso (iii) se analiza el efecto producido al cambiar el valor de A . Los diagramas de energía y densidades de carga libre de la Figura 2.9(g) son prácticamente idénticos a los del caso de una perovskita sin iones (Figura 2.9(a)). Un estudio similar con los parámetros b , d_l , y A de la distribución dipolar para circuito abierto se detalla en la Figura 2.10 (Section 2.4.2.2).

2.4.4.2. Circuito Abierto

Consideramos ahora una PSC (tipo p) en circuito abierto y con iones localizados en finas láminas cercanas a las interfaces (Figuras 2.2 y (2.20)-(2.21)). El resto de parámetros físicos de la PSC se

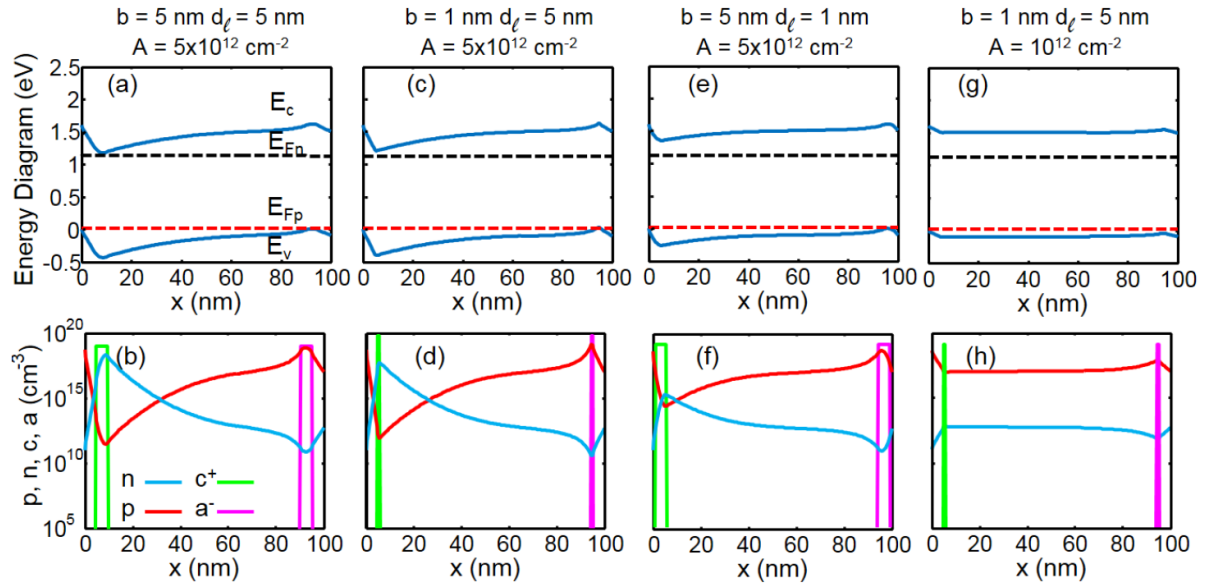


Figura 2.10: (a),(c),(e),(g) Diagramas de energía y (b),(d),(f),(h) densidades de carga de electrones, huecos, aniones y cationes en circuito abierto para los valores de los parámetros físicos de la distribución dipolar mostrados sobre las figuras.

muestran en la Tabla 2.1. La distribución de cargas positivas y negativas en la Figura 2.2 depende de las distancias de las láminas al cátodo, d_a y d_c , la anchura de las láminas, b_a y b_c , y las densidades de concentración iónica, N_a y N_c , de aniones y cationes respectivamente. En este caso, la distribución de iones se considera simétrica: $b \equiv b_a = b_c$, $N_d \equiv N_a = N_c$, $d_c = L - (d_a + b_a)$ y $d_l \equiv \min\{d_c, d_a\}$, y las concentraciones iónicas por unidad de área $A_a = N_a \times b_a$ y $A_c = N_c \times b_c$ también son iguales ($A \equiv A_a = A_c$). El valor de la densidad iónica por unidad de superficie se elige como $A = N_d \times b = N_{ion} \times L$, por consistencia con el valor de la densidad iónica por unidad de superficie de la distribución DD (ec. 2.27).

El comportamiento de una PSC con una distribución dipolar de iones en función de los parámetros de dicha distribución dipolar, d_l , b y A , en circuito abierto se muestra en la Figura 2.10. El signo de las cargas en la distribución dipolar es consistente con los resultados obtenidos para la distribución DD de iones de la Figura 2.5, en la cual los aniones están en la parte derecha de la perovskita y los cationes a la izquierda.

En la Figura 2.10, se distinguen tres regiones a lo largo del semiconductor de perovskita: Dos correspondientes a distancias $b + d_l$ hasta los contactos, con una caída de potencial $V_{contact}$ en cada una, y la región central del sustrato en la que cae un potencial V_{bulk} . En circuito abierto, $2V_{contact} + V_{bulk} = V_{bi} - V_{OC} \approx 0$.

Así, cualquier variación positiva de $V_{contact}$ es contrapesada por una variación negativa de V_{bulk} . El efecto producido por el cambio en el valor de b puede ser analizado tras comparar las Figuras 2.10(a),(b)

y Figura 2.10(c),(d). La anchura de ambas láminas de carga iónica se reduce de $b = 5$ nm en la Figura 2.10(a),(b) hasta 1 nm en la Figura 2.10(c),(d); el valor de $N_d = N_a = N_c$ debe ser incrementado para mantener el mismo valor de A ; y la distancia d_l entre las láminas iónicas y los contactos permanece constante. No se observan cambios importantes en las distribuciones de portadores, ni en las regiones cercanas a los contactos ni en el sustrato. Sólo un ligero descenso en los valores máximos de las densidades de portadores libres es detectable alrededor de la lámina iónica cargada positivamente. La caída de potencial en los contactos $V_{contact}$ disminuye levemente cuando la distancia $b + d_l$ disminuye. De igual manera, el mecanismo de difusión en el sustrato se ve ligeramente afectado por la anchura de las láminas.

El efecto producido por el cambio en el valor de d_l puede ser analizado tras comparar las Figuras 2.10(a),(b) y 2.10(e),(f). La carga iónica está más cerca de los contactos en la Figura 2.10(f) que en la Figura 2.10(b). El desplazamiento de las láminas de carga iónica hacia las interfaces perovskita/contacto hace que las bandas se aplanen. La principal modificación se observa para las densidades de portadores libres en una zona próxima a la lámina cargada positivamente (cationes). Se observa un cambio de dos órdenes de magnitud en valor.

Finalmente, el efecto producido por el cambio en el valor de A puede ser analizado tras comparar las Figuras 2.10(c),(d) ($A = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) y 2.10(g),(h) ($A = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). En la figura 2.10(g), $V_{contact}$ es muy pequeño y $V_{bulk} \approx 0$. Los diagramas de energía y las densidades de portadores libres de la Figura 2.10g son prácticamente idénticas a las de una perovskita sin iones. Como ocurría en cortocircuito, se requiere un valor mínimo de A y una distancia mínima $d_l + b$ para poder observar una modificación del campo eléctrico en el sustrato de la perovskita.

2.4.5. Comparación entre las Distribuciones DD y Dipolar

Una de las principales diferencias obtenidas para la distribución dipolar respecto a la original es la compensación del campo eléctrico interno en el sustrato en cortocircuito. Esto se puede observar en la Figura 2.9(a),(c),(e) pero no en la distribución DD de la Figura 2.3(i). La densidad de ion por unidad de área A en la distribución dipolar debe ser disminuida (Figura 2.9(g),(h)) para conseguir alcanzar diagramas de bandas similares a los de la Figura 2.3(i). Las diferencias entre las distribuciones DD y dipolar encontradas en cortocircuito también se observan con polarización inversa. Un ejemplo se muestra en la Figura 2.11, donde los casos de distribución DD y dipolar son comparados a alta polarización inversa $V_{ap} = -1$ V. A esta polarización, los iones tienden a acumularse más cerca de los contactos que a $V_{ap} = 0$ V (Figura 2.3j).

La otra característica importante de la distribución dipolar es la existencia de un campo eléctrico localizado en el sustrato de la capa absorbente (pvk) que se opone al campo eléctrico interno en cortocircuito (Figura 2.9(a),(c),(e) y no existe en la Figura 2.9(g). El campo eléctrico observado en el sustrato en la Figura 2.9(a),(c),(e) facilita la recolección de carga en los electrodos, incrementando así la PC cerca de la región de cortocircuito. Como se ha mencionado previamente, algunos autores sugieren que la carga iónica se acumula en los bordes de la perovskita en capas de Debye [60, 63]. En este análisis comparativo, (Figuras 2.3 y 2.9 para cortocircuito, Figura 2.11 para $V_{ap} = -1$ V, y Sección 2.4 para

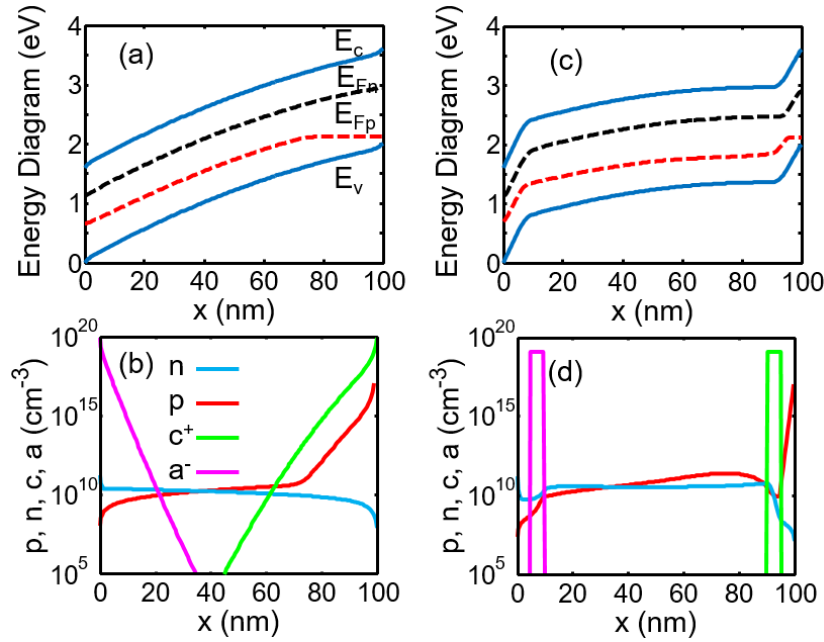


Figura 2.11: Diagramas de bandas de energía y distribuciones de electrones, huecos e iones en una PSC con dopado tipo p bajo iluminación para $V_{ap} = -1$ V, a,b) incluyendo difusión y deriva de iones en la simulación numérica y c, d) asumiendo distribución dipolar fija de iones en la simulación numérica.

circuito abierto) el doblado de bandas en la superficie asociado con capas de Debye se detecta sólo en el caso de la distribución dipolar de iones (Figuras 2.9, 2.10 y 2.11(c)). Para las distribuciones de iones tipo DD, las bandas se doblan muy levemente junto a las interfaces de la perovskita (Figuras 2.3(i) y 2.6(a), sin mostrar estas capas de Debye.

Es inmediatamente evidente que la distribución de los iones y portadores de carga en las distribuciones DD y dipolar tendrá un fuerte impacto sobre el funcionamiento del dispositivo. La gran región neutra en el sustrato en la Figura 2.9(a),(c),(e) indica que los portadores fotogenerados en él serán separados hacia los contactos principalmente por difusión, en oposición a lo mostrado en la Figura 2.3(i), en la que los iones crean su propio campo eléctrico a través del dispositivo, lo cual facilita la separación de carga de forma similar al caso sin iones. La extracción de carga en los contactos en ambos casos (distribuciones DD y dipolar) también debería ser diferente. En el caso de la distribución dipolar, caídas de potencial bruscas en los contactos pueden servir como zonas de recombinación preferentes para portadores fotogenerados (recombinación superficial), y son utilizadas a menudo para explicar la gran reducción del potencial en circuito abierto cuando se efectúan barridos desde situación de cortocircuito a la de circuito abierto [62].

Debe hacerse notar también que estas capas de Debye suponen grandes barreras a las extracción e inyección de portadores, y en consecuencia, el rendimiento del dispositivo es controlado principalmente por la eficacia en la extracción de carga y la recombinación en los contactos en sí, en lugar de por

cualquier consideración referida al transporte.

2.4.5.1. Curvas $J - V_{ap}$ 'fast' bajo iluminación

Las consideraciones anteriores se confirman cuando se efectúa un barrido de tensión completo tipo 'fast' en ambos tipos de distribución, para obtener sus curvas tensión-corriente [87]. En la Figura 2.12 (a) y (b) se representan respectivamente las curvas $J - V_{ap}$ 'fast' correspondientes a la distribución DD y Dipolar, respectivamente. En ambos casos, aparece el fenómeno de la histéresis inherente a las PSCs, no coincidiendo la curva $J - V_{ap}$ obtenida para el barrido directo ('RF', desde SC hasta OC) con la obtenida para el barrido inverso ('FR', desde OC hasta SC). En el caso del barrido inverso (curvas de trazo discontinuo), la distribución dipolar en OC (Figura 2.10(h)) es una buena aproximación de la DD original en OC (Figura 2.5(h)), presentando ambas los iones muy concentrados en los extremos y una carga iónica neta casi nula en el resto de la perovskita. Al mantenerse fija esta distribución dipolar de inicio tan similar a la DD real durante el cálculo del resto de puntos de la curva FR, es previsible que la aproximación sea buena, como así ocurre, siendo las curvas de ambos casos muy similares. Por el contrario, en el caso del barrido directo RF (curvas de trazo continuo), la distribución dipolar en SC (Figura 2.5(h)) no es tan buena aproximación de la DD original en SC (Figura 2.3(j)), concentrando mucho más la carga en los extremos que la original, que además presentaba una carga iónica neta no nula en el resto de la perovskita. Al partir de distribuciones fijas no tan similares en este caso, los respectivos barridos directos acaban siendo muy diferentes para ambas distribuciones, quedando la corriente del barrido directo infravalorada en la aproximación dipolar con respecto a la real.

Sería factible mejorar la estimación de la corriente en el caso de barrido directo utilizando una mejor aproximación dipolar a la distribución real DD en el caso inicial de cortocircuito (por ejemplo, láminas de carga más cercanas espacialmente entre sí, o de anchuras ponderadas). Dichas mejoras quedan fuera del ámbito del presente trabajo.

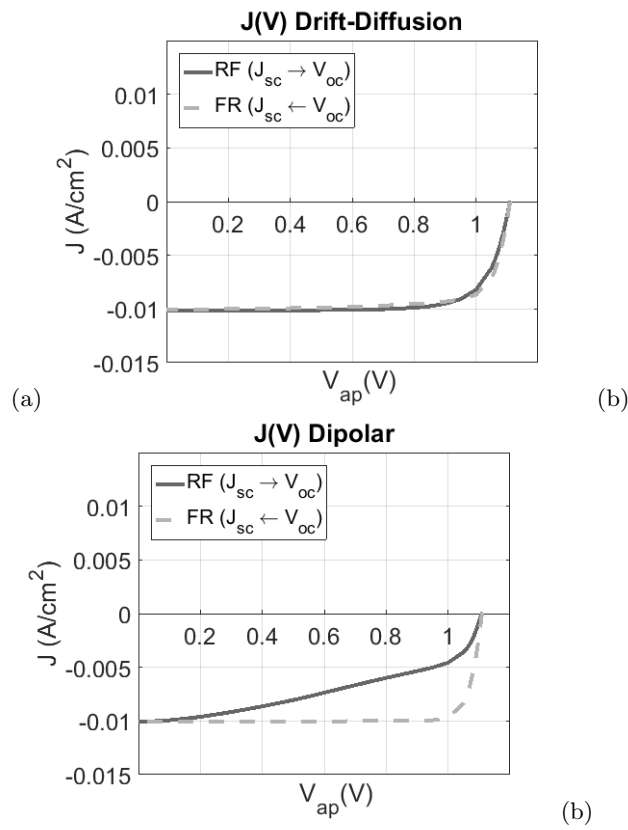


Figura 2.12: Curvas $J - V_{ap}$ 'fast' bajo iluminación, simuladas para (a) el caso DD, usando como puntos de inicio las distribuciones de las Figuras 2.3j (SC), 2.5h (OC); y (b), el caso dipolar, usando como puntos de inicio las distribuciones de las Figuras 2.9h (SC) y 2.10h (OC).

Análisis de la Influencia de Heterouniones de Contactos Selectivos en el Funcionamiento de las Células Solares de Perovskita.

3.1. Introducción	54
3.2. Teoría	56
3.2.1. Estructuras Capa de Transporte de Carga (CTL)/Perovskita (PVK)	56
3.2.2. Modelo Numérico de simulación	56
3.2.2.1. Condiciones de contorno en las uniones Metal/CTL	58
3.2.2.2. Condiciones de contorno en las interfaces Perovskita/CTL	59
3.2.3. Parámetros de Simulación	59
3.3. Resultados y Discusión	62
3.3.1. Circuito Abierto	62
3.3.2. Cortocircuito	66
3.3.3. Efecto del Tipo de Semiconductor	67

3.1. Introducción

Las células solares de perovskita (PSCs) han irrumpido con fuerza en el escenario actual de la investigación fotovoltaica con sus impresionantes eficiencias de conversión de potencia [12, 88–90]. A pesar de los significativos avances en rendimiento de las PSCs, un abanico de nuevos experimentos hechos sobre ellas intentan aclarar qué mecanismos físicos gobiernan su conversión fotovoltaica, incluyendo fenómenos característicos tales como histéresis en curvas tensión-corriente [78] o valores de capacidad a baja frecuencia extremadamente altos [52, 53]. Dado que los mecanismos de transporte no parecen ser el cuello de botella para el flujo de la corriente, otros constituyentes de la estructura del dispositivo, tales como heterouniones e interfaces, pueden afectar al funcionamiento total de la PSC [11, 12]. De hecho, la ingeniería de interfaz es esencial para mejorar la eficiencia mediante una mejor recolección de carga y una reducción de la recombinación [91]. Diferentes experimentos aportan evidencias claras sobre la importancia de las interfaces entre las capas de transporte de carga (CTLs) y el semiconductor de perovskita (PVK). Medidas de perfiles a escala nanométrica muestran cómo el potencial eléctrico cae principalmente en la región del contacto TCO/TiO₂/PVK, tanto en células solares de perovskita planas o mesoporosas [92–94]. Resultados experimentales de transitorios anómalos también se atribuyen al papel jugado por las interfaces [40, 59].

Se ha sugerido la acumulación de carga libre en las interfaces CTL/perovskita como mecanismo dominante causante de la histéresis observada en las curvas corriente-tensión [43, 78]. Esta acumulación puede afectar a la extracción de carga en las interfaces y, de esta forma, a la eficiencia de la PSC [11]. Junto a la observación experimental, la simulación numérica ha sido útil para dilucidar el comportamiento de las PSCs [12]. Diferentes modelos de simulación por ordenador han interpretado con éxito la histéresis observada en curvas de corriente-tensión experimentales [43, 60, 77, 78, 95, 96], y algunos de estos modelos incluyen la migración de iones [43, 78]. Hay un amplio consenso en la comunidad científica respecto a que el movimiento de iones es uno de los principales factores que afectan al funcionamiento de las PSCs [11, 40, 47]. Recientemente, Senocrate y otros [29] han aplicado una batería completa de métodos electroquímicos del estado sólido para identificar la especie iónica dominante en las perovskitas de haluro de plomo. Li y otros [50] observaron la eliminación de luminiscencia por desplazamiento iónico, correlacionada con la identificación directa de la distribución iónica. Trabajos teóricos han determinado dos efectos principales del movimiento de iones sobre el funcionamiento de las PSCs: [11] Uno de los efectos proviene de la acumulación de iones en las interfaces debida a la tensión externa aplicada o a la iluminación, que da lugar a respuestas capacitivas e histéresis en las curvas tensión-corriente observadas experimentalmente [15]. Otro efecto es la modificación, o incluso el apantallamiento, de la distribución de campo eléctrico en el semiconductor de perovskita, implicando cambios en la recolección de carga [40].

Un efecto físico a menudo tenido en cuenta en los modelos son las trampas en las interfaces, que sirven como centros de recombinación [43, 56, 78, 97]. Para que los procesos de recombinación sean apreciables, una gran acumulación de carga libre es necesaria en las interfaces. Los modelos aplicados a células solares de heterounión tipo p/ intrínseca/ tipo n (p-i-n) consiguen reproducir altas acumulaciones de carga libre sólo después de que la PSC haya pasado por un tratamiento de pre-biasing. [43, 78]. Este tratamiento

induce una distribución de carga iónica a lo largo de la perovskita que atrae carga hacia las interfaces. En estas simulaciones, la acumulación de carga no aparece en estado estacionario sin pretratamiento de polarización externa, i.e. en condiciones estacionarias de circuito abierto (OC) o cortocircuito (SC). Sin embargo, una alta acumulación de carga ha sido detectada en estas situaciones operativas mediante medidas de capacidad, mostrando grandes valores de capacidad a baja frecuencia [52, 91], fuertemente dependiente del material del contacto [53]. En este aspecto, es necesaria más investigación con vistas a explicar estos valores anómalos de la capacidad en condiciones de cortocircuito y circuito abierto.

Se ha observado acumulación de carga en simulaciones previas de PSCs operando en OC [51]. Sin embargo, la estructura detallada de la distribución electrónica de las capas de transporte de electrones (ETL) y huecos (HTL) no ha sido considerada en anteriores trabajos. Es ampliamente reconocido el hecho de que la respuesta fotofísica de las PSC se ve fuertemente afectada por materiales específicos del contacto. Por ejemplo, en la típica versión $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{spiro-OMeTAD}$ de una PSC, la distribución electrónica en las capas de TiO_2 y spiro-OMeTAD puede generar gran cantidad de efectos físicos significativos [91, 92, 98, 99]. En consecuencia, en este capítulo ampliamos el modelo previo de deriva-difusión con la descripción total del doblado de bandas y la distribución en las capas de los contactos, como se muestra inicialmente en la Figura 3.3. En este trabajo nos centramos en PSCs de configuración plana; el efecto de la capa mesoporosa ha sido ya tratado por Gagliardi y otros [100]

En la sección 3.2, describimos los métodos para modelar las heteroestructuras CTL/perovskita. En las secciones 3.3.1 y 3.3.2, analizamos las dos heteroestructuras en situación de OC y SC, respectivamente, con objeto de detectar si la carga libre se acumula en las interfaces de estas heteroestructuras, como parecen indicar las medidas de capacidad [52]. En este análisis, se tienen en cuenta diferentes parámetros: La presencia o no de iones en la perovskita, el valor de las barreras de energía entre los mínimos de la banda de conducción y máximos de las bandas de valencia en las interfaces CTL/perovskita, la movilidad de portadores en la capa de perovskita, la permitividad relativa de las CTLs, y la recombinación en el sustrato y en las interfaces.

3.2. Teoría

En nuestro modelo de simulación numérica, las ecuaciones de transporte consideradas son las ya descritas por López-Varo y otros en trabajos previos [11, 12, 51], pero adaptadas ahora a la estructura ETL/perovskita/HTL descrita en la Figura 3.1.

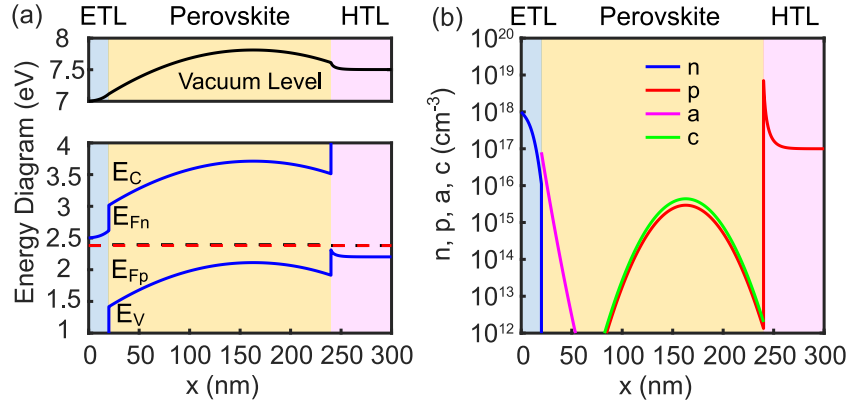


Figura 3.1: (a) Diagrama de energía de la estructura ETL/perovskita-tipo-p/HTL en condiciones de equilibrio ($V_{ap} = 0$ V) en la oscuridad. (b) Distribuciones de electrones (n), huecos (p), aniones (a) y cationes (c) a lo largo de la estructura. La ETL tipo n, perovskita tipo p y HTL tipo p se simulan con concentraciones de impurezas $N_{D,ETL} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (donadoras), $N_A = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (aceptoras), y $N_{A,HTL} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (aceptoras), respectivamente. Se supone una baja concentración media de iones $N_{ion} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ en la perovskita.

3.2.1. Estructuras Capa de Transporte de Carga (CTL)/Perovskita (PVK)

Las estructuras CTL/perovskita (capa de transporte de electrones (ETL)/perovskita (pvk)/capa de transporte de huecos (HTL)) se representan en las Figuras 3.2 y 3.3, respectivamente. La Figura 3.2 muestra los diagramas de energía de una heterounión formada por una ETL tipo n y una perovskita tipo p, como capas físicas aún sin unir (Figura 3.2(a), en equilibrio (Figura 3.2(b)) y en circuito abierto (OC) (Figura 3.2(c)). La discontinuidad entre los valores mínimos de las bandas de conducción en la interfaz ETL/perovskita es ΔE_C (Figura 3.2(b)). Los mecanismos principales que intervienen en el funcionamiento de la estructura tenidos en cuenta en este trabajo se representan en la figura 3.2(c). La Figura 3.3 muestra el diagrama de energía de una heterounión formada por una perovskita tipo p y una HTL también tipo p, como capas aún sin unir (Figura 3.3(a), en equilibrio (Figura 3.3(b)) y en cortocircuito (SC) (Figura 3.3(c)).

3.2.2. Modelo Numérico de simulación

El modelo de simulación numérica empleado en este capítulo consta de las ecuaciones de transporte típicas detalladas en la Sección 2.3 del Capítulo 2 [11, 12, 51]: (1) Mecanismos de deriva-difusión para el movimiento de los portadores de carga libre a través de toda la estructura PSC, (2) mecanismos de deriva-difusión para el movimiento de iones sólo en el semiconductor de perovskita, (3) ecuación de

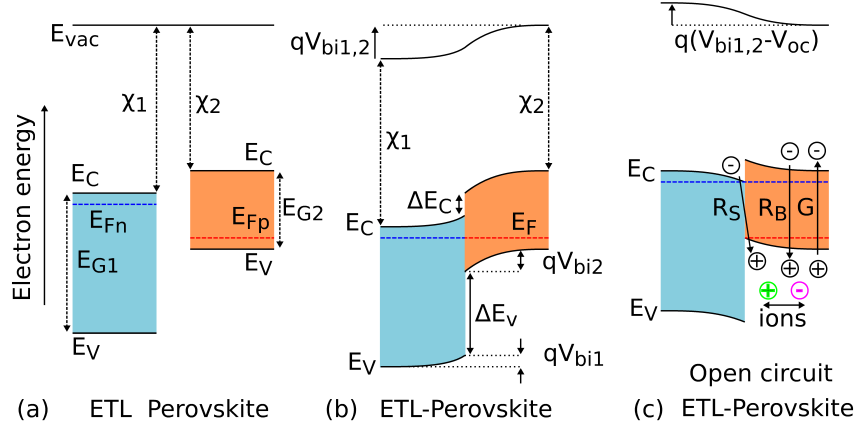


Figura 3.2: Formación de la estructura de la heterounión ETL/perovskita. (a) Dos semiconductores separados, una ETL tipo n y una perovskita tipo p, con sus respectivos mínimos de la banda de conducción E_C y máximos de la de valencia E_V ; (b) estructura en equilibrio; y (c) bajo fotogeneración en circuito abierto, en donde la heterounión produce un fotovoltaje V_{OC} . Se representan los mecanismos siguientes: Presencia de iones, generación luminosa (G), recombinación en las interfaces (R_S) y recombinación en el sustrato (R_B).

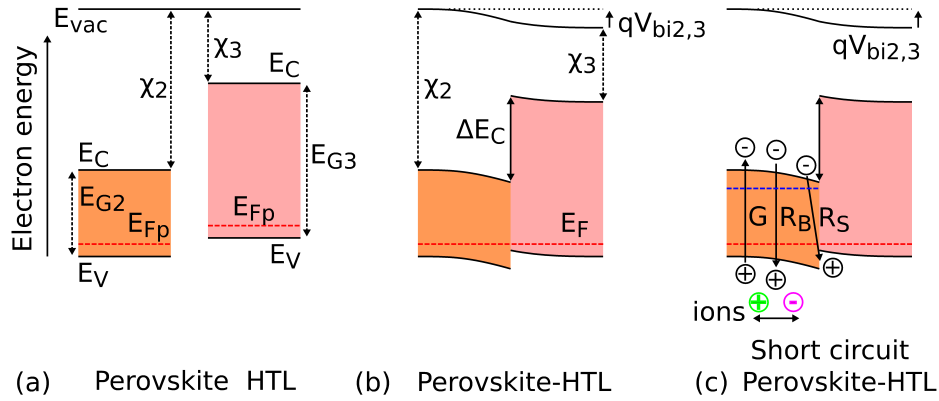


Figura 3.3: Formación de la estructura de la heterounión perovskita/HTL. (a) Dos semiconductores separados, una HTL tipo p y una perovskita tipo p, con sus respectivos mínimos de la banda de conducción E_C y máximos de la de valencia E_V ; (b) estructura en equilibrio; y (c) bajo fotogeneración en cortocircuito, en donde los niveles de Fermi se separan. Se representan los mecanismos siguientes: Presencia de iones, generación luminosa (G), recombinación en las interfaces (R_S) y recombinación en el sustrato (R_B).

Poisson del potencial eléctrico, (4) parámetros físicos de la perovskita como semiconductor tipo p, (5) estadística de Fermi, incluyendo la posible degeneración del semiconductor de perovskita para grandes

acumulaciones de carga [51], y (6) recombinación en el sustrato de la perovskita.

Además de estas ecuaciones, se han efectuado algunas modificaciones con el propósito de adaptarlas a las heteroestructuras CTL/perovskita. La principal modificación, además de las condiciones de contorno definidas posteriormente, está relacionada con la contribución de la corriente de recombinación en las interfaces. Esta contribución se introduce en las ecuaciones de continuidad mediante la tasa de recombinación R_S , que es distinta de cero sólo dentro de una región δ de pocos nanómetros ($\delta \sim 1 - 5$ nm) dentro del semiconductor de perovskita, junto a la interfaz:

$$\begin{aligned}
 \frac{dJ_{n,p}}{dx} &= \pm qG \mp qR_B \mp R_S \\
 R_B &= B_B np \\
 R_S &= qB_S n_{ETL} p_{PVK} W(x), \text{ en la interfaz ETL/perovskita} \\
 R_S &= qB_S p_{PVK} n_{HTL} W(x), \text{ en la interfaz perovskita/HTL} \\
 W(x) &= \begin{cases} 1, & \text{en la región } \delta \\ 0, & \text{fuera de la región } \delta \end{cases}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

La recombinación en las interfaces se modela como bimolecular, entre los electrones acumulados a un lado del ella y los huecos al otro lado. B_B and B_S son las constantes (parámetros) que controlan la recombinación en sustrato e interfaces, respectivamente.

El conjunto de ecuaciones de transporte para electrones, huecos e iones han sido resueltas numéricamente a lo largo de toda la estructura utilizando, por una parte, las condiciones de contorno habituales en uniones metal-CTL [84] y, por otra parte, condiciones de continuidad y de contorno en las interfaces CTL/perovskita.

3.2.2.1. Condiciones de contorno en las uniones Metal/CTL

Con objeto de resolver las ecuaciones diferenciales de transporte, es necesario ajustar las condiciones de contorno en las interfaces CTL/perovskita detalladas en la siguiente sección, y las condiciones de contorno en las uniones metal-CTL. El origen de potencial se fija en el cátodo, en la parte izquierda de la capa ETL ($\varphi(x=0) = 0$ V). El ánodo se sitúa en la parte derecha de la capa HTL ($\varphi(x=L) = V_{ap} - V_{bi}$). Los contactos se suponen selectivos para electrones en la interfaz de la capa del cátodo (ETL/PVK) y para huecos en la correspondiente al ánodo (HTL/PVK). Así, las densidades de corrientes de huecos y electrones valen cero en $x=0$ (metal/ETL) y $x=L_{ETL}+L+L_{HTL}$ (metal/HTL), donde L_{ETL} , L and L_{HTL} son las longitudes de ETL, perovskita y HTL, respectivamente. $J_n(0)$ y $J_p(L_{ETL}+L+L_{HTL})$ están relacionadas linealmente con las densidades de portadores por medio de sus respectivas velocidades de recombinación superficial S_n , S_p :

$$\begin{aligned}
J_n(0) &= S_n[n(0) - n_0] \\
J_p(L_{ETL} + L + L_{HTL}) &= S_p[p(L_{ETL} + L + L_{HTL}) - p_0]
\end{aligned} \tag{3.2}$$

donde n_0 y p_0 son las concentraciones de equilibrio para los electrones de la capa ETL y para los huecos de la capa HTL, respectivamente. En lo que se refiere a las distribuciones de iones, los valores de la densidad de cationes c y de aniones a en los extremos de la perovskita ($x = 0$ and $x = L$) se mantienen constantes al principio de cada simulación. Sin embargo, estos valores deben ser comprobados al final de la simulación para cada valor de polarización externa V_{ap} aplicado, y recalculados si la condición de neutralidad para la carga iónica no se cumple (i.e. la suma de toda la carga iónica positiva y negativa a lo largo de la perovskita completa debe ser cero). Finalmente, las interfaces CTL/perovskita de la PSC actúan como barreras físicas de bloqueo para el transporte de iones ($c = 0$ y $a = 0$ dentro de las CTLs).

3.2.2.2. Condiciones de contorno en las interfaces Perovskita/CTL

Como condiciones de contorno en las interfaces CTL/perovskita hay que imponer la continuidad del potencial, la densidad de corriente y el desplazamiento eléctrico en las heterouniones ETL/perovskita y HTL/perovskita. La continuidad del vector desplazamiento eléctrico D_i implica las siguientes relaciones entre la permitividad dieléctrica ε_i , y el campo eléctrico F_i :

$$D_1 = D_2, \quad \varepsilon_{r1}F_1 = \varepsilon_{r2}F_2 \tag{3.3}$$

$$D_2 = D_3, \quad \varepsilon_{r2}F_2 = \varepsilon_{r3}F_3 \tag{3.4}$$

donde el subíndice, $i = 1, 2, 3$, indica la capa: ETL $\rightarrow 1$, perovskita $\rightarrow 2$, y HTL $\rightarrow 3$.

Finalmente, la continuidad de los pseudoniveles de Fermi también es impuesta. Esta condición, combinada con las diferencias en afinidad electrónica y potencial de ionización entre materiales, implica una discontinuidad en la densidad de carga libre en las interfaces. Las discontinuidades en las densidades de huecos y electrones vienen dadas en términos de saltos en el potencial de ionización ΔE_V y afinidad electrónica ΔE_C en las interfaces de las capas i y $i + 1$ ($i = 1, 2$):

$$\begin{aligned}
p_i &= p_{i+1} \exp(\Delta E_V / k_B T) \\
n_i &= n_{i+1} \exp(-\Delta E_C / k_B T)
\end{aligned} \tag{3.5}$$

3.2.3. Parámetros de Simulación

Los parámetros utilizados en simulación son valores representativos [12]. Tomamos como referenica la configuración plana ordinaria de tres capas $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{spiro-OMeTAD}$. Siguiendo detalladas

investigaciones recientes [12, 29], asumimos que el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ es predominantemente dopado como tipo p por los intersticios del yodo. Sin embargo, también pueden ser obtenidas perovskitas intrínsecas o de tipo n, dependiendo del método de preparación o de la presencia de impurezas. El diagrama de energía de una heteroestructura formada por una ETL tipo n, una perovskita tipo p, y una HTL tipo p, en equilibrio y oscuridad, se muestra en la Figura 3.1(a). El análisis de una perovskita tipo n puede verse en la Sección 3.3.3. Los resultados son muy similares a los mostrados aquí para la perovskita tipo p, sólo que el rol de los contactos se ha invertido, como podría esperarse a partir de conocimientos básicos de semiconductores.

La principal conductividad iónica en el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ está asociada a las vacantes del yodo [29]. Sin embargo, consideraremos que ambos iones, aniones y cationes, pueden moverse dentro de la capa de perovskita. El método de simulación considera densidades variables de electrones n y huecos h en cualquiera de las tres capas, y la densidad de aniones (a) y cationes (c) en la perovskita, junto con sus respectivas corrientes J_n , J_p , J_a and J_c . De esta forma, cualquier configuración de dopado y niveles de energía deseada puede ser investigada de la misma manera.

Los valores de los parámetros físicos usados en las simulaciones numéricas son consistentes con valores experimentales encontrados en la literatura científica para PSCs típicas. La Tabla 3.1 detalla los valores de estos parámetros para casos típicos [12]. Algunos de estos parámetros presentan un amplio rango de valores, que podría afectar al comportamiento de las heterouniones perovskita/CTL, como ΔE_C en el interfaz perovskita/ETL, la permitividad relativa de la ETL o el valor de la movilidad de portadores en el semiconductor de perovskita.

En las PSCs, se utilizan diferentes materiales como ETL, tales como los óxidos metálicos ZnO , SnO_2 , TiO_2 , [101–104] o nanohilos 1-D de SnO_2 [102, 103]. Varios modificadores de interfaz [101] han sido también estudiados, incluyendo derivados del ácido benzoico, tioles, glicina, derivados del C_{60} o Mg o ZrO_2 . Cada material tiene un valor diferente de electroafinidad. Así, el salto entre mínimos valores de la banda de conducción, ΔE_C , entre la ETL semiconductor tipo n y la perovskita varía. Un cambio en ΔE_C viene seguido de una modificación del potencial de contacto V_{biETL} de la heteroestructura ETL/perovskita. Por esta razón, diferentes valores de ΔE_C son considerados en las simulaciones.

Nombre	Símbolo	Unidades	Valor		
Carga unidad	q	C	1.602×10^{-19}		
Permitividad del vacío	ε_0	F/cm	8.854×10^{-14}		
Densidad de estados [78]	$N_{C,V}$	cm^{-3}	10^{20}		
			ETL n-type	Perovskite p-type	HTL p-type
Permitividad dieléctrica relativa [78, 105, 105]	ε_r	-	20	26	3
Movilidad de electrones [78, 106, 106]	μ_n	$\text{cm}^2/(\text{Vs})$	1	10	10^{-4}
Movilidad de huecos [78, 106]	μ_p	$\text{cm}^2/(\text{Vs})$	1	10	10^{-4}
Ancho de banda prohibida [104]	E_g	eV	3	1.6	3
Barrera de potencial en interfaces metal/ETL, HTL/metal		eV	0.12	-	0.18
Concentración impurezas aceptoras	N_A	cm^{-3}	-	10^{17}	10^{17}
Concentración impurezas donadoras	N_D	cm^{-3}	10^{18}	-	-
Concentración de iones móviles	N_{ion}	cm^{-3}	0 0	5×10^{17} (alta) 10^{15} (baja)	0 0
Tasa de generación de pares electrón/hueco	G_0	$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$	-	10^{22}	-
Coeficiente recombinación sustrato	B_B	cm^3s^{-1}	- -	10^{-4} (Fig. 3.9a) 10^{-8} (Fig. 3.9c)	- -
Coeficiente recombinación interfaces	B_S	cm^3s^{-1}	- -	10^{-14} (Fig. 3.9a) 10^{-12} (Fig. 3.9c)	- -
Longitud capa semiconductor	L_{ETL} L L_{HTL}	nm nm nm	20	220	60
Discontinuidad en la banda de conducción	ΔE_C	eV	0.4	1.8	

Tabla 3.1: Valores de los parámetros utilizados en las simulaciones numéricas.

3.3. Resultados y Discusión

3.3.1. Circuito Abierto

Como quedó establecido en la Introducción, los objetivos de este trabajo son determinar el perfil del potencial en las interfaces ETL/perovskita (en tanto que las barreras de energía pueden determinar la extracción de carga), y detectar la existencia de acumulación de carga libre en esas zonas y su relación con los parámetros del material y el dispositivo. Las condiciones de trabajo en que se efectuará el estudio son OC y SC, bajo iluminación y asumiendo absorción homogénea de luz, ya que las medidas de capacidad tomadas en esas condiciones han detectado grandes valores de capacidad a bajas frecuencias [52].

La Figura 3.4(a) muestra el diagrama de energía de la estructura ETL/perovskita/HTL en circuito abierto en presencia de aniones y cationes móviles para una concentración media $N_{ion} \equiv N_{cation} = N_{anion} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Las distribuciones de las densidades de aniones y cationes en estado estacionario se representan en la Figura 3.4(b). Los valores de los parámetros usados en la simulación se pueden encontrar en la Tabla 3.1. El diagrama de energía de la Figura 3.4 indica una alta acumulación de cargas libres en ambas interfaces CTL/perovskita. La magnitud de la densidad de carga libre se representa en la Figura 3.4(b). En la interfaz ETL/perovskita, los electrones se acumulan en la ETL y los huecos y cationes en la perovskita. En la interfaz perovskita/HTL, los electrones y aniones se acumulan en la perovskita y los huecos en la HTL.

La acumulación de la carga electrónica puede ser atribuida a diferentes propiedades de la selectividad del contacto [107]. La cantidad de carga acumulada en las interfaces puede ser utilizada para analizar el efecto de diferentes parámetros del dispositivo. El efecto de los iones móviles se estudia en primer lugar. El valor relativo entre la concentración de iones móviles y la concentración de dopante fijo es un factor importante en el funcionamiento de la célula solar de perovskita. Esta cuestión ha sido ampliamente

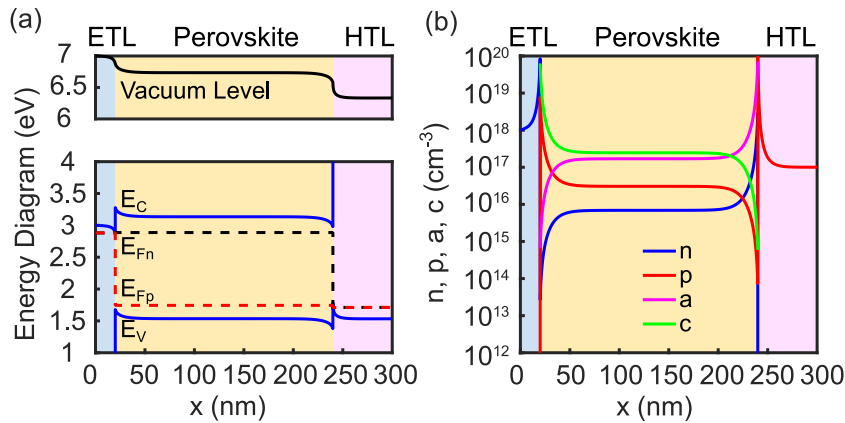


Figura 3.4: (a) Diagrama de energía de la estructura ETL/perovskita/HTL en OC y estado estacionario. (b) Distribuciones de electrones, huecos e iones móviles a lo largo de la estructura. Se supone una alta concentración media de iones de $N_{ion} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ en la perovskita.

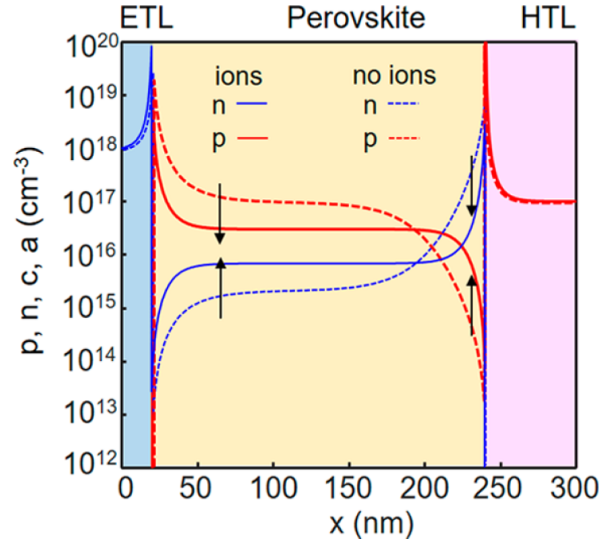


Figura 3.5: Distribución de los portadores de carga libre a lo largo de la estructura ETL/perovskita/HTL en ausencia (líneas de trazo discontinuo) y presencia de iones (líneas de trazo continuo).

estudiada mediante simulación numérica por López-Varo y otros [12]. En la Figura 3.5 se compara la distribución de las densidades de carga libre cuando los iones móviles están ausentes en la perovskita (líneas de trazo discontinuo) o presentes con una concentración $N_{ion} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, como la de la Figura 3.4 (líneas de trazo continuo). Esta comparación pone de manifiesto cómo la presencia de iones móviles ocasiona una disminución de la acumulación de huecos en la perovskita en la interfaz ETL/perovskita, y de electrones en la perovskita en la interfaz perovskita/HTL. Por contra, la acumulación de electrones en la ETL y huecos en la HTL aumenta. Esto es consistente con el papel que los iones móviles juegan en los procesos dinámicos lentos y la acumulación de carga detectada en experimentos de decaimiento de potencial en circuito abierto (OCVD) [51]. Las distribuciones de aniones y cationes móviles (Figura 3.4(b)) son casi uniformes a lo largo de casi todo el sustrato de la perovskita, dando lugar a una baja carga iónica, y por tanto, a un bajo campo eléctrico inducido [11].

A continuación, analizamos el efecto del uso de diferentes CTLs, que sucesivamente modifican el valor de las discontinuidades ΔE_C and ΔE_V en las interfaces ETL/perovskita y perovskita/HTL, respectivamente. Para simplificar el estudio, sólo se muestran los resultados correspondientes a la interfaz ETL/perovskita. Se obtienen conclusiones similares para la otra interfaz perovskita/HTL. Se utilizan ETLs con diferentes valores de electroafinidad en la simulación. Una afinidad electrónica diferente de la capa de óxido conductor tipo n modifica ΔE_C , y por ello el potencial de contacto V_{bi} de la heterounión ETL/perovskita. Los diagramas de energía resultantes se representan en la Figura 3.6, mostrando que cuanto mayor es ΔE_C , más huecos se acumulan en la perovskita junto a la interfaz con la ETL.

Los tres casos representados en la Figura 3.6 incluyen un estudio adicional con recombinación en sustrato e interfaces. Como existe una competición entre ambos tipos de recombinación, pero es difícil discernir experimentalmente cada contribución individual, lo que proponemos con esta simulación es

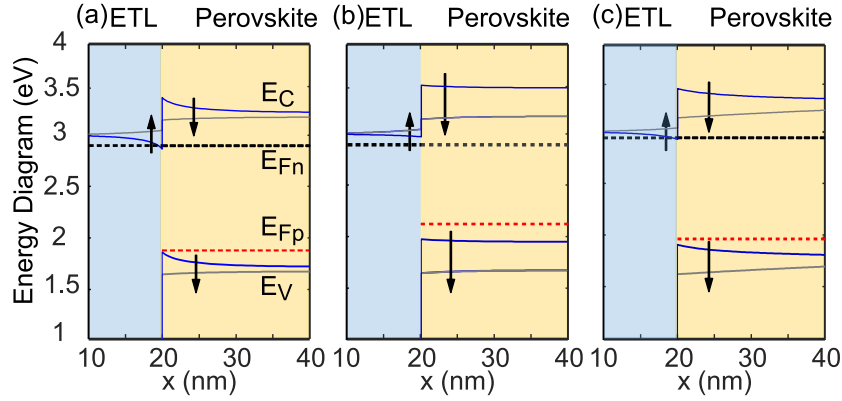


Figura 3.6: Diagramas de energía de heterouniones ETL/perovskita con diferentes valores de ΔE_C trabajando en OC. Los signos de las flechas indican el efecto del decremento de ΔE_C , desde 0.5 a 0.1 eV. Se muestran las siguientes situaciones: (a) Sin recombinación interfacial y bajo valor de recombinación en el sustrato ($B_B = 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$); (b) alto valor de recombinación interfacial ($B_S = 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$) y bajo valor de recombinación de sustrato ($B_B = 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$); (c) recombinación interfacial y alto valor de recombinación en el sustrato ($B_B = 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{s}$, dos órdenes de magnitud por encima del factor de recombinación de Langevin de esta estructura $q\mu/(\epsilon_r\epsilon_0) \approx 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{s}$). La Tabla 3.1 muestra el resto de parámetros físicos utilizados en las simulaciones. Los valores de las densidades de huecos y electrones en la interfaz ETL/perovskita para estas tres figuras se muestran en la Figura 3.7.

cuantificar sus efectos relativos. En una situación práctica, las constantes B_B y B_S de las tasas de recombinación de sustrato e interfaz, respectivamente, son diferentes, y por tanto el flujo en ambos tipos de recombinación es diferente. Por esta razón, consideramos tres casos: Un caso de baja recombinación general y dos casos en que una de las dos recombinaciones domina. Como era de esperar, un incremento en la recombinación del sustrato o en la recombinación en la interfaz aplanan las bandas y reduce la acumulación de carga en las interfaces. Esta reducción de la acumulación de carga es más fuerte para el mecanismo de recombinación de interfaz. La evolución con ΔE_C de las densidades de huecos y electrones en la interfaz ETL/perovskita en los tres casos de la Figura 3.6 se representa en la Figura 3.7.

Cuando se usan diferentes materiales de perovskita y procesos en la fabricación de la PSC, los valores de movilidad de portadores pueden variar hasta en dos órdenes de magnitud [106]. En este sentido, hemos considerado valores de 1 y 100 $\text{cm}^2/(\text{V s})$ para la movilidad de portadores en la perovskita. El incremento del valor de la movilidad favorece el transporte y extracción de carga libre, lo que produce un aplanamiento de las bandas de energía y un descenso de la acumulación de carga de casi un orden de magnitud (Figura 3.8).

Las diferentes ETLs empleadas en las PSCs típicas también tienen diferentes valores de permitividad dieléctrica relativa [108]. En nuestras simulaciones se observa que un incremento en la permitividad relativa de la ETL hace crecer la acumulación de carga libre en la interfaz ETL/perovskita (electrones en la cara de la ETL y huecos en la cara de la perovskita de la interfaz).

En resumen, una fuerte acumulación de electrones y huecos a cada lado de la interfaz ETL/perovskita

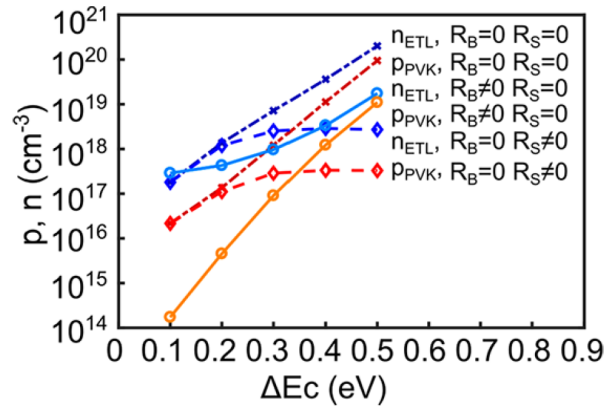


Figura 3.7: Evolución con ΔE_C de las densidades de huecos y electrones en la interfaz ETL/perovskita para los tres casos de la Figura 3.6: (a) Sin recombinación interfacial ni en el sustrato ($R_S = 0$, $R_B = 0$); (b) alta recombinación interfacial y baja recombinación en el sustrato ($R_S \neq 0$, $R_B = 0$); (c) sin recombinación interfacial y alta recombinación en el sustrato ($R_S = 0$, $R_B \neq 0$).

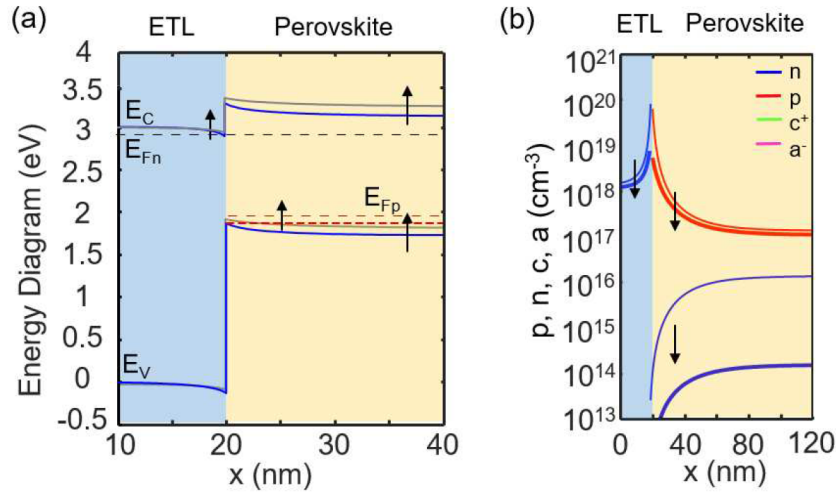


Figura 3.8: Efecto del incremento de la movilidad de los portadores de carga de la perovskita. (a) Diagramas de energía y (b) concentraciones de huecos y electrones a lo largo de la heterounión ETL/perovskita para dos valores diferentes de movilidad en el semiconductor de perovskita: 1 y 100 cm²/(Vs). Las flechas indican el efecto del incremento de la movilidad de los portadores de carga.

aparece de forma natural en OC y estado estacionario sin tratamientos o acondicionamientos previos, para determinados rangos de valores de los parámetros físicos siguientes: (1) Discontinuidad de valor medio o alto ($\Delta E_C \geq 0.2$ eV) entre las bandas de conducción de la ETL y la perovskita, (2) mecanismos de recombinación en el sustrato o las interfaces de intensidad media o baja, y (3) valores medios o bajos de movilidad de portadores libres en la perovskita.

3.3.2. Cortocircuito

En esta sección, simulamos el funcionamiento de la estructura ETL/perovskita/HTL en cortocircuito (SC). Los valores de los parámetros utilizados en esta simulación coinciden con los usados para circuito abierto (OC) (Tabla 3.1). Los diagramas de energía de la estructura ETL/perovskita/HTL y las distribuciones de electrones, huecos e iones a lo largo de la estructura, para alto y bajo valor de las concentraciones medias de iones móviles N_{ion} , se representan en las Figuras 3.9 y 3.10, respectivamente. La comparación de las Figuras 3.9(b) y 3.10(b) muestra cómo el decremento de la concentración de iones hace incrementarse la acumulación de electrones y huecos en la interfaz perovskita/HTL. La alta acumulación de carga observada experimentalmente en medidas de capacidad en cortocircuito puede ser atribuible al potencial de contacto de las heterouniones CTL/perovskita. Los electrones se acumulan en el lado de la perovskita de la interfaz perovskita/HTL a causa de la alta barrera de energía existente en esta interfaz. Físicamente, la corriente de electrones es bloqueada y no puede fluir a través de la interfaz hacia la parte HTL debido a la selectividad del contacto. Por el contrario, los huecos son extraídos hacia la parte HTL de la interfaz y se acumulan debido a las discontinuidades existentes, previas a la unión física de capas, entre las bandas de valencia y los niveles de Fermi de cada material de la interfaz perovskita/HTL. El caso recíproco de acumulación de huecos ocurre en la interfaz ETL/perovskita. Estos hallazgos explican las altas capacidades medidas incluso en condiciones de cortocircuito [91].

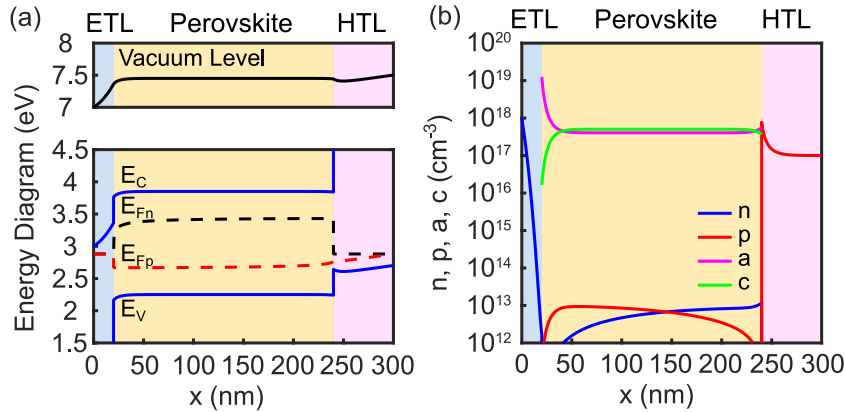


Figura 3.9: (a) Diagrama de energía de la estructura ETL/perovskita/HTL en SC y estado estacionario ($V_{ap} = 0$ V, fotocorriente 20 mA cm^{-2}). (b) Distribuciones de electrones, huecos e iones móviles a lo largo de la estructura. Se considera una alta concentración media de iones de $N_{ion} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ en la perovskita.

El principal efecto del incremento de la concentración de iones se observa en la interfaz perovskita/HTL. Sin embargo, su origen está en la interfaz ETL/perovskita (ver Figuras 3.9(a) y 3.10(a)). En el caso de una alta concentración de iones, los aniones se acumulan junto a la interfaz ETL/perovskita. Esta carga iónica apantalla al potencial de contacto de esta heterounión, haciendo que las bandas se aplanen en la perovskita, así como haciendo disminuir el potencial de contacto restante, principalmente a lo largo de la ETL. En el caso de una baja concentración de iones, las distribuciones de aniones y cationes se combinan para mantener un doblado de las bandas en la región central del dispositivo. En

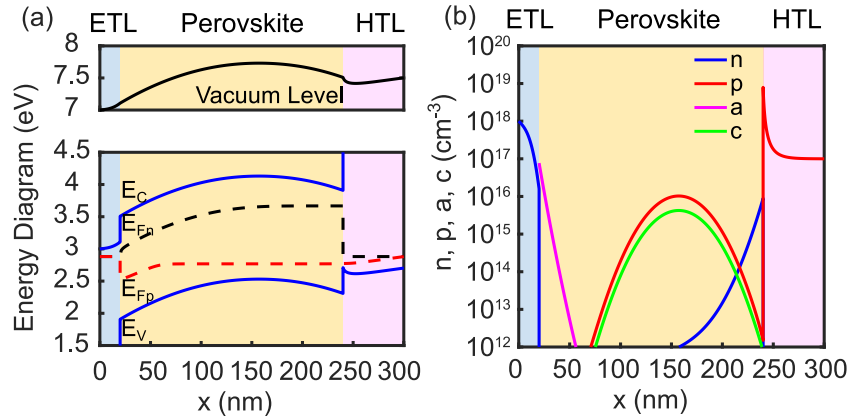


Figura 3.10: (a) Diagrama de energía de la estructura ETL/perovskita/HTL en SC y estado estacionario ($V_{ap} = 0$ V). (b) Distribuciones de electrones, huecos e iones móviles a lo largo de la estructura. Se considera una baja concentración media de iones $N_{ion} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ en la perovskita.

el estudio mostrado en las Figuras 3.9 y 3.10, se utilizan bajos valores de recombinación tanto en el sustrato como en las interfaces al efectuar la simulación. Valores más altos de ambas aplanan las bandas y reducen la acumulación de carga libre, tal como se observa en la interfaz ETL/perovskita en OC cuando se aumenta el valor de los parámetros de recombinación.

Un estudio en SC de cómo afecta la movilidad de los portadores de la perovskita a la acumulación de carga en la interfaz perovskita/HTL lleva a las mismas conclusiones de la sección anterior. En el caso de la movilidad de portadores de la HTL, vale la pena mencionar que dicha capa es típicamente de material orgánico, con un valor mucho menor de la movilidad de portadores que el de los del semiconductor de perovskita. En ese aspecto, si la capa orgánica es demasiado larga, la extracción de carga puede ser bloqueada y la HTL actuaría como un cuello de botella para el flujo de carga. Además, cuando la movilidad de los portadores de la HTL decrece, la resistencia al transporte crece, y tiene lugar una mayor caída de potencial en dicha capa.

3.3.3. Efecto del Tipo de Semiconductor

En las dos secciones previas 3.3.1 y 3.3.2, se ha utilizado para los cálculos una perovskita de tipo p. Aquí, mostramos dos análisis en los que se ha considerado una célula solar de tipo n. Como es de esperar a partir de conceptos básicos de semiconductores, los resultados son muy similares, excepto porque el papel del contacto prácticamente se invierte. En un primer análisis, la Figura 3.11 muestra el diagrama de energía (a) y las densidades de carga (b) para el caso de una PSC con un semiconductor de perovskita tipo n en situación de cortocircuito. La principal diferencia con una célula solar de tipo p (Figura 3.9) es que la fuerte acumulación de huecos y electrones, localizada en la Figura 3.9 en la interfaz perovskita/HTL, ahora puede verse en la heterounión ETL/perovskita tipo n (Figura 3.11). Así, la acumulación de carga detectada en ambos casos apoya los altos valores de las medidas de capacidad a baja frecuencia tomadas en condiciones de cortocircuito.

Se efectúa un segundo análisis en circuito abierto. Comparamos los resultados para la perovskita tipo n (Figura 3.12) y la perovskita tipo p (Figuras 3.4-3.5). En ambos casos, tipo n y p, una fuerte acumulación de electrones y huecos se observa en las dos interfaces CTL/perovskita. La principal diferencia entre ambos casos es el papel que juegan los electrones y los huecos en el sustrato como portadores mayoritarios o minoritarios.

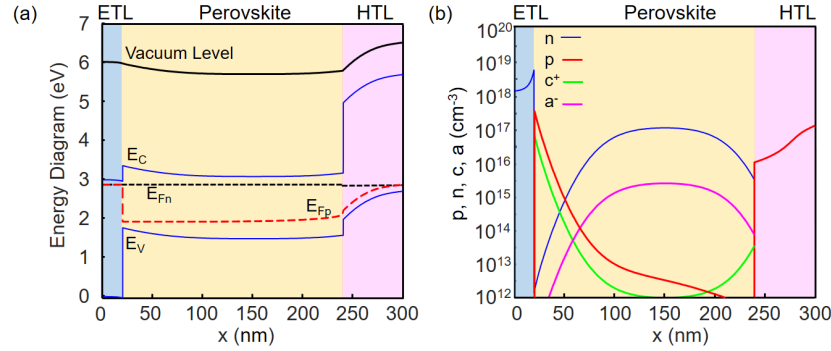


Figura 3.11: (a) Diagrama de energía de una estructura ETL/perovskita tipo n/HTL en SC y estado estacionario ($V_{ap} = 0$ V). (b) Distribuciones de electrones, huecos e iones móviles a lo largo de la estructura. Se considera una baja concentración media de iones $N_{ion} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ en la perovskita.

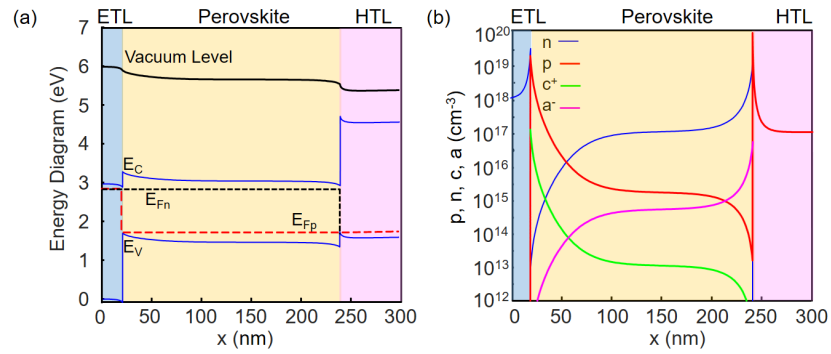


Figura 3.12: (a) Diagrama de energía de una estructura ETL/perovskita tipo n/HTL en OC y estado estacionario. (b) Distribuciones de electrones, huecos e iones móviles a lo largo de la estructura. Se considera una baja concentración media de iones $N_{ion} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ en la perovskita.

Modelo de Transferencia de Carga entre las Capas Activa y de Transporte

4.1. Introducción	70
4.2. Modelos de Recombinación	72
4.3. Resultados	76
4.3.1. Método	77
4.3.2. Recombinación en el sustrato. Interacción con los iones	78
4.3.3. Recombinación en las interfaces pvk/CTL. Interacción con los iones	79
4.3.3.1. Efecto del espesor δ	82
4.3.3.2. Efecto de la concentración de iones N_{ion}	84
4.3.3.3. Efecto de la alineación de bandas en las interfaces	85
4.3.4. Aproximación a resultados experimentales: Pérdidas	89
4.4. Discusión	93

4.1. Introducción

Las células solares de perovskita (PSCs) muestran un excepcional rendimiento optoelectrónico [12] a causa de los altos valores de movilidad y longitud de difusión de electrones y huecos, alto coeficiente de absorción con una pronunciada pendiente a energías cercanas al valor del ancho de banda prohibida [109], alta tolerancia a defectos distribuidos en el interior de la perovskita [110] y banda prohibida directa y con ancho de banda ajustable. Además, el uso de procesos de fabricación sencillos y a bajas temperaturas reduce el coste de los dispositivos. El impresionante incremento de rendimiento fotovoltaico alcanzado desde los primeros dispositivos [1] hasta recientes valores de eficiencia superiores al 25 % [10] han reorientado los objetivos de la investigación hacia la obtención de dispositivos más estables y de mayor área. A pesar de que se han publicado recientemente un gran número de resultados de investigación sobre PSCs, todavía existen algunas preguntas sin respuesta clara [111, 112]. Algunas de las cuestiones más candentes se refieren a: Cuáles son los efectos de los principales agentes ambientales externos en el rendimiento de las PSCs [113, 114], cuál es el impacto ambiental del plomo, que actualmente es un constituyente de uno de los semiconductores de perovskita más utilizados [115]; métodos de fabricación para reducir los altos valores capacitivos observados a bajas frecuencias; o los orígenes físico-químicos de la histéresis anómala observada en las curvas ($J - V_{ap}$) de corriente-tensión, que influye en la pérdida de estabilidad de las PSCs; cómo influyen los iones en la recombinación y qué impacto puede tener la migración de iones acoplada a la recombinación, a largo plazo.

El origen de la histéresis se ha asociado a la combinación de la migración iónica y la recombinación volúmica o interfacial. También se ha sugerido la existencia de reacciones de reducción-oxidación, redox, en las interfaces perovskita(pvk)/capas de transporte de carga (CTL) (capas de transporte de electrones (ETL) o capas de transporte de huecos (HTL)). Varios trabajos de investigación se han centrado en comprender cómo afectan la migración y distribución de los iones al rendimiento de las PSCs [13, 43, 63, 78, 116–118] y, más concretamente, qué iones contribuyen a la degradación de la célula y producen inestabilidad en el rendimiento del dispositivo [119, 120], y cuáles pueden mejorar el rendimiento de las PSCs. La migración de iones promueve la acumulación de cargas libres en las interfaces pvk/CTL [13, 121, 122], incrementando los procesos de recombinación interfacial e incluso activando reacciones químicas entre el material de las CTL y el de la capa de perovskita [123]. Las contribuciones individuales de estos procesos (migración de iones, recombinación volúmica y superficial, u otras interacciones pvk/CTL) a la histéresis siguen en continuo estudio, siendo un desafío importante separar los diferentes mecanismos que intervienen en el rendimiento de la PSC.

Una forma de evitar la influencia de la degradación inducida por la luz sobre las curvas de histéresis es estudiar las PSCs en condiciones de oscuridad [124, 125]. A partir de la Espectroscopía de Impedancias y las curvas $J - V_{ap}$ en oscuridad, la histéresis puede ser explicada como combinación de corrientes de tipo capacitivo y no capacitivo [17, 122, 126, 127]. Los autores de estos trabajos previos propusieron que las corrientes capacitivas de la histéresis en oscuridad están asociadas a la formación de zonas de carga espacial cerca de las interfaces entre capas, las cuales a su vez producen el incremento de la capacidad a bajas frecuencias. También observaron que un cambio en el material de los contactos selectivos puede

influir significativamente en las corrientes de histéresis y en el espectro capacitivo de la PSC.

Con objeto de analizar las interfaces pvk/CTL, el modelado de estas regiones y la posterior simulación numérica completa de la PSC constituyen un buen complemento a los procedimientos experimentales. En particular, las técnicas de simulación que incorporan las ecuaciones de difusión-deriva (DD) son las que se usan principalmente para estudiar el funcionamiento de las PSCs [13, 43, 63, 78, 116–118]. Utilizando las técnicas DD, O’Kane [63] estudió el papel que juega la migración de iones en el valor de las corrientes transitorias debidas a la variación de la polarización externa en condiciones de oscuridad. Sin embargo, aún no existe un estudio en profundidad de la interacción entre la migración de iones y los diferentes mecanismos de recombinación que tienen lugar en las interfaces pvk/CTL. Recientes estudios indican que es esencial determinar las pérdidas por recombinación interfacial para dirigir la fabricación hacia dispositivos más eficientes. [128]

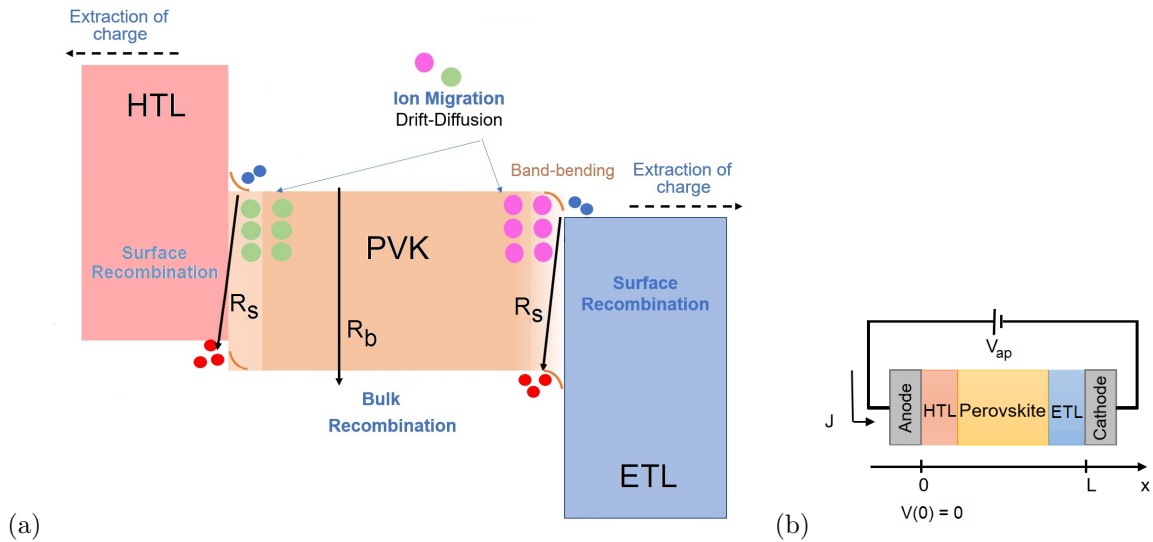


Figura 4.1: (a) Representación de la estructura PSC estudiada (capas separadas) y diferentes mecanismos incluidos en la simulación. (b) Disposición utilizada en este capítulo para esta estructura PSC.

Por estas razones, en este trabajo se estudia el efecto de la migración de iones junto a diferentes mecanismos de recombinación en las interfaces sobre el rendimiento de las PSCs en condiciones de oscuridad. Se utiliza el modelo de difusión/deriva desarrollado en el Capítulo 3 para la estructura ETL/perovskita/HTL [13]. También se incorporan modelos de recombinación interfacial para las interfaces de la estructura, tanto los recogidos en la literatura [117, 129, 130], como la propuesta de un nuevo modelo que considera las interfaces pvk/CTL como la unión de dos capas de espesor pequeño pero no cero y mecanismos de recombinación cruzada entre ambas capas. Se muestra en este trabajo como este modelo es capaz de reproducir efectos de histéresis observados en curvas $J - V_{ap}$ experimentales.

Los modelos de transferencia de carga en las interfaces pvk/CTL se detallan en la Sección 4.2. Los resultados de simulación se muestran y discuten en la sección 4.3. La interpretación de resultados y

su comparación con casos experimentales pueden consultarse en la Sección 4.4. En la Figura 4.1(a) se muestra una representación esquemática de los mecanismos incluidos en el estudio. En este capítulo, se usará la disposición HTL/perovskita/ETL de la Figura 4.1(b), con origen de potencial en $x=0$ (capa HTL) y polarización externa positiva aplicada respecto a la capa n (ETL), al ser la más comúnmente utilizada en la literatura científica. Esta disposición o la disposición ETL/perovskita/HTL, que aparece en la Figura 2.1 y usada en los Capítulos 2-3, producen resultados equivalentes.

4.2. Modelos de Recombinación

Para modelar el funcionamiento de las PSCs, se utiliza el simulador numérico desarrollado en el Capítulo 3 [11–13, 51], el cual implementa las ecuaciones de difusión-deriva e incluye la migración iónica en la capa de perovskita, como particularidad de estos dispositivos. El movimiento de iones queda limitado a la región de la perovskita, sin incluir posibles migraciones de iones a través de las interfaces cuando el dispositivo se degrada [120]. El funcionamiento eléctrico de una célula solar habitual sin iones queda descrito mediante el conjunto de ecuaciones de transporte o difusión-deriva (DD) (2.2)-(2.15). El transporte de carga libre es controlado por los mecanismos de difusión y deriva, la ecuación de Poisson y las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos. La solución de las ecuaciones de transporte proporciona las distribuciones de huecos $p(x)$, electrones $n(x)$, las densidades de corriente de huecos $J_p(x)$ y electrones $J_n(x)$, el campo eléctrico $\xi(x)$ y el potencial $\varphi(x)$. Las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos incorporan los términos de recombinación $R(x)$ y generación $G(x)$:

$$\begin{aligned}\frac{dn}{dt} &= \frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} + G - R \\ \frac{dp}{dt} &= -\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} + G - R\end{aligned}\tag{4.1}$$

El término de recombinación $R(x)$ considera inicialmente recombinación banda a banda R_B en el volumen de la perovskita :

$$R(x) = R_B(x) = B_B[n(x)p(x) - n_{i,pvk}^2]\tag{4.2}$$

donde B_B es la tasa de recombinación en el volumen de la perovskita y $n_{i,pvk}$ la concentración intrínseca de portadores de la perovskita.

Si se quiere añadir mecanismos de recombinación interfacial en las interfaces perovskita/CTL se debe introducir otro término R_S delimitado a una pequeña región de espesor $\delta \sim 1 - 5$ nm dentro de la perovskita, adyacente a la respectiva interfaz pvk/CTL (ver Fig. 4.2):

$$R(x) = R_B(x) + R_S(x)\tag{4.3}$$

Para analizar la recombinación interfacial se consideran los siguientes tres modelos para definir el

término R_S .

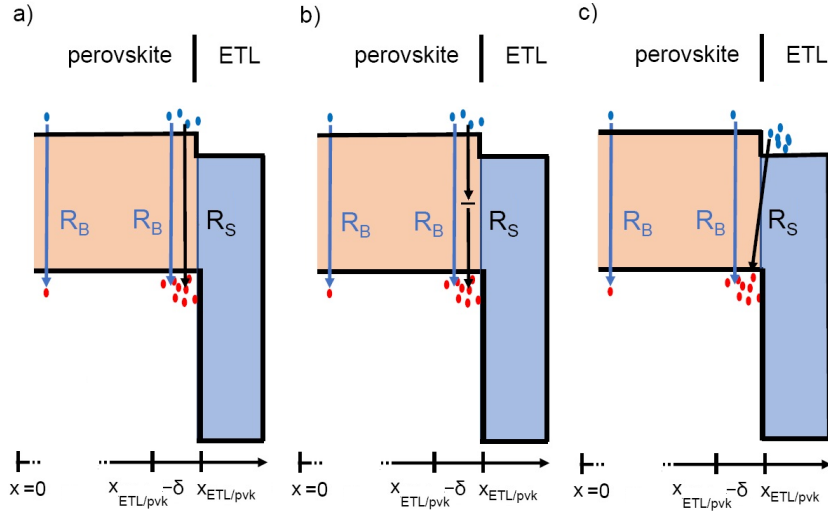


Figura 4.2: *Diferentes mecanismos de recombinación que pueden tener lugar en las interfaces perovskita/CTL. Por simplicidad, se representa sólo la interfaz perovskita/ETL.*

Modelo 1: (Fig. 4.2(a)) La recombinación en las interfaces se modela mediante un mecanismo de recombinación banda-banda con tasa de recombinación B_S , mucho mayor que la tasa de recombinación usada en el volumen de la perovskita B_B . Este escenario ha sido considerado en diferentes trabajos previos [117, 129]. El término de recombinación total (4.3) es:

$$\begin{aligned}
 R(x) &= R_B(x) + B_S[n(x)p(x) - n_{i,pvk}^2]W(x) \\
 W(x) &= \begin{cases} 1, & x \in [x_{HTL/pvk}, x_{HTL/pvk} + \delta] \cup [x_{pvk/ETL} - \delta, x_{pvk/ETL}] \\ 0, & \text{otro caso} \end{cases}
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

donde $x_{HTL/pvk}$ y $x_{pvk/ETL}$ son las posiciones de las interfaces HTL/perovskita y perovskita/ETL, respectivamente, y $n_{i,pvk}$ es la concentración intrínseca de portadores de la perovskita.

Modelo 2: (Fig. 4.2(b)) Un mecanismo de recombinación Shockley-Read-Hall (SRH) asistido por centros de recombinación situados en un nivel energético a mitad de la banda prohibida de la perovskita $E = E_{g,pvk}/2$ modela la recombinación en las interfaces en las ecuaciones de continuidad. Este escenario también ha sido considerado en diferentes trabajos.[131, 132]

Los valores de los diferentes parámetros usados en este trabajo se extraen de la literatura de PSCs. El término total de recombinación se obtiene de nuevo a partir de la suma de la recombinación R_B en el volumen y R_S en las interfaces.

$$\begin{aligned}
R(x) &= R_B(x) + \frac{[n(x)p(x) - n_{i,pvk}^2]}{\tau_p(n + n_1) + \tau_n(p + p_1)} W(x) \\
W(x) &= \begin{cases} 1, & x \in [x_{HTL/pvk}, x_{HTL/pvk} + \delta] \cup [x_{pvk/ETL} - \delta, x_{pvk/ETL}] \\ 0, & \text{otro caso} \end{cases}
\end{aligned} \tag{4.5}$$

Modelo 3: (Fig. 4.2 (c)) Como alternativa a los modelos anteriores se propone un modelo de recombinación cruzada banda-banda bimolecular donde los portadores mayoritarios de carga de las CTLs se recombinan con los respectivos portadores de carga de signo opuesto de la perovskita: Huecos de la HTL con electrones de la pvk en la región próxima a la interfaz HTL/pvk, y electrones de la ETL con huecos de la pvk en la región próxima a la interfaz pvk/ETL (ver Fig. 4.2 (c)). No se considera la recombinación entre los portadores de carga de la perovskita con los portadores minoritarios de las CTLs por ser despreciable, ya que la concentración de portadores minoritarios en las CTLs es extremadamente baja al tener un ancho de banda prohibida muy grande, siendo en consecuencia el producto $n \times p$ también muy pequeño. La región donde se produce la recombinación se considera un medio efectivo, de espesor efectivo finito y con un ancho de banda prohibido efectivo $E_{g_{eff}}$ definido como la diferencia de energías entre la banda de conducción/valencia de la perovskita y la banda de valencia/conducción de la capa CTL de la interfaz pvk/CTL ($E_{g_{eff}} = E_{c,pvk} - E_{v,HTL}$ para la interfaz HTL/PVK, y $E_{g_{eff}} = E_{c,ETL} - E_{v,pvk}$ para la interfaz pvk/ETL). Por simplicidad, en este trabajo se considera el mismo valor para el ancho de banda prohibido efectivo en las dos interfaces. Para este medio efectivo se considera una densidad intrínseca de portadores efectiva $n_{i,eff}$ determinada en función del ancho de banda efectivo en cada interfaz. El término total de recombinación es nuevamente la suma de la contribución del volumen de la perovskita y las contribuciones de las dos interfaces:

$$\begin{aligned}
R(x) &= R_B(x) + W(x) \sum_{j=pvk/ETL}^{HTL/pvk} B_{S_j}(< n >_j < p >_j - n_{i,eff_j}^2) \\
W(x) &= \begin{cases} 1, & x \in [x_{HTL/pvk}, x_{HTL/pvk} + \delta] \cup [x_{pvk/ETL} - \delta, x_{pvk/ETL}] \\ 0, & \text{otro caso} \end{cases}
\end{aligned} \tag{4.6}$$

donde el término de recombinación interfacial R_S se modela mediante un mecanismo de recombinación banda-banda basado en las densidades medias de electrones y huecos $< n >$, $< p >$ en la región seleccionada alrededor de la respectiva interfaz. El modelo considera un volumen de espesor δ pequeño pero no cero, tanto en la perovskita como en las CTLs donde es efectivo el modelo de recombinación interfacial y donde se evalúan dichos valores medios:

$$\begin{aligned}
\langle n \rangle_{pvk/ETL} &= \frac{1}{\delta} \int_{x_{pvk/ETL}}^{x_{pvk/ETL} + \delta} n(x) dx \\
\langle p \rangle_{pvk/ETL} &= \frac{1}{\delta} \int_{x_{pvk/ETL} - \delta}^{x_{pvk/ETL}} p(x) dx \\
\langle n \rangle_{HTL/pvk} &= \frac{1}{\delta} \int_{x_{HTL/pvk}}^{x_{HTL/pvk} + \delta} n(x) dx \\
\langle p \rangle_{HTL/pvk} &= \frac{1}{\delta} \int_{x_{HTL/pvk} - \delta}^{x_{HTL/pvk}} p(x) dx
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Por consistencia con los Modelos 1 y 2, en el Modelo 3 definido en (4.7) la ventana $W(x)$ donde el término $R_S(x) \neq 0$ también se ha situado en el interior de la perovskita. Se ha comprobado que el uso de una ventana centrada alrededor de las interfaces produce los mismos resultados. En secciones posteriores de este capítulo se analiza la efectividad de este modelo si se reduce el valor de δ hasta $\delta = 0$.

Es posible definir modelos alternativos al Modelo 3 de recombinación cruzada. Sin embargo, para que estos modelos sean válidos, se debe cumplir la condición necesaria de que en ausencia de iones en la perovskita la corriente en equilibrio debe ser cero, $J(V_{ap} = 0) = 0$. En el Apéndice I.2 se comprueba que los Modelos 1, 2 y 3 cumplen esta condición. Además, se proponen otros modelos alternativos en los que no se cumple la misma, y consecuentemente son descartados.

En la siguiente sección de resultados, se calculan numéricamente curvas corriente tensión en oscuridad en PSCs utilizando los modelos anteriores de recombinación interfacial. Como se mencionó en la introducción, el principal objetivo es discernir qué mecanismos de recombinación en las interfaces son capaces de interpretar la histéresis observada en curvas $J - V_{ap}$ experimentales, y cómo modelar dichos mecanismos.

4.3. Resultados

En esta sección, se calculan curvas corriente-tensión para la PSC cuya estructura se muestra en la Figura 4.1, donde se considerarán los Modelos 1, 2 y 3 de recombinación en las interfaces definidos previamente y aplicados en ambas interfaces pvk/CTL.

Nombre	Símbolo	Unidades	Valor		
Carga unidad	q	C	1.602×10^{-19}		
Permitividad del vacío	ε_0	F/cm	8.854×10^{-14}		
Densidad de estados	$N_{C,V}$	cm^{-3}	10^{20}		
			HTL	Perovskita	ETL
Permitividad dieléctrica relativa	ε_r	-	3	26	20
Movilidad de electrones	μ_n	$\text{cm}^2/(\text{Vs})$	10^{-4}	10	1
Movilidad de huecos	μ_p	$\text{cm}^2/(\text{Vs})$	10^{-4}	10	1
Ancho de banda prohibida	E_g	eV	3	1.6	3
Concentración impurezas aceptoras	N_A	cm^{-3}	10^{17}	10^{17}	-
Concentración impurezas donadoras	N_D	cm^{-3}	-	-	10^{18}
Concentración iones móviles	N_{ion}	cm^{-3}	0	5×10^{17}	0
Tasa generación pares electrón/hueco	G_0	$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$	-	0	-
Coefficiente de recombinación (Bulk)	B_B	cm^3s^{-1}	-	5×10^{-11}	-
Coefficiente de recombinación (Interfaces)	B_S	cm^3s^{-1}	-	10^{-6} (modelo (a)) 10^{-14} (modelo (c))	-
Longitud capa semiconductor	L	nm	60	220	20
Discontinuidad en interfaces (BC)	ΔE_C	eV	1.8		0.4

Tabla 4.1: Valores de parámetros usados en las simulaciones numéricas en condiciones de oscuridad.

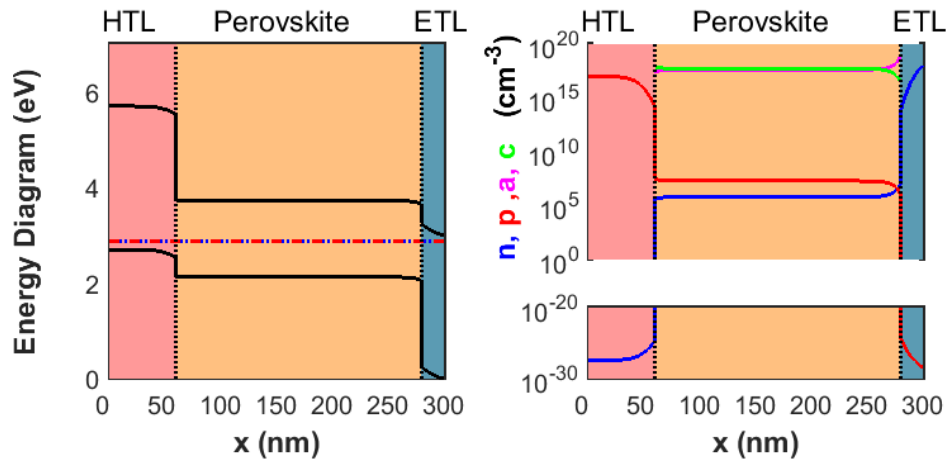


Figura 4.3: Diagrama de bandas y distribución de iones y portadores libres en condiciones de equilibrio y oscuridad para la PSC descrita en la Tabla 4.1 (caso $R = R_B$, $R_S = 0$)

4.3.1. Método

Como se menciona anteriormente, el objetivo de este trabajo es interpretar curvas $J - V_{ap}$ medidas en PSCs para velocidades de barrido elevadas como las observadas en [17, 122] utilizando los modelos de recombinación interfaciales 1, 2 y 3, presentados previamente. Con estas medidas se garantiza que la distribución de iones es invariable a lo largo de todo el barrido de tensión. Para calcular numéricamente curvas $J - V_{ap}$ en estas condiciones, se calculan previamente las distribuciones de iones en condiciones estacionarias para el valor inicial de polarización V_{ap} de cada barrido, y se mantienen invariables durante todo el barrido. Las curvas así obtenidas se denominan en adelante curvas $J - V_{ap}$ rápidas o 'fast'. Salvo indicación en contra, las líneas de trazo continuo en las gráficas $J - V_{ap}$ siempre corresponderán a barridos RF, aumentando el voltaje aplicado hacia valores positivos, y las de trazo discontinuo a barridos FR, disminuyendo el voltaje aplicado hacia valores negativos. Los parámetros utilizados en las simulaciones y sus valores numéricos iniciales pueden consultarse en la Tabla 4.1.

En la figura 4.3 se muestran los diagramas de bandas y las concentraciones de electrones (n), huecos (h), aniones (a) y cationes (c) determinados en equilibrio ($V_{ap} = 0$) y oscuridad para la PSC definida según los valores de la tabla anterior. Como caso de referencia a efectos comparativos, se simula una PSC con cationes y aniones móviles y considerando sólo el mecanismo de recombinación en el volumen de la perovskita ($R = R_B$, $R_S = 0$).

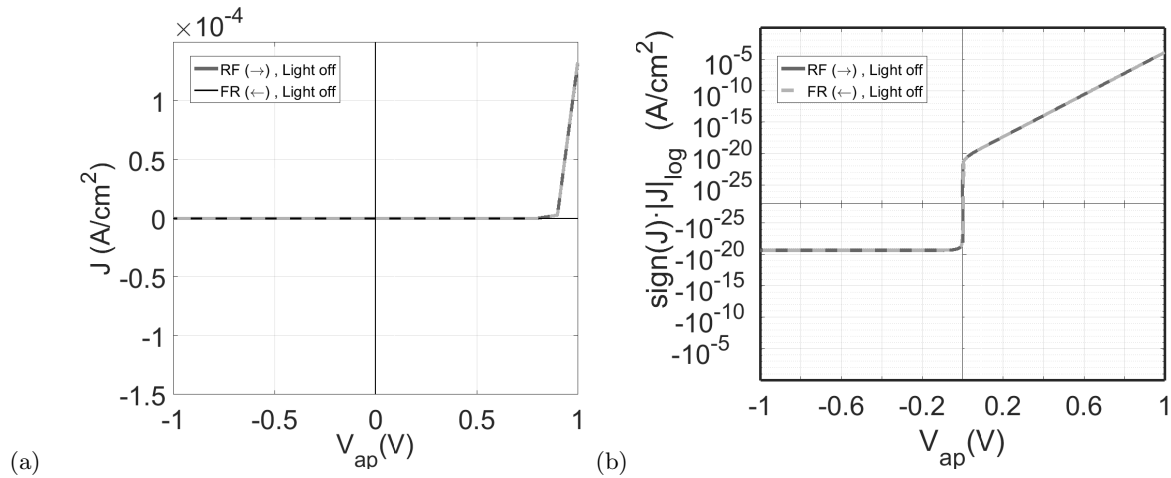


Figura 4.4: Curvas $J - V_{ap}$ 'fast' obtenidas para $B_B = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ en presencia de iones ($N_{ion} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) y en la oscuridad, representadas (a) en escala lineal y (b) escala logarítmica para J .

Para este caso de referencia, se calculan curvas $J - V_{ap}$ 'fast' sin iluminación para comprobar la existencia o no de histéresis (Figura 4.4(a,b)). Aunque inapreciable en la Figura 4.4, en la PSC con iones en la perovskita ($N_{ion} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) aparece histéresis en las curvas $J - V_{ap}$, cuantificable sólo numéricamente. Se comprueba que la existencia de iones es condición necesaria para que exista histéresis en las curvas $J - V_{ap}$, pero no suficiente para que dicha histéresis sea apreciable a efectos prácticos.

Posteriormente, se analiza el efecto de diferentes mecanismos físicos que puedan dar lugar a histéresis

apreciable. En primer lugar, se estudia la influencia de la recombinación volúmica en la perovskita, $R_B = B_B(np - n_i^2)$ en $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, considerando diferentes valores de la tasa de recombinación banda-banda B_B . En segundo lugar, se analiza el efecto de la recombinación interfacial considerando los diferentes modelos descritos en la Sección 4.2. En tercer lugar, el análisis se centra en nuestra propuesta (Modelo 3), estudiando la influencia de diferentes parámetros sobre las curvas $J - V_{ap}$: (i) Espesor δ de las zonas donde se evalúa el término de recombinación interfacial R_s , (ii) concentración de iones N_{ion} en la perovskita, y (iii) alineación de las bandas en las interfaces pvk/CTL caracterizadas por las diferencias $E_{v,HTL} - E_{v,pvk}$ y $E_{c,pvk} - E_{c,ETL}$. Finalmente, se estudian los efectos de las pérdidas resistivas.

4.3.2. Recombinación en el sustrato. Interacción con los iones

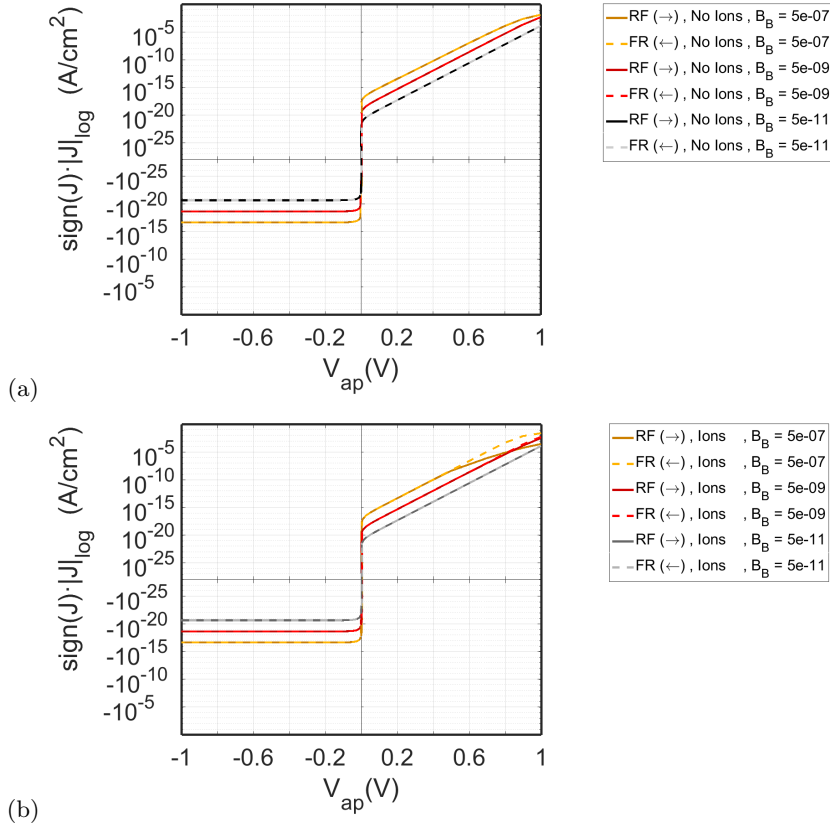


Figura 4.5: Curvas $J - V_{ap}$ 'fast' simuladas sin aplicar modelos de recombinación en las interfaces perovskita/CTL, evaluadas para diferentes valores de B_B expresados en cm^3s^{-1} y distintas concentraciones de iones: (a) $N_{ion} = 0$ and (b) $N_{ion} = 5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$.

Previamente a la aplicación de los modelos de recombinación en las interfaces, se estudia la PSC considerando la recombinación en el volumen de la perovskita como el único mecanismo de recombinación presente en el dispositivo. Se analizan curvas $J - V_{ap}$ calculadas para distintos valores de la tasa de recombinación B_B , en muestras con iones y sin iones.

La Figura 4.5 muestra las curvas corriente-tensión $J - V_{ap}$ 'fast' obtenidas (a) en ausencia o (b) en presencia de iones, para diferentes valores de la constante de recombinación del sustrato B_B . El valor más bajo de B_B coincide con el empleado en el caso inicial de referencia $B_B = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ (curva gris). Este valor es muy inferior a la tasa de Langevin [133] $B_{Langevin} = q(\mu_e + \mu_h)/\epsilon = 1.3924 \times 10^{-6} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ correspondiente a la perovskita simulada. Los materiales con estructura interna desordenada presentan valores reales de B_B inferiores al valor de Langevin. Para estructuras MAPbI ordinarias, se pueden encontrar en la literatura valores entre $4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ y $2.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [134]. En los cálculos de la Figura 4.5 se ha trabajado con B_B en el rango $[5 \times 10^{-11}, 5 \times 10^{-7}] \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Se ha trabajado con un amplio rango de valores, pero siempre inferiores a la tasa de Langevin.

Los resultados obtenidos indican lo siguiente: (i) La corriente aumenta en un orden de magnitud cuando B_B se incrementa en un orden de magnitud, tanto en presencia como en ausencia de iones; (ii) no se obtiene histéresis en ausencia de iones, independientemente del valor de B_B ; los valores numéricos de J son exactamente iguales para cada par de curvas RF-FR (Figura 4.5(a)); (iii) sólo se obtiene histéresis apreciable en presencia de iones para altos valores de B_B y de polarización (Figura 4.5(b), curvas amarillas con $B_B = 5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ y $V_{ap} > 0.6 \text{ V}$). La histéresis a altos voltajes es debida a que la corriente en el dispositivo a altos voltajes depende de la tasa de recombinación y del potencial de contacto (V_{bi}). A mayor tasa de recombinación, el efecto de apantallamiento de los iones será mayor, produciendo una mayor modificación aparente de V_{bi} . Dado que en el rango de tensiones de interés no se aprecia histéresis para ninguno de los valores testeados para B_B , en el resto de este estudio se elige un valor constante $B_B = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$.

Independientemente de la aparición o no de histéresis, las curvas $J - V_{ap}$ representadas en escala logarítmica se desvían del comportamiento lineal a valores altos de V_{ap} , tanto en presencia como en ausencia de iones. Esta desviación está relacionada con efectos de alta inyección/resistivos característicos de estructuras semiconductoras con uniones P-N (ver Apéndice I.1).

4.3.3. Recombinación en las interfaces pvk/CTL. Interacción con los iones

La Figura 4.6 muestra las curvas $J - V_{ap}$ 'fast' obtenidas mediante simulación cuando, además de la recombinación R_B presente en el volumen de la perovskita, se utilizan los Modelos de recombinación interfacial 1 (curvas verdes), 2 (curvas rojas) y 3 (curvas azules), en ambas interfaces simultáneamente. Además, se incluye como referencia la curva (gris) del caso $B_B = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ sin recombinación en las interfaces y en ausencia de iluminación, representada anteriormente en la Figura 4.4(b). En todas ellas, $N_{ion} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, pues la presencia de iones es condición necesaria para obtener histéresis. La aplicación de los modelos de recombinación en las interfaces en ausencia de iones no produce ningún tipo de histéresis, como se puede observar en la Figura I.2 del Apéndice I.2.

En los tres casos representados en la Figura 4.6, la magnitud de la corriente obtenida es siempre mayor o igual que la obtenida sin utilizar los modelos de recombinación en las interfaces (curva $J - V_{ap}$ gris de referencia). Para el Modelo 1, el valor de la tasa de recombinación B_S es varios órdenes de magnitud mayor que el valor de B_B , con el objetivo de conseguir niveles de corriente comparables.

Aparece histéresis a altos valores de polarización, similar a la observada para valores de B_B elevados, pero no hay histéresis para valores de polarización en torno a cero voltios. En el caso del Modelo 2, se observa un pequeño bucle de histéresis, de pequeña magnitud y para valores de polarización cercanos a cero voltios. Para el Modelo 3, sin embargo, se aprecia en escala logarítmica un ciclo de histéresis que abarca todos los valores de polarización positivos, e incluye cambios de signo en la corriente para valores de V_{ap} alrededor de 0 V. Los resultados obtenidos en presencia de iones aplicando los Modelos 1, 2 y 3 a sólo una de las dos interfaces mantienen las pautas de comportamiento anteriores y pueden ser consultados en el Apéndice I.3.

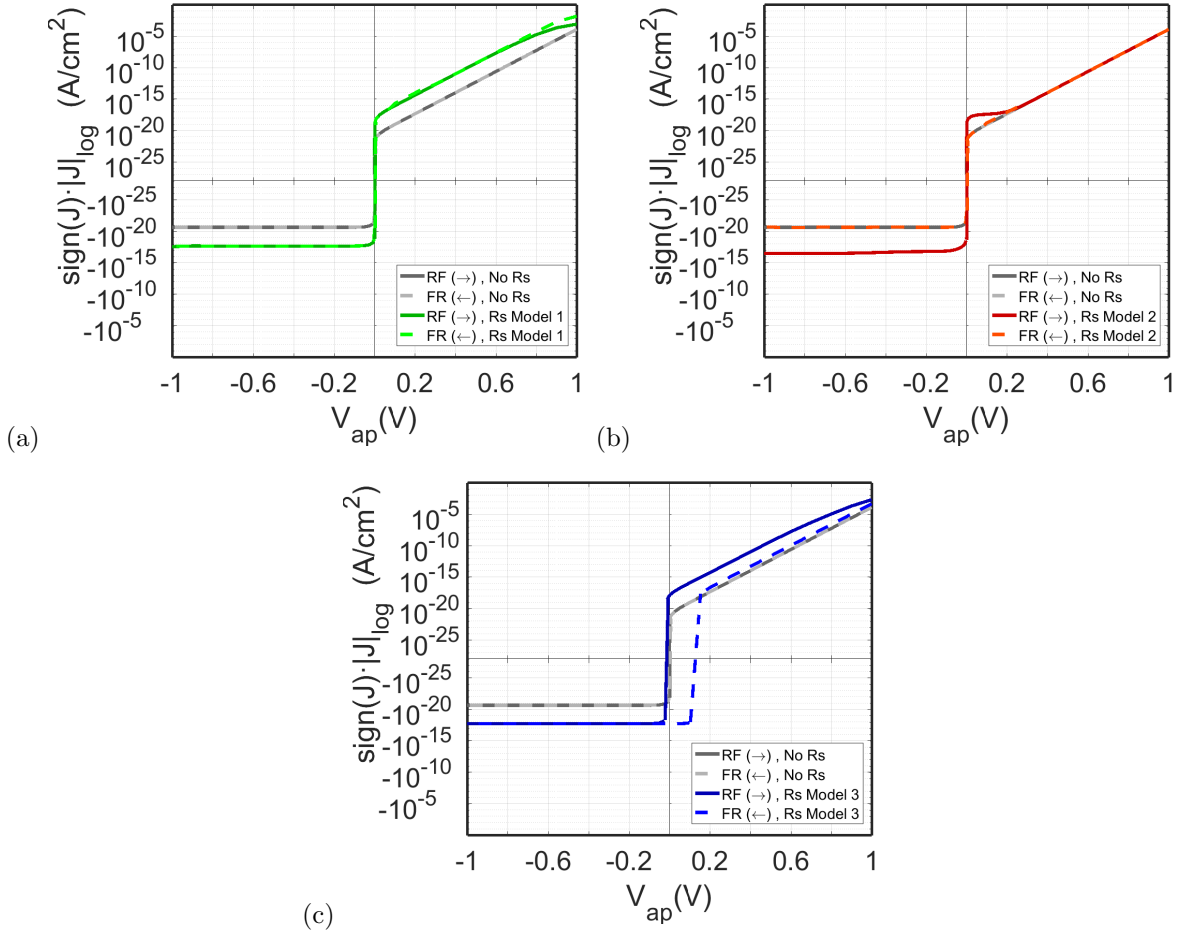


Figura 4.6: Curvas semilogarítmicas $J - V_{ap}$ 'fast', simuladas para $B_B = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ y distintos modelos de recombinación R_s localizada en una región de la perovskita de grosor $\delta = 5 \text{ nm}$ contigua a cada interfaz, y aplicada en ambas simultáneamente. (a) Modelo 1 con $B_s = 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; (b) Modelo 2 con densidad de centros de recombinación 10^9 cm^{-3} ; (c) Modelo 3 con $B_s = 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. En todas las figuras también se muestra, a efectos comparativos, la curva (gris) del caso de referencia sin recombinación interfacial aplicada ($B_s = 0$).

El análisis de las tres curvas obtenidas en presencia de iones indica que (i) son diferentes el efecto

de la recombinación interfacial banda-banda (Modelo 1) y el efecto de la recombinación interfacial SRH (Modelo 2) sobre las curvas de corriente-tensión (la diferencia entre los dos modelos de recombinación es su dependencia con la densidad de portadores de carga, cuadrática y lineal para la recombinación banda-banda y SRH, respectivamente);(ii) en los dos primeros modelos de recombinación, la histéresis es provocada por la curva correspondiente al semiciclo RF, mientras que en el Modelo 3 la produce principalmente la correspondiente al semiciclo FR; (iii) sólo el Modelo 3 produce un claro ciclo de histéresis con forma característica en una curva $J - V_{ap}$ en oscuridad (Figura 4.6(c)), en consonancia con observaciones experimentales [17, 122, 126], a pesar de que la tasa de recombinación B_S del Modelo 1 sea intencionadamente mucho mayor. Por estas razones, de aquí en adelante el estudio se centra fundamentalmente en el Modelo 3 de recombinación interfacial, propuesto en este trabajo.

En consonancia con lo observado en curvas experimentales [17], el ciclo de histéresis obtenido para este modelo no es simétrico en torno a cero voltios; sin embargo, los valores de corriente obtenidos en simulación son muy pequeños en magnitud, comparados con los obtenidos en dichas curvas experimentales. Las curvas representadas en la Figura 4.6 han sido calculadas mediante simulación en el caso de una PSC ideal sin pérdidas resistivas en la perovskita. En la subsección 4.3.4 se incluye en la simulación este tipo de pérdidas, característico de las PSC reales, cuyo resultado será el incremento en magnitud de la corriente sin afectar al comportamiento del ciclo de histéresis observado. Previamente, se analizará el efecto de varios parámetros del Modelo 3, como son el espesor δ de las zonas donde se evalúa el término de recombinación interfacial R_s , la concentración de iones N_{ion} en la perovskita y el desalineamiento de las bandas de energía de las capas CTL respecto a las de la perovskita.

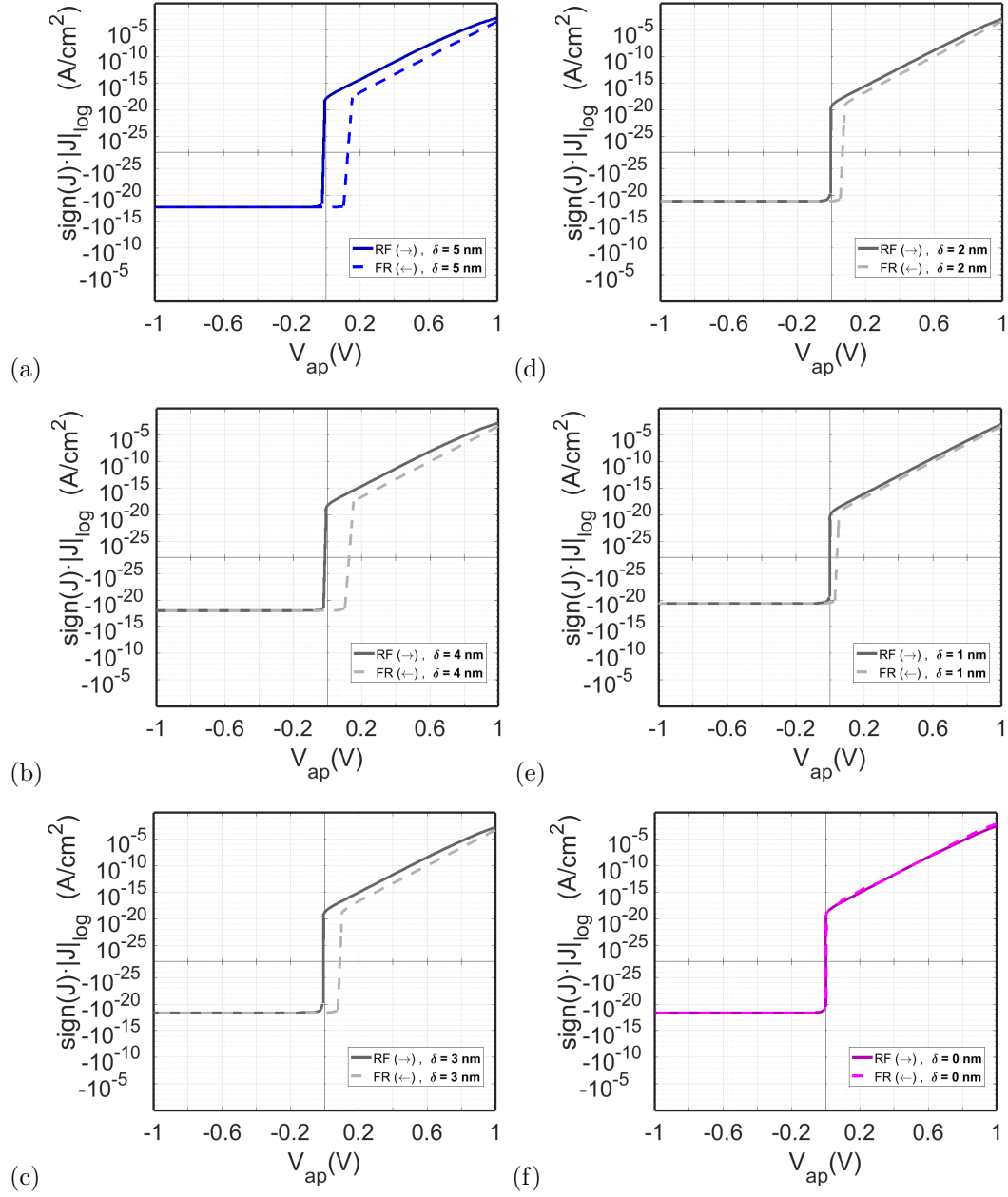
4.3.3.1. Efecto del espesor δ 

Figura 4.7: Curvas $J - V_{ap}$ calculadas usando el Modelo 3 de recombinación interfacial con $N_{ion} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y (a) $\delta = 5$ nm, (b) $\delta = 4$ nm, (b) $\delta = 3$ nm, (d) $\delta = 2$ nm, (e) $\delta = 1$ nm. (f) Caso límite para $\delta = 0$ nm evaluado usando las condiciones de continuidad (4.8).

En la Figura 4.7 y las Figuras 4.8(a) y (c) se representan, en diferentes escalas y rangos de tensión, curvas $J - V_{ap}$ 'fast' calculadas incluyendo el Modelo 3 de recombinación interfacial en las dos interfaces, para distintos valores del espesor ' δ ' de las regiones próximas a las interfaces donde se evalúa el término de recombinación interfacial R_s , desde 5 nm (curva azul) hasta el caso límite $\delta = 0$ nm a intervalos de 1 nm. El caso límite representado en magenta en la Figura 4.7(f) se modela considerando la recombinación aplicada a un único punto de cada capa adyacente, es decir en la propia interfaz. Para este caso límite, la implementación de R_s se realiza ahora mediante condiciones de continuidad para la corriente en las respectivas interfaces:

$$\begin{aligned}
 J_n(x_{HTL/pvk}^-) - (-q)R_s(x_{HTL/pvk}^+) &= J_n(x_{HTL/pvk}^+) \\
 J_p(x_{HTL/pvk}^-) - qR_s(x_{HTL/pvk}^+) &= J_p(x_{HTL/pvk}^+) \\
 J_n(x_{pvk/ETL}^-) - (-q)R_s(x_{pvk/ETL}^-) &= J_n(x_{pvk/ETL}^+) \\
 J_p(x_{pvk/ETL}^-) - qR_s(x_{pvk/ETL}^-) &= J_p(x_{pvk/ETL}^+) \\
 R_s(x_{HTL/pvk}^+) &= B_{ss}[n(x_{HTL/pvk}^+)p(x_{HTL/pvk}^-) - n_{i,eff_{HTL/pvk}}^2] \\
 R_s(x_{pvk/ETL}^-) &= B_{ss}[n(x_{pvk/ETL}^+)p(x_{pvk/ETL}^-) - n_{i,eff_{pvk/ETL}}^2]
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

donde $B_{ss} = B_S \times 0.1\text{nm} = 10^{-22} \text{ cm}^4\text{s}^{-1}$. Estas condiciones de continuidad se han empleado con anterioridad para modelar la recombinación interfacial [130, 131], con la excepción del uso del medio efectivo propuesto en este trabajo para las dos interfaces, caracterizado por los parámetros $n_{i,eff_{HTL/pvk}}$ y $n_{i,eff_{pvk/ETL}}$.

A medida que se decrementa el valor de δ se observa lo siguiente: (i) Para polarización inversa ($V_{ap} \in [-1, 0]$ V), la corriente decrece levemente, en igual magnitud para ambas curvas RF y FR. Hay menos pérdidas de corriente por recombinación debido a que se está disminuyendo el volumen donde ésta se produce; en cualquiera de estos casos, incluido el caso límite $\delta = 0$ nm, esta corriente es mayor que la obtenida en ausencia de recombinación interfacial (curvas grises en Figura 4.6). (ii) El valor de la tensión V_{ap} a la cual la corriente en la curva FR cambia de signo, denominado V_δ , decrece; la tensión V_{ap} a la cual la corriente en la curva RF cambia de signo es negativa y muy próxima a cero, y también decrece en valor absoluto, pero no es apreciable a simple vista; por tanto, la anchura práctica del ciclo de histéresis observado se encuentra en el intervalo $[0, V_\delta]$ y se puede definir como $V_\delta - 0\text{V} = V_\delta$, con una tasa de decrecimiento de aproximadamente 0.025 V/nm al disminuir δ ; el ciclo de histéresis desaparece para el caso límite $\delta = 0$ nm. (iii) Para polarización directa ($V_{ap} \in [0, 1]$ V), la corriente para la curva RF decrece levemente, y la corriente para la curva FR con valores $V_{ap} > V_\delta$ se mantiene invariable.

De todas estas observaciones conviene destacar la fuerte dependencia de la anchura práctica del ciclo de histéresis $[0, V_\delta]$ respecto al espesor δ de las regiones donde el Modelo 3 evalúa la recombinación interfacial R_s .

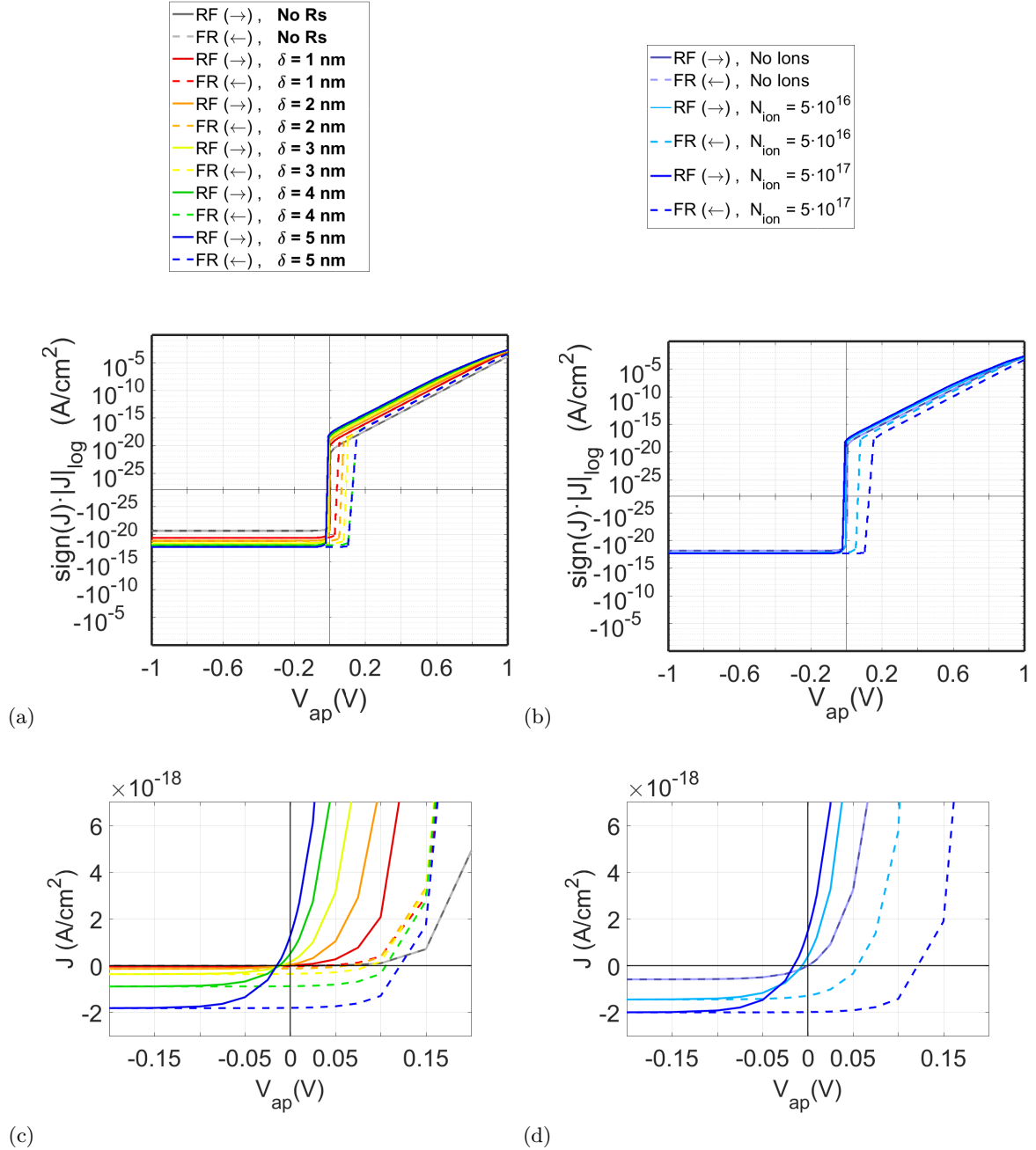
4.3.3.2. Efecto de la concentración de iones N_{ion} 

Figura 4.8: Curvas $J - V_{ap}$ evaluadas usando el Modelo 3 de recombinación interfacial para distintos valores de δ y concentración de iones N_{ion} expresada en cm^{-3} . (a) y (c) $N_{ion} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y δ variable entre 1 nm y 5 nm (coinciden con las representadas individualmente en la Figura 4.7(a)-(e)); (b) y (d) $\delta = 5 \text{ nm}$ y N_{ion} variable entre 0 y $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Se utiliza escala logarítmica en (a) y (b) para el rango $V_{ap} \in [-1, 1] \text{ V}$ y escala lineal en (c) y (d) para el rango $V_{ap} \in [-0.2, 0.2] \text{ V}$.

Las Figuras 4.8(b) y (d) muestran en distintas escalas y rangos de tensión curvas $J - V_{ap}$ 'fast' calculadas usando el Modelo 3 de recombinación interfacial en ambas interfaces con $\delta = 5$ nm y distintos valores de la concentración de iones N_{ion} : (i) $N_{ion} = 0$ (curvas grises); (ii) $N_{ion} = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (curvas azul claro); y (iii) caso de referencia $N_{ion} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (curvas azul oscuro). Los barridos RF se siguen representando con trazo continuo, y los FR con trazo discontinuo.

Al disminuir el valor de N_{ion} , se observa lo siguiente. (i) La corriente decrece en magnitud para tensiones de polarización $V_{ap} \in [-1, 0]$ y los dos barridos RF y FR, aunque esta disminución es menor que si se reduce el valor de δ . (ii) La anchura de los ciclos de histéresis $[0, V_\delta]$ se hace más pequeña, al igual que ocurre al disminuir δ . (iii) Para $V_{ap} > V_\delta$ la corriente disminuye en magnitud en las curvas RF, aunque menos que en el caso de disminución de δ , y las curvas FR crecen en magnitud, a diferencia de lo que ocurre al disminuir δ . El ciclo de histéresis va desapareciendo hasta el caso límite $N_{ion} = 0$, donde los barridos RF y FR son estrictamente iguales para todo valor de polarización, siendo $J(0) = 0$.

El efecto de δ y N_{ion} sobre las curvas $J - V_{ap}$ es por tanto muy similar, salvo por una diferencia importante: En el rango de valores $V_{ap} > V_\delta$, para distintos valores de δ todas las curvas FR tienden a confluir en una curva única; por el contrario, para distintos valores de N_{ion} todas las curvas FR aparecen como curvas diferenciadas. Esto se debe a que al variar la concentración de iones se varía también el potencial barrera efectivo, varía más la concentración de portadores de carga en la interfaz, y por tanto, el efecto de la recombinación interfacial diferirá en cada caso. Las Figuras 4.8 (c) y (d) muestran en detalle ambos tipos de comportamiento en torno a $V_{ap} = 0$ y escala lineal, para los rangos de variación respectivos de δ y N_{ion} utilizados previamente.

4.3.3.3. Efecto de la alineación de bandas en las interfaces

En esta sección nos centraremos en el efecto sobre las curvas de $J - V_{ap}$ de las discontinuidades de las bandas de energía en las interfaces perovskita/CTL cuando se emplea el Modelo 3 de recombinación interfacial. Para ello se modifica la afinidad electrónica E_a de las CTLs. De esta forma, se produce una modificación del potencial barrera V_{bi} del dispositivo completo. Para simplificar el estudio, se mantienen inalterados los valores de los dopados N_A , N_D y el ancho de banda prohibido E_g de todas las capas. El cambio de material de las capas se modela alterando el valor de las afinidades electrónicas $E_{a,HTL}$ y $E_{a,ETL}$ de las CTL con respecto a un nivel de vacío común E_o , manteniendo la perovskita inalterada; esto ocasionará un desplazamiento vertical de las bandas de energía de las CTL respecto a las de la perovskita en los diagramas de energía conjuntos obtenidos antes de unir las capas. Además, se alterará el valor de ambas electroafinidades simultáneamente, en igual magnitud y con signo contrario; es decir, incrementando $E_{a,HTL}$ y decrementando $E_{a,ETL}$ en la misma cantidad. Las bandas de energía de la capa HTL se desplazan hacia abajo y las de la capa ETL lo hacen hacia arriba respecto a las de la perovskita (véase la columna izquierda de la Figura 4.9). La alteración del valor de las afinidades electrónicas de las CTLs hace que modifiquen los valores tanto del potencial barrera V_{bi} de toda la heteroestructura, como del ancho de banda prohibido efectivo $E_{g,eff}$. Este último afecta de forma directa al Modelo de recombinación 3 (4.7) a través del parámetro $n_{i,eff}$. Por simplicidad, el valor usado en la simulación para $E_{g,eff}$ es el mismo para las dos interfaces. Lo mismo ocurre, por tanto, con el parámetro $n_{i,eff}$. Es

importante insistir que la variación del valor de V_{bi} no es debida a un cambio en los dopados, sino en la naturaleza del material de las capas CTL, en concreto en sus afinidades electrónicas.

La Figura 4.9 muestra los resultados de la aplicación del procedimiento anterior al hacer variar simultáneamente las electroafinidades de ambas capas, $E_{a,HTL} + \Delta E_a$ y $E_{a,ETL} - \Delta E_a$ con $\Delta E_a = 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 eV, respecto al caso original de referencia (caracterizado por $V_{bi} = 0.5$ V y $E_{g,eff} = 1.2$ eV). Cada modificación de $\Delta E_a = 0.1$ eV equivale a un aumento de 0.2 V en el valor de V_{bi} de la heteroestructura completa. Así, se analizan los siguientes casos: (a) $V_{bi} = 0.7$ V, $E_{g,eff} = 1.3$ eV; (b) $V_{bi} = 0.9$ V, $E_{g,eff} = 1.4$ eV; (c) $V_{bi} = 1.1$ V, $E_{g,eff} = 1.5$ eV; y (d) $V_{bi} = 1.3$ V, $E_{g,eff} = 1.6$ eV. Para cada uno de ellos, en la columna izquierda de la figura se muestra el diagrama de energía conjunto (representado para las capas aisladas); en la columna central, las curvas $J - V_{ap}$ RF y FR para el barrido completo en el rango $1 < V_{ap} < 1$ V, en representación logarítmica para J ; y en la columna derecha, un detalle de las curvas anteriores en el rango de valores $0.8 < V_{ap} < 1$ V y representación lineal para J .

El ciclo de histéresis más significativo, ligado al cambio de signo de J , se observa a bajas tensiones, alrededor de $V_{ap} = 0$ V (columna central de la Figura 4.9); a medida que V_{bi} aumenta (haciendo que $E_{g,eff} \rightarrow E_{g,pvk} = 1.6$ eV), este ciclo tiende a desaparecer. A altos valores de polarización V_{ap} , la histéresis también tiende a desaparecer. Ello se aprecia con más claridad en escala lineal en las representaciones de la columna derecha de la Figura 4.9(a)-(c). Este resultado es razonable, ya que solamente en los casos en los que haya discontinuidades se producirán acumulación de carga en las interfaces, y la corriente de recombinación tendrá una magnitud significativa. Justo en el caso límite $E_{g,eff} = E_{g,pvk} = 1.6$ eV, (Figura 4.9(d)), desaparece el ciclo de histéresis alrededor de $V_{ap} = 0$ V. Sin embargo, la histéresis en el resto de la curva a mayores valores de V_{ap} cambia su naturaleza, al convertirse en histéresis invertida; los valores de corriente obtenidos en el barrido inverso (curva FR) son ahora ligeramente superiores a los obtenidos en el barrido directo (curva RF) (esto solo es visible en la representación lineal de la Figura 4.9(d)). El caso representado en la Figura 4.9(d) corresponde a $E_{g,eff} = E_{g,pvk} = 1.6$ eV, y por tanto $n_{i,eff} = n_{i,pvk}$. En esta situación, el Modelo 3 (4.7) se hace equiparable al Modelo 1 (4.5), modelo con el cual las curvas $J - V_{ap}$ no presentaban ciclo de histéresis (Figura 4.6(a)).

Si se sigue aumentando V_{bi} , haciendo $E_{g,eff} > E_{g,pvk} = 1.6$ eV, los contactos entre la perovskita y las CTLs pasan a dificultar la extracción de carga. Si se calculan curvas $J - V_{ap}$ en estos casos, como el representado en la Figura 4.10, la corriente en las curvas RF sigue disminuyendo con respecto a los casos representados en la Figura 4.9, mientras que apenas varía la corriente en el barrido FR. La diferencia entre los barridos RF y FR se hace ya visible en la representación logarítmica en todo el rango de valores de V_{ap} . Esta diferencia es atribuible, no a las interfaces, sino a la diferente distribución de iones que existe al comienzo de cada uno de los barridos 'fast' RF y FR, y se mantiene a lo largo de cada barrido. El estudio realizado en las Figuras 4.9 y 4.10 indica que la presencia de iones es condición necesaria para que se dé histéresis en cualquier rango de unas curvas $J - V_{ap}$. Sin embargo, para la existencia del bucle de histéresis alrededor de $V_{ap} = 0$ V (como en las Figuras 4.6 o 4.9(a)), esta condición no es suficiente, pues se deben dar unos condicionantes apropiados para las interfaces pvk/CTL en relación con las afinidades electrónicas relativas entre la CTL y la perovskita.

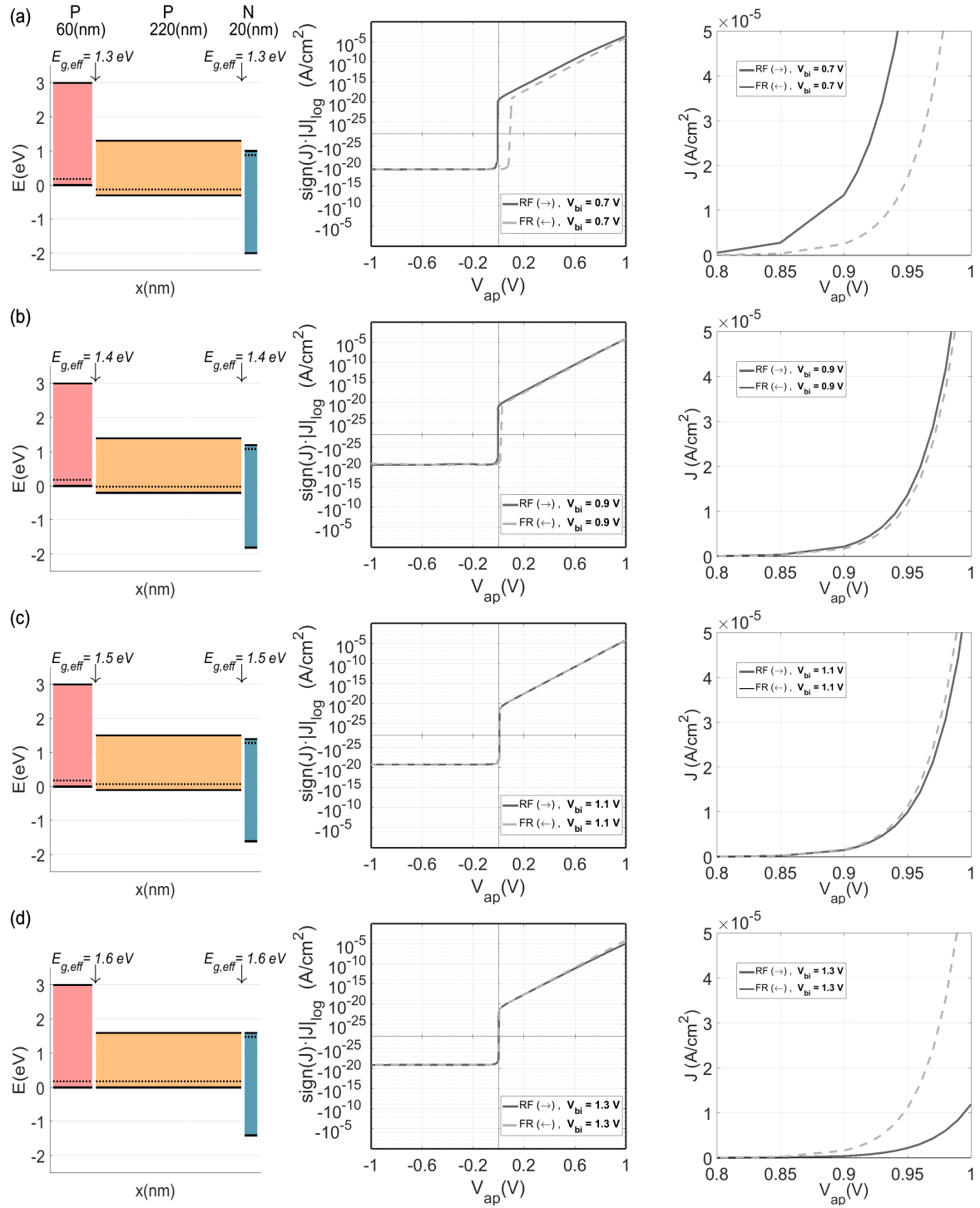


Figura 4.9: Curvas $J - V_{ap}$ en escala logarítmica (columna central) y detalle en escala lineal para $V_{ap} > 0.8$ V (columna derecha) calculadas para las estructuras cuyas representaciones de energía (antes de unir las capas) se muestran en la columna izquierda. Se usa el Modelo 3 de recombinación interfacial en ambas interfaces y $N_{ion} = 5 \times 10^{17}$. (a) $V_{bi} = 0.7$ V ($E_{g,eff1,2} = 1.3$ eV), (b) $V_{bi} = 0.9$ V ($E_{g,eff1,2} = 1.4$ eV), (c) $V_{bi} = 1.1$ V ($E_{g,eff1,2} = 1.5$ eV), (d) $V_{bi} = 1.3$ V ($E_{g,eff1,2} = 1.6$ eV).

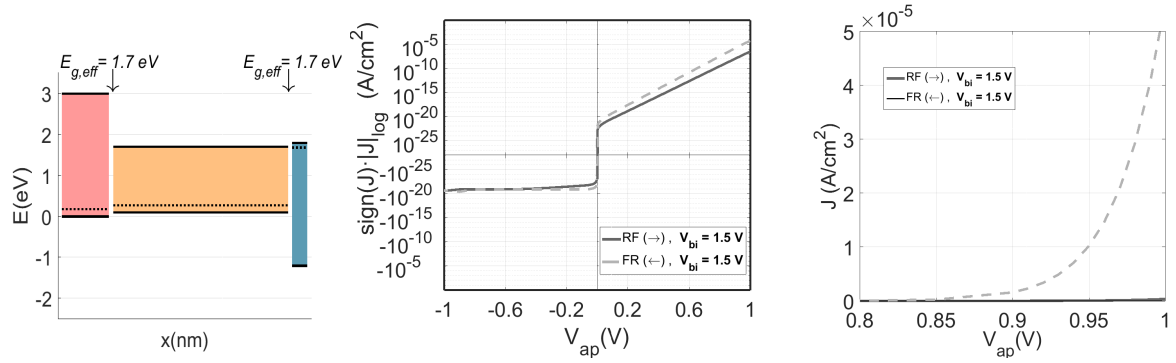


Figura 4.10: Curvas $J - V_{ap}$ en escala logarítmica (columna central) y detalle en escala lineal para $V_{ap} > 0.8$ V (columna derecha) calculadas para la estructura con representación de energía (antes de unir las capas) mostrada en la columna izquierda. Se usa el Modelo 3 de recombinación interfacial en ambas interfaces y $N_{ion} = 5 \times 10^{17}$ para $V_{bi} = 1.5$ V ($E_{g,eff1,2} = 1.7$ eV)

4.3.4. Aproximación a resultados experimentales: Pérdidas

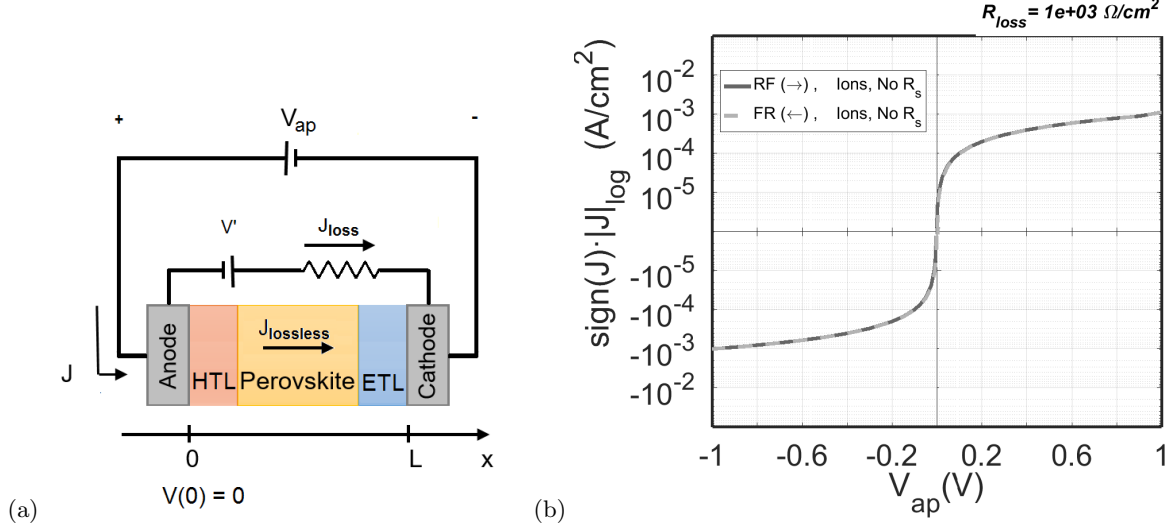


Figura 4.11: (a) Representación esquemática de la estructura de la PSC incluyendo mecanismo de pérdidas en la perovskita y definiendo J_{loss} según 4.9. (b) Curva $J - V_{ap}$ calculada en régimen de oscuridad, en presencia de iones ($N_{ion} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), sin considerar ningún modelo de recombinación interfacial, para un valor del parámetro de resistencia de pérdidas $R_{loss} = 10^3 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$. Puede ser utilizada como curva de referencia en el caso con pérdidas.

Los cálculos numéricos presentados en la Sección 4.3 han considerado una estructura ideal sin pérdidas resistivas. Los valores de corriente obtenidos mediante simulación para los distintos modelos de recombinación interfacial en sus respectivas curvas $J - V_{ap}$ son extremadamente pequeños en todos los casos, comparados con los valores obtenidos en resultados experimentales en el caso de oscuridad [17, 122, 126, 127]. En situaciones prácticas, las pérdidas resistivas están siempre presentes y pueden llegar a ser responsables de una parte importante de la corriente total que circula a través del dispositivo. En este apartado, se modelan dichas pérdidas con el objetivo de obtener curvas corriente-tensión con un comportamiento de histéresis similar a las ideales, pero con valores de corriente más cercanos a los obtenidos experimentalmente [17, 122, 126, 127].

Unas curvas $J - V_{ap}$ con un ciclo de histéresis (dos cruces por $J = 0$) impiden modelar las pérdidas únicamente mediante una resistencia en paralelo entre los terminales del diodo, pues la curva corriente-tensión de una resistencia tiene un solo cruce por cero en $V_{ap} = 0 \text{ V}$. Para no distorsionar el ciclo de histéresis observado en las curvas corriente-tensión sin pérdidas, la corriente de pérdidas J_{loss} debe mantener el signo de la corriente sin pérdidas, que a partir de ahora se denominará $J_{lossless}$, y en consecuencia mantener el signo en la corriente total $J = J_{lossless} + J_{loss}$. Esto significa que el signo de la diferencia de potencial entre los extremos del elemento de circuito que modele las pérdidas también debe ser igual al signo de $J_{lossless}$. Para ello, la corriente que circula por él deber ser:

$$J_{loss} = \frac{(V_{ap} - V')}{R_{loss}} \quad (4.9)$$

donde $V' = V'_{RF}$ es el valor de la tensión aplicada V_{ap} a la que se hace cero la corriente $J_{lossless}$ en el barrido RF y $V' = V'_{FR}$ es el valor de V_{ap} a la que se hace cero la corriente $J_{lossless}$ en el barrido FR. Circuitualmente, este mecanismo de pérdidas se puede modelar mediante una resistencia de pérdidas R_{loss} en serie con una fuente de tensión de valor V' . Esta combinación serie iría en paralelo a la PSC, tal y como se muestra en la Figura 4.11(a). El signo de la caída de potencial $V_{ap} - V'$ en la resistencia de pérdidas da idea del signo del campo efectivo que hay en el interior de la perovskita.

El efecto de la resistencia de pérdidas se va a analizar sobre el caso estudiado en la Figura 4.6, correspondiente a una PSC en la oscuridad, con una concentración de iones ($N_{ion} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) en el interior de la perovskita. Si se incluye una resistencia de pérdidas de valor $R_{loss} = 10^3 \Omega/\text{cm}^2$, pero no se considera el efecto de la recombinación interfacial, se obtiene la curva $J - V_{ap}$ de la Figura 4.11(b).

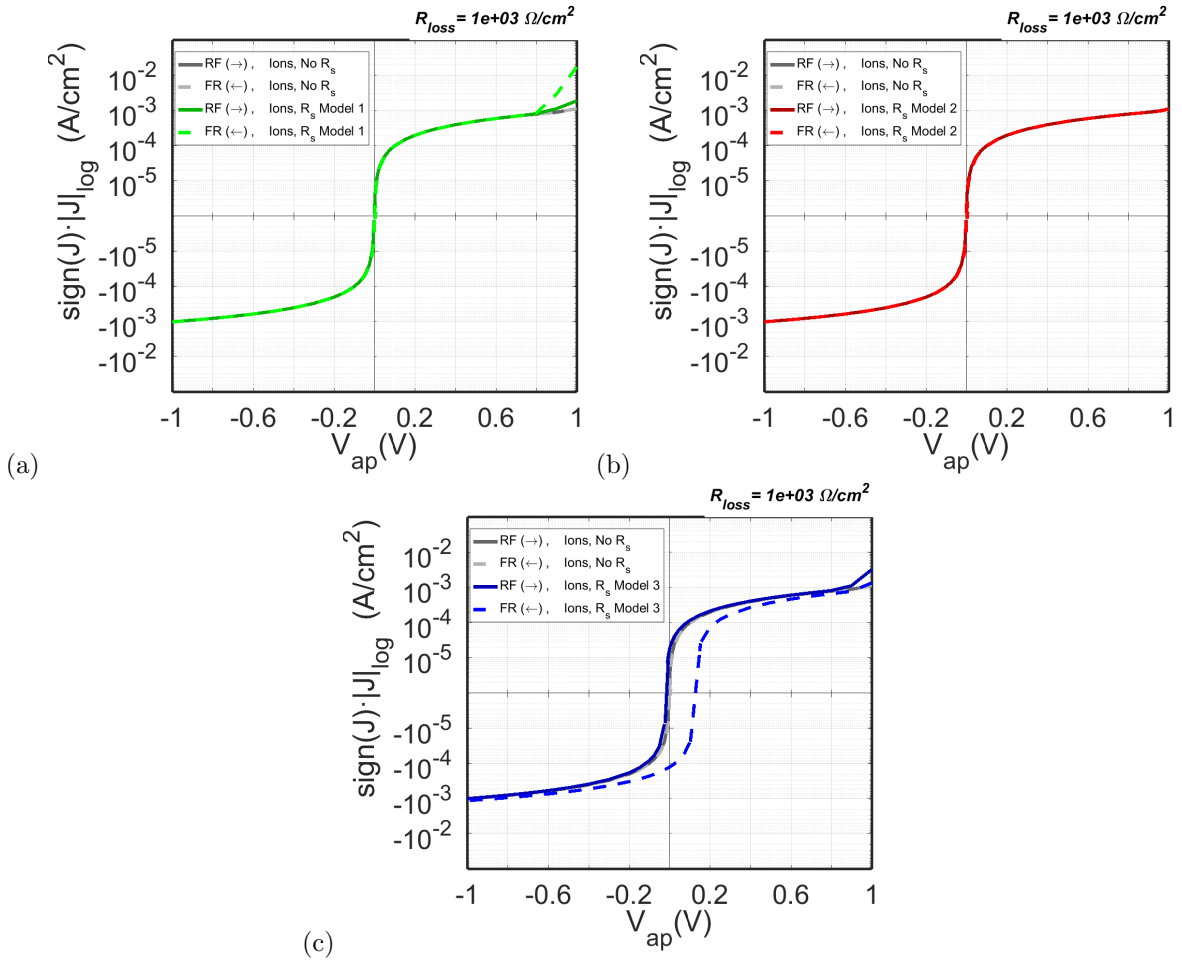


Figura 4.12: Curvas semilogarítmicas $J - V_{ap}$ 'fast', calculadas con distintos modelos de recombinación interfacial para un valor del parámetro de resistencia de pérdidas $R_{loss} = 10^3 \Omega/\text{cm}^2$. (a) Modelo 1 con $B_s = 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; (b) Modelo 2 con densidad de centros de recombinación de valor 10^9 cm^{-3} ; (c) Modelo 3 con $B_s = 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Si se incorporan los Modelos 1, 2 y 3 de recombinación interfacial, se obtienen las curvas $J - V_{ap}$ representadas en la Figuras 4.12(a), (b) y (c), respectivamente. El valor de R_{loss} se ha elegido de forma que los valores finales de la corriente coincidan con valores experimentales observados en la literatura [17, 122, 126, 127]

Comparando las Figuras 4.6 y Figuras 4.12, las curvas calculadas con pérdidas resistivas se caracterizan por: (i) para cada V_{ap} , la corriente total J aumenta entre 1 y 15 órdenes de magnitud respecto a su valor en el caso sin pérdidas para ese mismo V_{ap} ; (ii) tanto las curvas RF como las FR presentan cambios menos abruptos (curvas más suaves y continuas). Además de estas características comunes, hay otras específicas de cada modelo: (iii) con los Modelos 1 y 3, se observa un cambio de pendiente en la corriente a valores altos de polarización V_{ap} ; (iv) con el Modelo 2, el pequeño ciclo de histéresis que se observaba a valores bajos de V_{ap} , (Figura 4.6(b)) queda enmascarado por la corriente de pérdidas (Figura 4.12(b)); y (v) con el Modelo 3, la anchura del ciclo de histéresis V_δ que se observa a bajas tensiones (Figura 4.6(c)) se mantiene si se incluyen las pérdidas resistivas (Figura 4.12(c)).

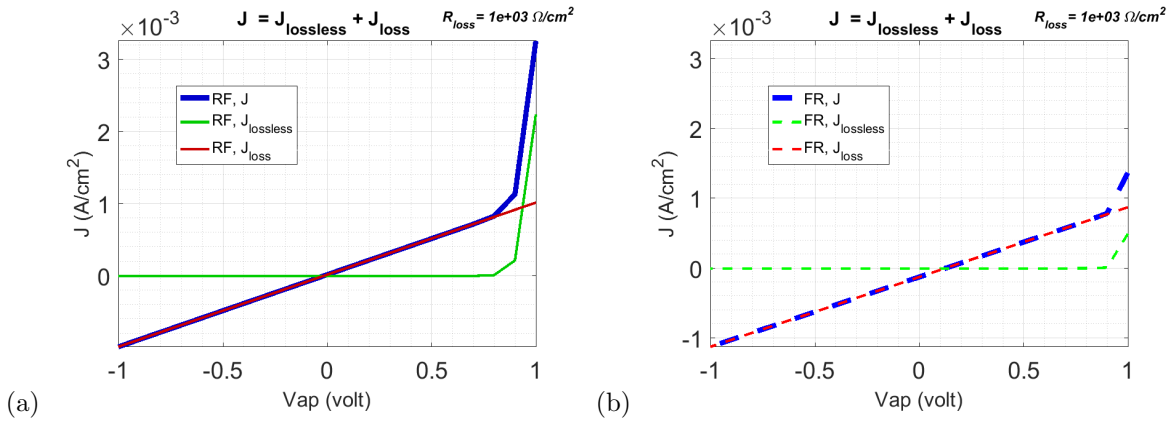


Figura 4.13: *Descomposición de la corriente total $J - V_{ap}$ representada en la Figura 4.12(c) en sus componentes sin pérdidas $J_{lossless}$ y de pérdidas J_{loss} . (a) Descomposición en el barrido RF. (b) Descomposición en el barrido FR.*

Centrándonos de nuevo en el modelo 3, en la Figura 4.12(c) se observa un cambio de pendiente en la corriente a valores de polarización positiva $V_{ap} > 0.9$ V, mayor en el caso de barrido de ida (RF) que en el de vuelta (FR) (i.e. $(dJ/dV_{ap})_{RF} > (dJ/dV_{ap})_{FR}$). Este incremento no puede atribuirse a efectos de alta inyección, dado que éstos decrementan el valor de la corriente, no lo incrementan, como ocurre aquí. La descomposición de la corriente total J de la Figura 4.12(c) en sus componentes ideal $J_{lossless}$ y de pérdidas J_{loss} , mostrada en la Figura 4.13, permite observar la causa del fenómeno: Este súbito crecimiento de J a altas tensiones se produce porque el valor de la corriente sin pérdidas $J_{lossless}$ comienza a ser comparable al de la corriente de pérdidas J_{loss} , pudiendo llegar a igualarla y creciendo más rápidamente que ella desde ese momento. Su aparición en las curvas $J - V_{ap}$ dependerá de si el valor de la corriente sin pérdidas $J_{lossless}$ llega o no a ser comparable al de la corriente de pérdidas J_{loss} dentro del rango de barrido de V_{ap} .

Este fenómeno es independiente en su naturaleza de la existencia o no de recombinación interfacial, así como de la presencia o ausencia de iones, aunque estos mecanismos determinen el valor en el cual dicho

cambio de pendiente aparece. En la Figura 4.14 se muestra como ejemplo alternativo la descomposición de la corriente total con recombinación interfacial según el Modelo 3 en el caso de ausencia de iones, en donde el fenómeno sigue estando presente. Al no existir ahora histéresis, el incremento brusco en la pendiente a altos valores de polarización V_{ap} presenta igual magnitud para ambas curvas RF y FR.

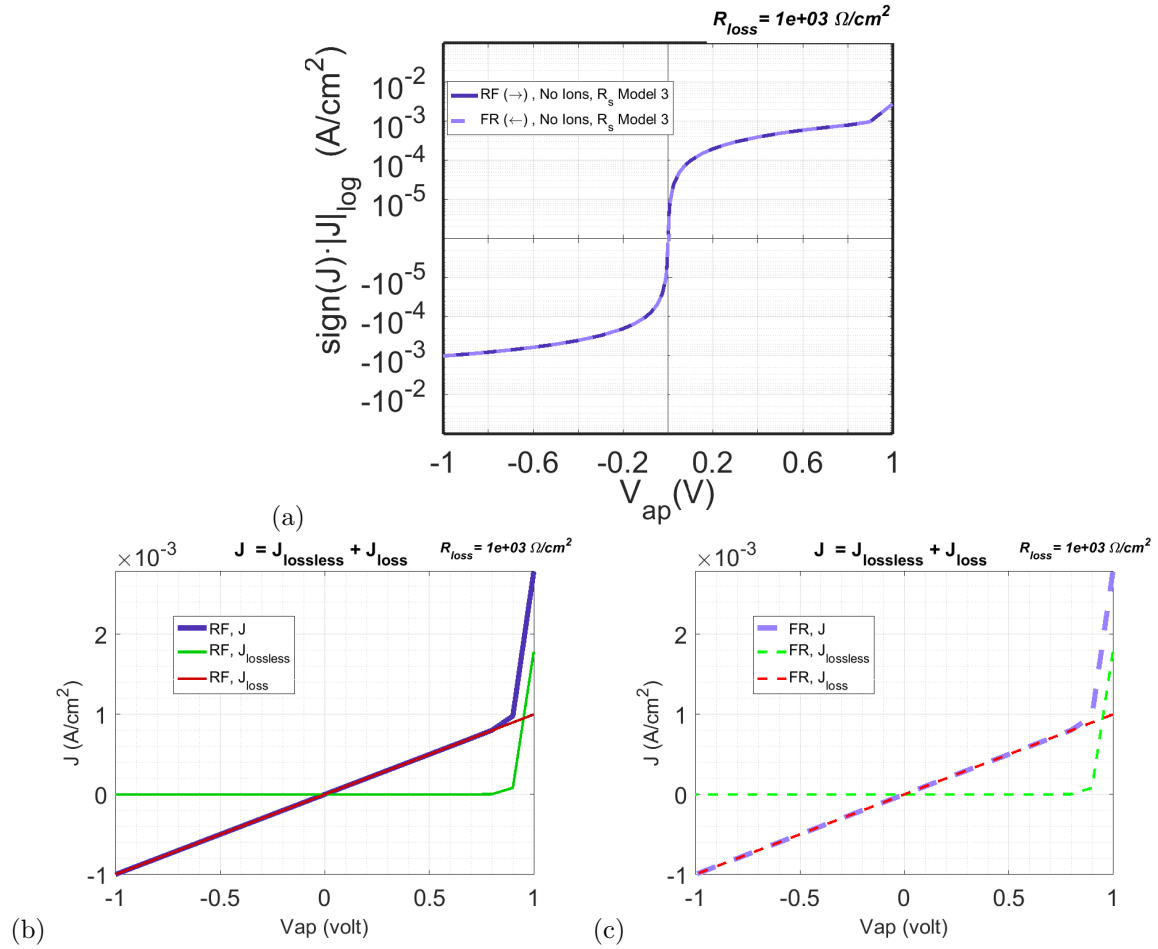


Figura 4.14: Descomposición de la corriente total $J-V_{ap}$ en sus componentes sin pérdidas $J_{lossless}$ y de pérdidas J_{loss} , con el Modelo 3 de recombinación interfacial en ausencia de iones. (a) Curvas $J-V_{ap}$. (b) Descomposición para el barrido RF. (c) Descomposición para el barrido FR.

4.4. Discusión

En el apartado anterior se ha puesto de manifiesto la importancia de emplear un modelo de recombinación interfacial apropiado para interpretar la histéresis en curvas $J - V_{ap}$ en oscuridad y bajos voltajes.

Para reproducir el orden de magnitud de la densidad de corriente observada en los resultados experimentales se añade además un elemento de pérdidas en paralelo constituido por una resistencia en serie con una fuente de tensión de valor V' , coincidente con el valor de la tensión aplicada V_{ap} a la que se hace cero la corriente sin pérdidas en cada uno de los barridos.

El ciclo de histéresis obtenido en las simulaciones para las curvas $J - V_{ap}$ en oscuridad no es simétrico. El grado de asimetría se puede alterar si se considera recombinación interfacial en solo una de las dos interfaces.

Solo el modelo que incluye recombinación cruzada en una región interfacial no abrupta, de espesor efectivo finito distinto de cero es capaz de explicar los resultados observados experimentalmente en dichas curvas $J - V_{ap}$ en oscuridad. Hay que hacer notar que en el capítulo 3.1 ya se incorporó en las ecuaciones de difusión-deriva un término de recombinación en las interfaces (3.2). En (3.2), la recombinación interfacial se modeló como bimolecular y cruzada, pues se usaron en el modelo los electrones acumulados a un lado del ella y los huecos al otro lado, además la interfaz se modeló como una capa de espesor finito no cero, de unos pocos nanómetros. Sin embargo, obsérvese que en (3.2) no aparece el término n_{i,eff_j}^2 , que sí se incluye en (4.7). La razón es que todo el estudio realizado en el capítulo 3.1 se consideró una PSC en condiciones de iluminación, donde se detectó una importante acumulación de carga libre en las interfaces pvk/CTL. En régimen de iluminación es justificable despreciar el término n_{i,eff_j}^2 frente a los productos $n_{ETL}p_{pvk}$ o $p_{pvk}n_{HTL}$ en (3.2). En este capítulo 4, se muestra la importancia de no despreciar el término n_{i,eff_j}^2 en el Modelo 3 (4.7) a la hora de interpretar curvas corriente-tensión con histéresis en oscuridad. Recuérdese que n_{i,eff_j} es la concentración intrínseca de portadores de un medio efectivo cuyo ancho de banda prohibida viene definido por $E_{g_{eff}} = E_{c,pvk} - E_{v,HTL}$ para la interfaz HTL/pvk, y $E_{g_{eff}} = E_{c,ETL} - E_{v,pvk}$ para la interfaz pvk/ETL. También se ha puesto de manifiesto la importancia de contar con modelos físicamente aceptables que reproduzcan la condición de equilibrio de forma estricta en una PSC sin iones, es decir $J = 0$ A para $V_{ap} = 0$ V, para lo cual, el término n_{i,eff_j}^2 , modelado como se acaba de mencionar, es esencial. En el Apéndice I.2 se comprueba la validez de los modelos estudiados en este capítulo y se muestran ejemplos de modelos con resultados aceptables en muestras con iones y barridos rápidos, pero no físicamente aceptables si se simula el dispositivo en equilibrio ($V_{ap} = 0$ V) pues se obtienen densidades de corriente distintas de cero.

Este estudio justifica la necesidad de analizar las curvas $J - V_{ap}$ en oscuridad para conseguir un correcto modelado de una célula solar de perovskita, destacando la importancia de considerar la recombinación en las interfaces entre la perovskita y las capas transportadoras de carga.

Conclusiones y trabajo futuro

5.1. Conclusiones	96
5.2. Trabajo futuro	98
5.2.1. Automatizaciones en el simulador	98
5.2.1.1. Cálculo automático de valores semilla iniciales	98
5.2.1.2. Cálculo automático de los valores de la concentración de iones	98
5.2.2. Modelado de dispositivos de perovskita de n capas	98
5.2.3. Curvas $J - V_{ap}$ con velocidad de barrido finita. Análisis temporal	101
5.2.4. Curvas $J - V_{ap}$ con iluminación	102
5.2.4.1. Caso ideal sin pérdidas resistivas	102
5.2.4.2. Pérdidas resistivas	103
5.2.5. Tasa de recombinación dependiente de la concentración de iones	104

5.1. Conclusiones

Se ha implementado en un simulador un modelo de PSC de una capa y se ha estudiado su comportamiento eléctrico en condiciones de cortocircuito y circuito abierto, calculando la distribución real de iones. Posteriormente, se ha repetido el análisis de la misma PSC pero utilizando una aproximación dipolar como distribución de iones. En general, la aproximación de las distribuciones de iones exactas en estado estacionario por medio de distribuciones dipolares es un modelo inicial razonable, pero debe ser usado cuidadosamente porque los cambios en los parámetros que determinan la distribución dipolar de los iones afectan significativamente a la distribución neta del campo eléctrico en la perovskita.

Se ha analizado el tipo de dopado en las perovskitas híbridas genéricas, y el modelo básico de diagramas de energía (i.e., si la barrera está junto a una interfaz, o el potencial de contacto produce una banda inclinada como ocurre en las células solares p-i-n). Los cálculos muestran que dado que la densidad de iones móviles es significativa y cercana a la densidad de dopado nativa, los iones móviles determinan la distribución de la barrera y campo independientemente de la naturaleza de la conductividad de la perovskita, sea el semiconductor tipo p o intrínseco. En consecuencia, ha de tenerse en cuenta que los pre-tratamientos del dispositivo pueden producir cambios importantes y a veces irreversibles en la forma de operar de la célula solar, como se ha observado experimentalmente.

Añadiendo más complejidad al modelo, se ha simulado numéricamente la estructura completa de tres capas ETL/perovskita/HTL de una célula solar de perovskita en circuito abierto y cortocircuito. Se ha detectado la existencia de acumulación de carga libre en las interfaces de la estructura y cuantificado dicha acumulación de carga en función de los parámetros de los materiales y el dispositivo en sí, y también en función de la densidad de iones móviles.

En circuito abierto, la acumulación de carga se localiza en ambas interfaces CTL/perovskita, mientras que en cortocircuito, la carga libre se acumula principalmente en la interfaz perovskita/HTL para perovskitas tipo p y en la perovskita/ETL para las perovskitas tipo n. La acumulación de electrones y huecos a cada lado de las interfaces se forma naturalmente sin tratamientos previos ni acondicionamientos. Estas acumulaciones de carga son consistentes con los altos valores de capacidad a baja frecuencia observados en experimentos de medida de capacidad. La presencia de iones móviles sólo modifica el valor de la carga acumulada.

En la etapa final, se han añadido modelos de recombinación local en las interfaces perovskita/CTL al simulador de una estructura HTL/perovskita/ETL equivalente a la ETL/perovskita/HTL anterior. Estos modelos se evalúan en regiones de unos 5 nm adyacentes a ambas interfaces HTL/PVK y PVK/ETL. Con ellos se ha tratado de dar explicación a ciclos de histéresis medidos en oscuridad por otros autores. Se ha comprobado que sólo es posible reproducir por simulación un ciclo de histéresis a bajos valores de polarización si se utiliza un modelo de recombinación interfacial cruzada, y en presencia de iones.

Considerando el modelo de recombinación interfacial cruzada, se ha estudiado la influencia de tres parámetros: El tamaño de la región donde se aplica el modelo; el valor de la concentración de iones; y el valor de la afinidad electrónica relativa entre las perovskita y las CTLs, parametrizado o bien

mediante el ancho de banda efectivo Eg_{eff} en las interfaces perovskita/CTL, o bien mediante el potencial barrera de la estructura V_{bi} . Los resultados indican que la anchura o tamaño del ciclo de histéresis es directamente proporcional a la longitud de la región donde se aplica el modelo, al igual que al valor de la concentración de iones, aunque las curvas $J - V_{ap}$ del barrido descendente (FR) evolucionan de forma diferente respecto a las del barrido ascendente (RF) según cuál de estos dos parámetros se analice. Finalmente, el cambio en el valor de la afinidad electrónica relativa entre las perovskita y las CTLs provoca un desalineamiento de las capas, que es capaz de hacer desaparecer el ciclo de histéresis alrededor de cero voltios y simultáneamente alterar el tipo de histéresis presente (directa/invertida) a otros rangos de tensión.

Posteriormente, se ha incorporado en el modelo una resistencia de pérdidas no nula con el objeto de reproducir los valores de corriente observados en medidas experimentales de curvas corriente-tensión en oscuridad obtenidas por otros autores. La inclusión de la resistencia de pérdidas no altera las conclusiones anteriores sobre la necesidad de contar con un modelo de recombinación cruzada para reproducir los ciclos de histéresis en oscuridad alrededor de cero voltios.

5.2. Trabajo futuro

5.2.1. Automatizaciones en el simulador

5.2.1.1. Cálculo automático de valores semilla iniciales

El resolutor de ecuaciones diferenciales en que se apoya el simulador requiere, al inicio de cada cálculo, una aproximación inicial (valor 'semilla') de las distribuciones a calcular. En cálculos posteriores al primero, se utilizan los resultados del anterior, pero en el primer caso es necesario aportar las distribuciones semilla, debiendo ser suficientemente parecidas al valor final buscado para conseguir convergencia en este primer caso. Una de las mejoras posibles del simulador sería la incorporación de un método automático de generación de estos valores 'semilla' del caso inicial. Se ha intentado resolver el problema aplicando soluciones basadas en métodos de optimización de Pareto [135] pero el coste computacional y de tiempo utilizado es demasiado alto. Una solución definitiva alternativa pasaría por crear un nuevo módulo resolutor, sustituyendo la implementación del algoritmo de resolución de ecuaciones utilizado hasta ahora por una implementación propia, diferente, que solucione los problemas anteriormente expuestos. Posteriormente, si se mantiene la nomenclatura de variables y parámetros, gracias al carácter modular del simulador, bastará simplemente con sustituir un módulo resolutor por otro.

5.2.1.2. Cálculo automático de los valores de la concentración de iones

Otra mejora del simulador se centraría en la implementación de la condición de neutralidad de carga iónica como condición de contorno aceptable por un módulo resolutor de ecuaciones diferenciales; esto permitiría obtener automáticamente los valores de las concentraciones de cationes c y aniones a para cualquier V_{ap} junto con el resto de variables, proceso que actualmente hay que efectuar mediante prueba y error manual. Una posible solución a este problema pasaría por la implementación de una versión avanzada en dos dimensiones del método de Newton-Rampson o similar, para poder calcular nuevos valores a , c a partir de los anteriores mediante aproximaciones sucesivas, usando cotas de error arbitrarias para finalizar el proceso. Dicho algoritmo podría añadirse como módulo independiente al simulador de forma sencilla. Sin embargo, la experiencia indica que presentará importantes problemas de convergencia y requerirá el añadido de algoritmos (no simples) de toma de decisiones, para ser capaz de generar valores de prueba convergentes hacia un resultado válido.

5.2.2. Modelado de dispositivos de perovskita de n capas

El desarrollo del simulador a lo largo de la tesis ha permitido simular, en primer lugar, dispositivos de perovskita de una capa (Capítulos 2 y 3), y posteriormente de dos y tres capas (4). Sin embargo, el programa se ha adaptado para simular dispositivos de cualquier número de capas, incluyan o no perovskita en su composición. La versión actual permite incluir más de una capa de perovskita, aunque todas las que contengan iones deben ser contiguas. Además, las longitudes de las capas no deben ser excesivamente pequeñas, para evitar problemas de convergencia en el resolutor de ecuaciones.

Con estos avances, es posible ampliar el estudio a estructuras PSCs más complejas, e incluir nuevos mecanismos físicos en las simulaciones, como en el ejemplo que se presenta a continuación.

Ejemplo de estructura con 5 capas: PSC con regiones de Helmholtz

En el modelado de la capa de perovskita de una PSC se suele incluir el modelo de dos capas de Helmholtz para disoluciones ([14, 15]). La implementación de este modelo en simulación requiere introducir dos láminas adicionales en la estructura estudiada en el capítulo 4 (Figura 4.1). En concreto, se incluyen dos pequeñas capas suplementarias entre la perovskita y cada una de las CTLs, de iguales características físicas que la perovskita pero vacías de iones. En la Figura 5.1 se muestran unos resultados de simulación de esta estructura incluyendo las capas de Helmholtz sin carga iónica de anchura γ : diagrama de energía (Figura 5.1(a)) y distribuciones de carga libre e iónica en equilibrio (Figura 5.1(b)) evaluadas para $\gamma = 4$ nm. En la Figura 5.1(c) se muestra un conjunto de curvas $J - V_{ap}$ en escala logarítmica y en la Figura 5.1(d) un detalle de las mismas en escala lineal (en el rango $V_{ap} > 0.9$ V), calculadas para $\gamma = 0, 2$ y 4 nm. Estas curvas $J - V_{ap}$ se han evaluado con el Modelo 3 de recombinación interfacial. Se incluye además la curva del caso de referencia $R_s = 0$.

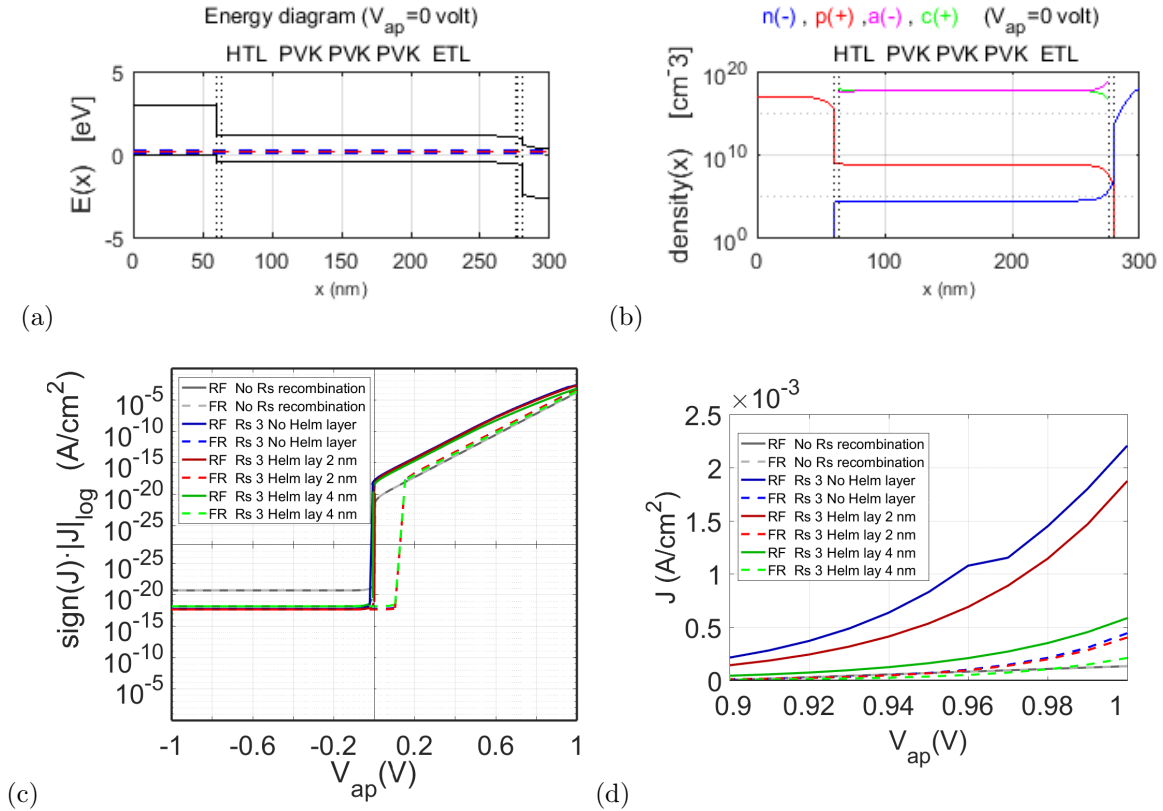


Figura 5.1: Simulación de la heteroestructura previamente analizada en la Figura 4.6(c), incorporando ahora la primera capa del modelo de Helmholtz. (a) Diagrama de energía y (b) distribuciones de carga libre e iónica en equilibrio para un espesor de la capa de Helmholtz $\gamma = 4$ nm. (c) Curva $J - V_{ap}$ en escala logarítmica y (d) detalle en escala lineal ($V_{ap} > 0.9$ V) para los casos $\gamma = 0, 2$ y 4 nm. Se incluye también la curva del caso de referencia sin recombinación interfacial.

El aumento del espesor γ de la capa de Helmholtz produce un desplazamiento de los iones acumulados en las interfaces hacia el interior de la perovskita. Esto provoca una redistribución de carga libre en una parte de la capa donde se evalúa la recombinación interfacial de las interfaces. Ello da lugar a una disminución de la corriente del dispositivo. La histéresis a altos valores de polarización V_{ap} tiende a desaparecer progresivamente, principalmente a causa de la disminución de la corriente en el barrido RF. Por el contrario, el ciclo de histéresis en torno a $V_{ap} = 0$ V se mantiene casi invariable se utilice o no la capa de Helmholtz. Sin embargo, si el espesor γ de la capa de Helmholtz supera en magnitud a la anchura δ (5 nm) de la zona de evaluación del Modelo de recombinación interfacial R_s , dicho ciclo puede desaparecer bruscamente, pasando la curva $J - V_{ap}$ a ser similar a la del caso de referencia $R_s = 0$.

5.2.3. Curvas $J - V_{ap}$ con velocidad de barrido finita. Análisis temporal

El simulador se apoya en un resolovedor que solo permite resolver ecuaciones en una dimensión y en régimen estacionario. Por tanto, no está adaptado para modelar la evolución temporal de una PSC en situaciones dinámicas, como es el caso del cálculo de curvas corriente-tensión donde la velocidad de barrido de la tensión es finita, ni cero ni infinita.

Con el objeto de adaptar el simulador al cálculo de estas curvas con velocidad de barrido finita, se desarrolló un módulo suplementario independiente basado en un resolovedor de ecuaciones diferenciales dependientes del tiempo. Para ello, se deben aportar valores concretos de movilidad μ de los iones, como en otros simuladores desarrollados simultáneamente a esta tesis [130]. Se consiguió una implementación válida pero limitada por las características de los módulos resolovedores subyacentes. La Figura 5.2 muestra un ejemplo de simulación temporal obtenida aplicando el módulo temporal al caso analizado en el Capítulo 4 para el Modelo 3 de recombinación interfacial en ambas interfaces. En la Figura 5.2(a) se representa la distribución de iones en dos instantes de tiempo del barrido, $t = 0$ s y $t = 1.85$ s. En la Figura 5.2(b) se representan, en escala lineal, las curvas $J - V_{ap}$ en oscuridad calculadas para velocidad de barrido infinita (curvas 'fast') y finita (Swept Rate = 1 volt/25 ms).

Aunque el caso representado en esta figura es un ejemplo válido de evolución temporal, el módulo está en fase de pruebas pues se han detectado casos con problemas de convergencia. Es previsible que gracias al carácter modular del simulador completo, sea posible soslayar este problema utilizando otros módulos de resolución de ecuaciones ya existentes o implementaciones propias.

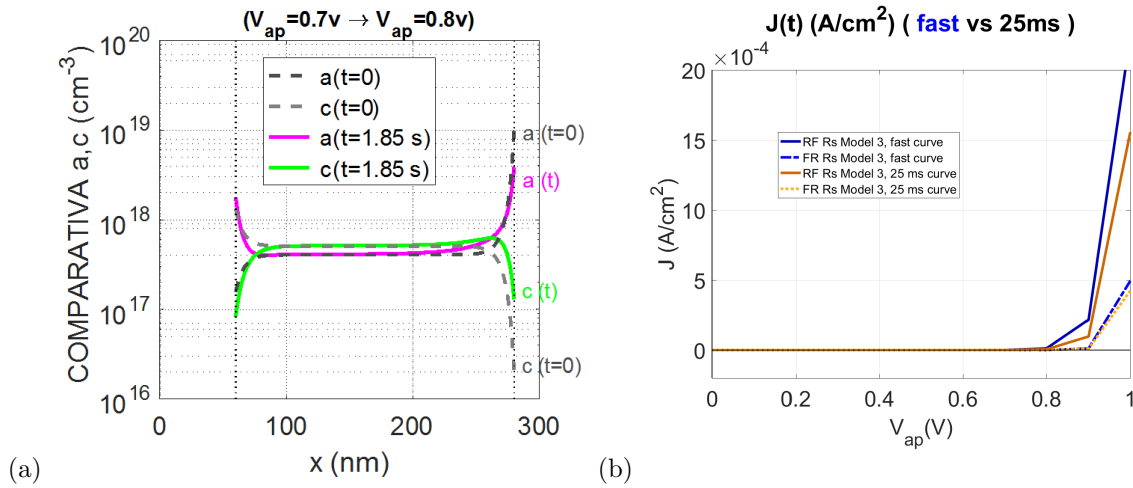


Figura 5.2: Simulación de la heteroestructura estudiada en el Capítulo 4, incluyendo el Modelo 3 de recombinación interfacial en ambas interfaces y en oscuridad, usando el módulo de evolución temporal (versión en pruebas) para una velocidad de barrido de 1 volt/25 ms. (a) Distribuciones de iones calculadas en $t = 0$ s y $t = 1.85$ s. (b) Curvas $J - V_{ap}$ RF y FR calculadas con velocidades de barrido infinita (e.g. curvas 'fast') y de valor 1 volt/25 ms.

5.2.4. Curvas $J - V_{ap}$ con iluminación

5.2.4.1. Caso ideal sin pérdidas resistivas

El estudio realizado sobre los Modelos 1, 2, y 3 de recombinación interfacial se ha efectuado sin luz por simplicidad de análisis. El efecto de incorporar la iluminación en el simulador junto al Modelo 3 se puede ver en las curvas $J - V_{ap}$ de la Figura 5.3. En ella se muestran los resultados obtenidos para niveles crecientes de iluminación constante (G_0 en $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) de valores $G_0 = 0$ (caso de referencia), $G_0 = 10^{10}$, $G_0 = 10^{15}$, $G_0 = 10^{20}$, aplicados a una PSC con $B_B = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ sin pérdidas resistivas ($R_{loss} = \infty$), en presencia de iones ($N_{ion} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) y con recombinación interfacial R_s Modelo 3 ($B_s = 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$) aplicada en ambas interfaces en una zona de grosor $\delta = 5 \text{ nm}$.

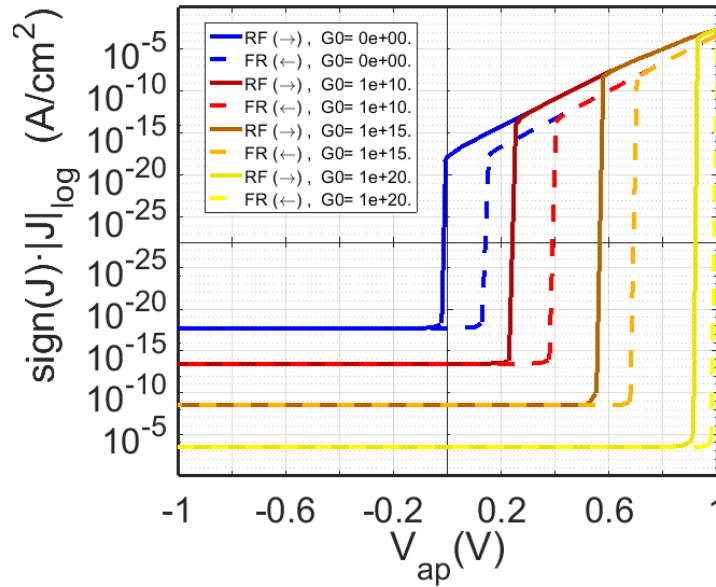


Figura 5.3: Curvas $J - V_{ap}$ obtenidas para el modelo 3 de recombinación interfacial aplicada en ambas interfaces y distintos valores de intensidad lumínica, en el caso ideal sin pérdidas $R_{loss} = \infty$: (a) $G_0 = 0$ (caso de referencia, en azul), $G_0 = 10^{10}$ (rojo), $G_0 = 10^{15}$ (marrón), $G_0 = 10^{20} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ (amarillo).

El efecto de la iluminación cuando se emplea el Modelo 3 es el desplazamiento de ciclo de histéresis hacia valores positivos de polarización V_{ap} , junto con una disminución progresiva de su anchura, para valores crecientes de iluminación constante. La corriente cambia de signo para valores positivos de polarización, $V_{ap} = V_\delta > 0$, tanto para curvas RF como para FR. La anchura del ciclo de histéresis se define ahora como $(V_{\delta,FR} - V_{\delta,RF})$, donde $V_{\delta,FR}$ y $V_{\delta,RF}$ son los valores de tensión a los cuales la corriente de los barridos FR y RF, respectivamente, cruza por cero. El desplazamiento de estas tensiones V_δ a las que se produce el cambio de signo de la corriente tanto para la curva RF como para la FR es notable cuando se aumenta la intensidad de iluminación. La anchura del ciclo de histéresis disminuye progresivamente, al aumentar más rápidamente los valores de $V_{\delta,RF}$ en comparación con los de $V_{\delta,FR}$.

En lo referente a los valores de corriente, el efecto principal de la iluminación es el incremento de los valores de corriente inversa de cada par de curvas RF y FR en aproximadamente un orden de magnitud por cada orden de magnitud de aumento de la intensidad lumínica en superficie (G_0).

5.2.4.2. Pérdidas resistivas

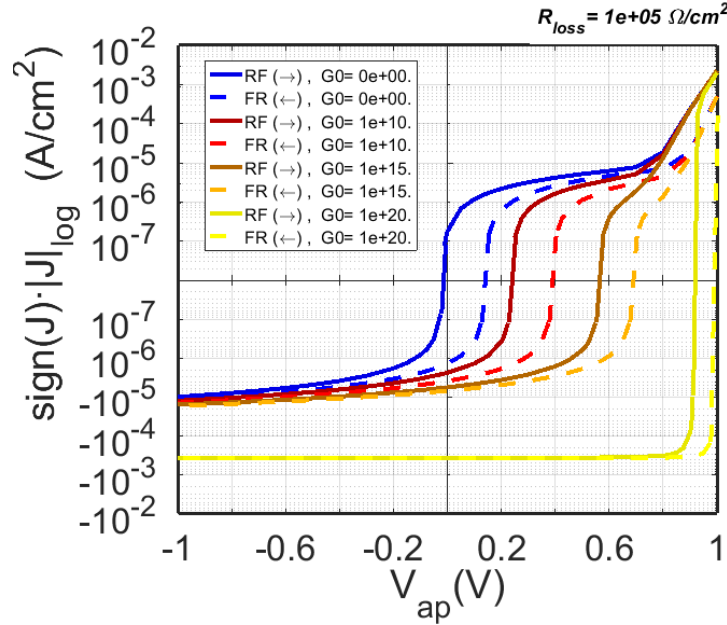


Figura 5.4: (a) Curvas $J - V_{ap}$ calculadas con el simulador considerando el Modelo 3 de recombinación interfacial en ambas interfaces, distintos valores de intensidad lumínica en $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ (ver Figura 5.3), e introduciendo ahora una resistencia de pérdidas $R_{loss} = 10^5 \Omega/\text{cm}^2$

Finalmente, si se introducen pérdidas resistivas ($R_{loss} = 10^5 \Omega/\text{cm}^2$) en la muestra simulada en la Figura 5.3 con iluminación, se obtienen los resultados mostrados en la Figura 5.4. Se pueden observar diferentes efectos, cada uno producido por los distintos mecanismos introducidos en el simulador. El Modelo 3 de recombinación interfacial es el que permite reproducir un ciclo de histéresis en torno a $V_{ap} = 0 \text{ V}$. La iluminación produce el desplazamiento del ciclo de histéresis hacia valores más positivos de V_{ap} , así como un aumento en los niveles de corriente. Finalmente, las pérdidas resistivas elevan aún más el valor de la corriente hasta niveles similares a los observados en algunos casos experimentales [17, 122, 126]

Las curvas $J - V_{ap}$ obtenidas indican que la influencia de la resistencia de pérdidas en el resultado final dependerá del valor de la intensidad luminosa, estableciéndose una competición entre ambos mecanismos para convertirse en el origen de la componente dominante en la corriente total. Para $G_0 = 10^{20} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, el mecanismo de fotogeneración es predominante, mientras que para intensidades luminosas menores, $G_0 < 10^{15} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, las pérdidas controlan el comportamiento de la corriente.

5.2.5. Tasa de recombinación dependiente de la concentración de iones

Superadas las pruebas del modulo temporal mencionadas en la Sección 5.2.3, el simulador estaría en condiciones de abordar situaciones donde se combine la iluminación (Sección 5.2.4) junto a dichas condiciones dinámicas temporales. Por tanto, se podrían abordar otros temas de investigación relacionados con la posible variación de la tasa de recombinación cuando se va modificando la concentración de iones cerca de las interfaces a medida que transcurre el barrido. La modificación de iones puede alterar la concentración de trampas, estados interfaciales y eso se podría modelar con una tasa de recombinación R_s variable que dependa de la concentración de iones. Este término adicional puede dificultar el ajuste de las curvas $J - V_{ap}$ con histéresis. No obstante, puede ser importante a la hora de interpretar curvas $J - V_{ap}$ con histéresis invertida y las capacidades negativas observadas en la literatura [136, 137].

Referencias

- [1] Henry J. Snaith. Perovskites: The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(21):3623–3630, 2013.
- [2] Artem Musiienko, Davide Raffaele Ceratti, Jindřich Pipek, Mykola Brynza, Hassan Elhadidy, Eduard Belas, Marián Betušiak, Geraud Delport, and Petr Praus. Defects in hybrid perovskites: The secret of efficient charge transport. *Adv. Funct. Mater.*, 31(48):2104467, November 2021.
- [3] Samuel D. Stranks, Giles E. Eperon, Giulia Grancini, Christopher Menelaou, Marcelo J. P. Alcocer, Tomas Leijtens, Laura M. Herz, Annamaria Petrozza, and Henry J. Snaith. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 342(6156):341–344, October 2013.
- [4] Guichuan Xing, Nripan Mathews, Shuangyong Sun, Swee Sien Lim, Yeng Ming Lam, Michael Grätzel, Subodh Mhaisalkar, and Tze Chien Sum. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Science*, 342(6156):344–347, October 2013.
- [5] K. O. Brinkmann, T. Becker, F. Zimmermann, C. Kreusel, T. Gahlmann, M. Theisen, T. Haeger, S. Olthof, C. Tückmantel, M. Günster, T. Maschwitz, F. Göbelsmann, C. Koch, D. Hertel, P. Caprioglio, F. Peña-Camargo, L. Perdigón-Toro, A. Al-Ashouri, L. Merten, A. Hinderhofer, L. Gomell, S. Zhang, F. Schreiber, S. Albrecht, K. Meerholz, D. Neher, M. Stolterfoht, and T. Riedl. Perovskite-organic tandem solar cells with indium oxide interconnect. *Nature*, 604(7905):280–286, 2022.
- [6] Isabelle Rodriguez, Roberto Fenollosa, Fernando Ramiro-Manzano, Rocío García-Aboal, Pedro Atienzar, and Francisco J. Meseguer. Groove-assisted solution growth of lead bromide perovskite aligned nanowires: a simple method towards photoluminescent materials with guiding light properties. *Mater. Chem. Front.*, 3(9):1754–1760, 2019.
- [7] Qing Zhang, Qiuyu Shang, Rui Su, T. Thu Ha Do, and Qihua Xiong. Halide perovskite semiconductor lasers: Materials, cavity design, and low threshold. *Nano Lett.*, 21(5):1903–1914, March 2021.
- [8] Juan Casanova-Chafer, Rocío García-Aboal, Pedro Atienzar, and Eduard Llobet. Gas sensing properties of perovskite decorated graphene at room temperature. *Sensors*, 19:4563, October 2019.
- [9] Pengfei Chen, Wee-Jun Ong, Zuhao Shi, Xiujian Zhao, and Neng Li. Pb-based halide perovskites: Recent advances in photo(electro)catalytic applications and looking beyond. *Adv. Funct. Mater.*, 30(30):1909667, July 2020.
- [10] NREL. Efficiency chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, 2021.
- [11] P. Lopez-Varo, J. A. Jiménez-Tejada, M. García-Rosell, J. A. Anta, S. Ravishankar, A. Bou, and J. Bisquert. Effects of ion distributions on charge collection in perovskite solar cells. *ACS Energy Lett.*, 2(6):1450–1453, may 2017.
- [12] Pilar Lopez-Varo, Juan A. Jiménez-Tejada, Manuel García-Rosell, Sandheep Ravishankar, Germà Garcia-Belmonte, Juan Bisquert, and Osbel Almora. Device physics of hybrid perovskite solar cells: Theory and experiment. *Adv. Energy Mater.*, 8(14):1702772, feb 2018.

- [13] Manuel García-Rosell, Agustín Bou, Juan A. Jiménez-Tejada, Juan Bisquert, and Pilar Lopez-Varo. Analysis of the influence of selective contact heterojunctions on the performance of perovskite solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(25):13920–13925, 2018.
- [14] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods – Fundamentals and Applications*. Wiley & Sons, 2nd Ed. 2001.
- [15] Osbel Almora, Antonio Guerrero, and Germà Garcia-Belmonte. Ionic charging by local imbalance at interfaces in hybrid lead halide perovskites. *Appl. Phys. Lett.*, 108(4):043903, jan 2016.
- [16] Arthur Julien, Jean-Baptiste Puel, Pilar Lopez-Varo, Jean-François Guillemoles, and Stéphane Collin. Backside light management of 4-terminal bifacial perovskite/silicon tandem pv modules evaluated under realistic conditions. *Opt. Express*, 28(25):37487–37504, 2020.
- [17] Germà Garcia-Belmonte and Juan Bisquert. Distinction between capacitive and noncapacitive hysteretic currents in operation and degradation of perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*, 1(4):683–688, 2016.
- [18] Pan Wang, Yanqun Guo, Shuai Yuan, Chunhua Yan, Jianxin Lin, Zhiyong Liu, Yuming Lu, Chuanyi Bai, Qi Lu, Songyuan Dai, and Chuanbing Cai. Advances in the structure and materials of perovskite solar cells. *Res. Chem. Intermed.*, 42(2):625–639, Feb 2016.
- [19] Lu Wang, Guo-Ran Li, Qian Zhao, and Xue-Ping Gao. Non-precious transition metals as counter electrode of perovskite solar cells. *Energy Storage Mater.*, 7:40 – 47, 2017.
- [20] T. Miyasaka N.-G. Park, M. Grätzel, editor. *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures*. Springer, Switzerland, 2016.
- [21] Constantinos C. Stoumpos, Christos D. Malliakas, and Mercouri G. Kanatzidis. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorg. Chem.*, 52(15):9019–9038, jul 2013.
- [22] Tom Baikie, Yanan Fang, Jeannette M. Kadro, Martin Schreyer, Fengxia Wei, Subodh G. Mhaisalkar, Michael Graetzel, and Tim J. White. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (ch₃nh₃)pb₃i₃ for solid-state sensitised solar cell applications. *J. Mater. Chem. A*, 1:5628–5641, 2013.
- [23] Yasuhiro Yamada, Toru Nakamura, Masaru Endo, Atsushi Wakamiya, and Yoshihiko Kanemitsu. Near-band-edge optical responses of solution-processed organic–inorganic hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃ on mesoporous TiO₂electrodes. *Appl. Phys. Express*, 7(3):032302, feb 2014.
- [24] Yoshihiko Kanemitsu. Luminescence spectroscopy of lead-halide perovskites: materials properties and application as photovoltaic devices. *J. Mater. Chem. C*, 5:3427–3437, 2017.
- [25] Shiqiang Luo and Walid A. Daoud. Recent progress in organic–inorganic halide perovskite solar cells: mechanisms and material design. *J. Mater. Chem. A*, 3:8992–9010, 2015.
- [26] Tze-Bin Song, Qi Chen, Huanping Zhou, Chengyang Jiang, Hsin-Hua Wang, Yang (Michael) Yang, Yongsheng Liu, Jingbi You, and Yang Yang. Perovskite solar cells: film formation and properties. *J. Mater. Chem. A*, 3:9032–9050, 2015.
- [27] Wei E. I. Sha, Xingang Ren, Luzhou Chen, and Wallace C. H. Choy. The efficiency limit of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 106(22):221104, 2015.
- [28] Dandan Song, Peng Cui, Tianyue Wang, Dong Wei, Meicheng Li, Fanghao Cao, Xiaopeng Yue, Pengfei Fu, Yaoyao Li, Yue He, Bing Jiang, and Mwenya Trevor. Managing carrier lifetime and doping property of lead halide perovskite by postannealing processes for highly efficient perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. C*, 119(40):22812–22819, sep 2015.
- [29] Alessandro Senocrate, Igor Moudrakovski, Gee Yeong Kim, Tae-Youl Yang, Giuliano Gregori, Michael Grätzel, and Joachim Maier. The nature of ion conduction in methylammonium lead iodide: A multimethod approach. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 56(27):7755–7759, 2017.

- [30] Arava Zohar, Igal Levine, Satyajit Gupta, Omri Davidson, Doron Azulay, Oded Millo, Isaac Balberg, Gary Hodes, and David Cahen. What is the mechanism of MAPbI₃ p-doping by I₂? insights from optoelectronic properties. *ACS Energy Lett.*, 2(10):2408–2414, sep 2017.
- [31] O. Almora, L. Vaillant-Roca, and G. Garcia-Belmonte. Perovskite solar cells: A brief introduction and some remarks. *Rev. Cubana Fis.*, 34:58, 2017.
- [32] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S. I. Seok. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 348(6240):1234–1237, may 2015.
- [33] Q. Chen, H. Zhou, Y. Fang, A. Z. Stieg, T.-B. Song, H.-H. Wang, X. Xu, Y. Liu, S. Lu, J. You, P. Sun, J. McKay, M. S. Goorsky, and Y. Yang. The optoelectronic role of chlorine in CH₃NH₃PbI₃(Cl)-based perovskite solar cells. *Nat. Commun.*, 6:7269, 2015.
- [34] Jin-Wook Lee, Dong-Jin Seol, An-Na Cho, and Nam-Gyu Park. High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of HC(NH₂)₂PbI₃. *Adv. Mater.*, 26(29):4991–4998, jun 2014.
- [35] Masaki Shirayama, Masato Kato, Tetsuhiko Miyadera, Takeshi Sugita, Takemasa Fujiseki, Shota Hara, Hideyuki Kadowaki, Daisuke Murata, Masayuki Chikamatsu, and Hiroyuki Fujiwara. Degradation mechanism of CH₃nh₃pbi₃ perovskite materials upon exposure to humid air. *J. Appl. Phys.*, 119(11):115501, mar 2016.
- [36] Weixin Huang, Joseph S. Manser, Prashant V. Kamat, and Sylwia Ptasińska. Evolution of chemical composition, morphology, and photovoltaic efficiency of CH₃NH₃PbI₃ perovskite under ambient conditions. *Chem. Mater.*, 28(1):303–311, dec 2015.
- [37] Antonio Guerrero, Jingbi You, Clara Aranda, Yong Soo Kang, Germà Garcia-Belmonte, Huanping Zhou, Juan Bisquert, and Yang Yang. Interfacial degradation of planar lead halide perovskite solar cells. *ACS Nano*, 10(1):218–224, dec 2015.
- [38] Jordi Carrillo, Antonio Guerrero, Sara Rahimnejad, Osbel Almora, Issac Zarazua, Elena Mas-Marza, Juan Bisquert, and Germà Garcia-Belmonte. Ionic reactivity at contacts and aging of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells. *Adv. Energy Mater.*, 6(9):1502246, feb 2016.
- [39] J. Bisquert. *Nanostructured Energy Devices: Equilibrium Concepts and Kinetics*. CRC Press (Taylor & Francis Group), Boca Raton, FL, 2014.
- [40] Christopher Eames, Jarvist M. Frost, Piers R. F. Barnes, Brian C. O'Regan, Aron Walsh, and M. Saiful Islam. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nat. Commun.*, 6(1):7497, jun 2015.
- [41] Simone Guarnera, Antonio Abate, Wei Zhang, Jamie M. Foster, Giles Richardson, Annamaria Petrozza, and Henry J. Snaith. Improving the long-term stability of perovskite solar cells with a porous al₂o₃ buffer layer. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(3):432–437, jan 2015.
- [42] Aron Walsh, David O. Scanlon, Shiyu Chen, X. G. Gong, and Su-Huai Wei. Self-regulation mechanism for charged point defects in hybrid halide perovskites. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 54(6):1791–1794, dec 2014.
- [43] P. Calado, A. M. Telford, D. Bryant, X. Li, J. Nelson, B. C. O'Regan, and P. R. F. Barnes. Evidence for ion migration in hybrid perovskite solar cells with minimal hysteresis. *Nat. Commun.*, 7:13831, 2016.
- [44] Wan-Jian Yin, Tingting Shi, and Yanfa Yan. Unusual defect physics in CH₃nh₃pbi₃ perovskite solar cell absorber. *Appl. Phys. Lett.*, 104(6):063903, feb 2014.
- [45] Andrei Buin, Riccardo Comin, Jixian Xu, Alexander H. Ip, and Edward H. Sargent. Halide-dependent electronic structure of organolead perovskite materials. *Chem. Mater.*, 27(12):4405–4412, jun 2015.
- [46] Yongbo Yuan, Jungseok Chae, Yuchuan Shao, Qi Wang, Zhengguo Xiao, Andrea Centrone, and Jinsong Huang. Photovoltaic switching mechanism in lateral structure hybrid perovskite solar cells. *Adv. Energy Mater.*, 5(15):1500615, jun 2015.
- [47] Konrad Domanski, Bart Roose, Taisuke Matsui, Michael Saliba, Silver-Hamill Turren-Cruz, Juan-Pablo Correa-Baena, Cristina Roldan Carmona, Giles Richardson, Jamie M. Foster, Filippo De Angelis, James M.

- Ball, Annamaria Petrozza, Nicolas Mine, Mohammad K. Nazeeruddin, Wolfgang Tress, Michael Grätzel, Ullrich Steiner, Anders Hagfeldt, and Antonio Abate. Migration of cations induces reversible performance losses over day/night cycling in perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 10:604–613, 2017.
- [48] Konrad Domanski, Juan-Pablo Correa-Baena, Nicolas Mine, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Antonio Abate, Michael Saliba, Wolfgang Tress, Anders Hagfeldt, and Michael Grätzel. Not all that glitters is gold: Metal-migration-induced degradation in perovskite solar cells. *ACS Nano*, 10(6):6306–6314, may 2016.
- [49] David A. Egger, Leeor Kronik, and Andrew M. Rappe. Theory of hydrogen migration in organic-inorganic halide perovskites. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 54(42):12437–12441, jun 2015.
- [50] Cheng Li, Antonio Guerrero, Yu Zhong, Anna Gräser, Carlos Andres Melo Luna, Jürgen Köhler, Juan Bisquert, Richard Hildner, and Sven Huettnner. Real-time observation of iodide ion migration in methylammonium lead halide perovskites. *Small*, 13(42):1701711, sep 2017.
- [51] R Gottesman, P. López Varo, L. Gouda, J. A. Jiménez Tejada, J. Hu, S. Tirosh, A. Zaban, and J. Bisquert. Dynamic phenomena at perovskite/electron-selective contact interface as interpreted from photovoltage decays. *Chem*, 1(5):776 – 789, 2016.
- [52] Isaac Zarazua, Juan Bisquert, and Germà Garcia-Belmonte. Light-induced space-charge accumulation zone as photovoltaic mechanism in perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7(3):525–528, jan 2016.
- [53] Hui-Seon Kim, In-Hyuk Jang, Namyoung Ahn, Mansoo Choi, Antonio Guerrero, Juan Bisquert, and Nam-Gyu Park. Control of I–V hysteresis in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(22):4633–4639, nov 2015.
- [54] Sandheep Ravishankar, Osbel Almora, Carlos Echeverría-Arrondo, Elnaz Ghahremanirad, Clara Aranda, Antonio Guerrero, Francisco Fabregat-Santiago, Arie Zaban, Germà Garcia-Belmonte, and Juan Bisquert. Surface polarization model for the dynamic hysteresis of perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 8(5):915–921, 2017. PMID: 28170275.
- [55] Germà Garcia-Belmonte and Juan Bisquert. Distinction between capacitive and noncapacitive hysteretic currents in operation and degradation of perovskite solar cells. *ACS Energy Lett.*, 1(4):683–688, sep 2016.
- [56] K. Wojciechowski, S. D. Stranks, A. Abate, G. Sadoughi, A. Sadhanala, N. Kopidakis, G. Rumbles, C.-Z. Li, R. H. Friend, A. K. Y. Jen, and H. J. Snaith. Heterojunction modification for highly efficient organic-inorganic perovskite solar cells. *ACS Nano*, 8:12701–12709, 2014.
- [57] Michele De Bastiani, Giorgio Dell’Erba, Marina Gandini, Valerio D’Innocenzo, Stefanie Neutzner, Ajay Ram Srimath Kandada, Giulia Grancini, Maddalena Binda, Mirko Prato, James M. Ball, Mario Caironi, and Annamaria Petrozza. Ion migration and the role of preconditioning cycles in the stabilization of the j–v characteristics of inverted hybrid perovskite solar cells. *Adv. Energy Mater.*, 6(2):1501453, 2016.
- [58] W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, Mohammad Khaja Nazeeruddin, and M. Grätzel. Understanding the rate-dependent j–v hysteresis, slow time component, and aging in ch₃nh₃pbi₃ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field. *Energy Environ. Sci.*, 8:995–1004, 2015.
- [59] Rebecca A. Belisle, William H. Nguyen, Andrea R. Bowering, Philip Calado, Xiaoe Li, Stuart J. C. Irvine, Michael D. McGehee, Piers R. F. Barnes, and Brian C. O’Regan. Interpretation of inverted photocurrent transients in organic lead halide perovskite solar cells: proof of the field screening by mobile ions and determination of the space charge layer widths. *Energy Environ. Sci.*, 10:192–204, 2017.
- [60] Giles Richardson, Simon E. J. O’Kane, Ralf G. Niemann, Timo A. Peltola, Jamie M. Foster, Petra J. Cameron, and Alison B. Walker. Can slow-moving ions explain hysteresis in the current–voltage curves of perovskite solar cells? *Energy Environ. Sci.*, 9(4):1476–1485, 2016.
- [61] H. J. Snaith, A. Abate, J. M. Ball, G. E. Eperon, T. Leijtens, N. K. Noel, S. D. Stranks, J. T.-W. Wang, K. Wojciechowski, and W. Zhang. Anomalous hysteresis in perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5:1511–1515, 2014.

- [62] Daniel A. Jacobs, Yiliang Wu, Heping Shen, Chog Barugkin, Fiona J. Beck, Thomas P. White, Klaus Weber, and Kylie R. Catchpole. Hysteresis phenomena in perovskite solar cells: the many and varied effects of ionic accumulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19:3094–3103, 2017.
- [63] Simon E. J. O’Kane, Giles Richardson, Adam Pockett, Ralf G. Niemann, James M. Cave, Nobuya Sakai, Giles E. Eperon, Henry J. Snaith, Jamie M. Foster, Petra J. Cameron, and Alison B. Walker. Measurement and modelling of dark current decay transients in perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(2):452–462, 2017.
- [64] E. J. Juarez-Perez, R. S. Sanchez, L. Badia, G. Garcia-Belmonte, Y. S. Kang, I. Mora-Sero, and J. Bisquert. Photoinduced giant dielectric constant in lead halide perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5:2390, 2014.
- [65] Yuchuan Shao, Zhengguo Xiao, Cheng Bi, Yongbo Yuan, and Jinsong Huang. Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar heterojunction solar cells. *Nat. Commun.*, 5(1), dec 2014.
- [66] Hsin-Sheng Duan, Huanping Zhou, Qi Chen, Pengyu Sun, Song Luo, Tze-Bin Song, Brion Bob, and Yang Yang. The identification and characterization of defect states in hybrid organic–inorganic perovskite photovoltaics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:112–116, 2015.
- [67] J. Beilstein-Edmands, G. E. Eperon, R. D. Johnson, H. J. Snaith, and P. G. Radaelli. Non-ferroelectric nature of the conductance hysteresis in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite-based photovoltaic devices. *Appl. Phys. Lett.*, 106(17):173502, 2015.
- [68] Osbel Almora, Isaac Zarazua, Elena Mas-Marza, Ivan Mora-Sero, Juan Bisquert, and Germà Garcia-Belmonte. Capacitive dark currents, hysteresis, and electrode polarization in lead halide perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(9):1645–1652, apr 2015.
- [69] Lidia Contreras, Jesús Idígoras, Anna Todinova, Manuel Salado, Samrana Kazim, Shahzada Ahmad, and Juan A. Anta. Specific cation interactions as the cause of slow dynamics and hysteresis in dye and perovskite solar cells: a small-perturbation study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:31033–31042, 2016.
- [70] E. L. Unger, E. T. Hoke, C. D. Bailie, W. H. Nguyen, A. R. Bowring, T. Heumüller, M. G. Christoforo, and M. D. McGehee. Hysteresis and transient behavior in current–voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 7:3690–3698, 2014.
- [71] Z. Xiao, Y. Yuan, Y. Shao, Q. Wang, Q. Dong, C. Bi, P. Sharma, A. Gruverman, and J. Huang. Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices. *Nat. Mater.*, 14:193–198, 2015.
- [72] R. S. Sanchez, V. Gonzalez-Pedro, J.-W. Lee, N.-G. Park, Y. S. Kang, I. Mora-Sero, and J. Bisquert. Slow dynamic processes in lead halide perovskite solar cells. characteristic times and hysteresis. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5:2357–2363, 2014.
- [73] Jarvist M. Frost and Aron Walsh. What is moving in hybrid halide perovskite solar cells? *Accounts of Chemical Research*, 49(3):528–535, feb 2016.
- [74] Aron Walsh. Principles of chemical bonding and band gap engineering in hybrid organic–inorganic halide perovskites. *J. Phys. Chem. C*, 119(11):5755–5760, feb 2015.
- [75] Jon M. Azpiroz, Edoardo Mosconi, Juan Bisquert, and Filippo De Angelis. Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation. *Energy Environ. Sci.*, 8:2118–2127, 2015.
- [76] Nuria Vicente and Germà Garcia-Belmonte. Organohalide perovskites are fast ionic conductors. *Adv. Energy Mater.*, 7(19):1700710, 2017.
- [77] J. M. Foster, H. J. Snaith, T. Leijtens, and G. Richardson. A model for the operation of perovskite based hybrid solar cells: Formulation, analysis, and comparison to experiment. *SIAM J. Appl. Math.*, 74(6):1935–1966, jan 2014.

- [78] S. van Reenen, M. Kemerink, and H. J. Snaith. Modeling anomalous hysteresis in perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6:3808–3814, 2015.
- [79] Martin Thomas Neukom, Simon Züfle, Evelyne Knapp, Mohammed Makha, Roland Hany, and Beat Ruhs-taller. Why perovskite solar cells with high efficiency show small IV-curve hysteresis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 169:159–166, sep 2017.
- [80] Pilar Lopez-Varo, Luca Bertoluzzi, Juan Bisquert, Marin Alexe, Mariona Coll, Jinsong Huang, Juan An-tonio Jiménez-Tejada, Thomas Kirchartz, Riad Nechache, Federico Rosei, and Yongbo Yuan. Physical aspects of ferroelectric semiconductors for photovoltaic solar energy conversion. *Physics Reports*, 653:1 – 40, 2016.
- [81] Huimin Zhang, Chunjun Liang, Yong Zhao, Mengjie Sun, Hong Liu, Jingjing Liang, Dan Li, Fujun Zhang, and Zhiquan He. Dynamic interface charge governing the current–voltage hysteresis in perovskite solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:9613–9618, 2015.
- [82] H. Kroemer. The einstein relation for degenerate carrier concentrations. *IEEE Trans. Electron Devices*, 25(7):850–850, jul 1978.
- [83] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 1981.
- [84] P. López-Varo, J.A. Jiménez-Tejada, O. Marinov, J.E. Carceller, C.H. Chen, and M.J. Deen. Boundary condition model for the simulation of organic solar cells. *Organic Electronics*, 48:85 – 95, 2017.
- [85] Malcolm H. Hebb. Electrical conductivity of silver sulfide. *J. Chem. Phys.*, 20(1):185–190, jan 1952.
- [86] Ajay Kumar Jena, Hsin-Wei Chen, Atsushi Kogo, Yoshitaka Sanehira, Masashi Ikegami, and Tsutomu Miyasaka. The interface between FTO and the TiO₂ compact layer can be one of the origins to hysteresis in planar heterojunction perovskite solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(18):9817–9823, may 2015.
- [87] P. López Varo, Juan A. Jiménez Tejada, and M. García-Rosell. Effect of ion distributions in perovski-te solar cells. In *Research Workshop Fundamental Processes in Perovskite and Thin Film Solar Cells, EMTECH17, Seville*, 2017.
- [88] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(17):6050–6051, may 2009.
- [89] Woon Seok Yang, Byung-Wook Park, Eui Hyuk Jung, Nam Joong Jeon, Young Chan Kim, Dong Uk Lee, Seong Sik Shin, Jangwon Seo, Eun Kyu Kim, Jun Hong Noh, and Sang Il Seok. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Science*, 356(6345):1376–1379, jun 2017.
- [90] Juan-Pablo Correa-Baena, Michael Saliba, Tonio Buonassisi, Michael Grätzel, Antonio Abate, Wolfgang Tress, and Anders Hagfeldt. Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science*, 358(6364):739–744, nov 2017.
- [91] Isaac Zarazua, Guifang Han, Pablo P. Boix, Subodh Mhaisalkar, Francisco Fabregat-Santiago, Ivan Mora-Seró, Juan Bisquert, and Germà Garcia-Belmonte. Surface recombination and collection efficiency in perovskite solar cells from impedance analysis. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7(24):5105–5113, dec 2016.
- [92] Chun-Sheng Jiang, Mengjin Yang, Yuanyuan Zhou, Bobby To, Sanjini U. Nanayakkara, Joseph M. Luther, Weilie Zhou, Joseph J. Berry, Jao van de Lagemaat, Nitin P. Padture, Kai Zhu, and Mowafak M. Al-Jassim. Carrier separation and transport in perovskite solar cells studied by nanometre-scale profiling of electrical potential. *Nat. Commun.*, 6(1), sep 2015.
- [93] Victor W. Bergmann, Yunlong Guo, Hideyuki Tanaka, Ilka M. Hermes, Dan Li, Alexander Klasen, Simon A. Bretschneider, Eiichi Nakamura, Rüdiger Berger, and Stefan A. L. Weber. Local time-dependent charging in a perovskite solar cell. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(30):19402–19409, jul 2016.

- [94] Molang Cai, Nobuyuki Ishida, Xing Li, Xudong Yang, Takeshi Noda, Yongzhen Wu, Fengxian Xie, Hiroyoshi Naito, Daisuke Fujita, and Liyuan Han. Control of electrical potential distribution for high-performance perovskite solar cells. *Joule*, 2(2):296–306, feb 2018.
- [95] Hansong Xue, Kunwu Fu, Lydia Helena Wong, Erik Birgersson, and Rolf Stangl. Modelling and loss analysis of meso-structured perovskite solar cells. *J. Appl. Phys.*, 122(8):083105, aug 2017.
- [96] Y. Huang, S. Aharon, A. Rolland, L. Pedesseau, O. Durand, L. Etgar, and J. Even. Influence of schottky contact on the c-v and j-v characteristics of HTM-free perovskite solar cells. *EPJ Photovoltaics*, 8:85501, 2017.
- [97] Wolfgang Tress, Mozghan Yavari, Konrad Domanski, Pankaj Yadav, Bjoern Niesen, Juan Pablo Correa Baena, Anders Hagfeldt, and Michael Graetzel. Interpretation and evolution of open-circuit voltage, recombination, ideality factor and subgap defect states during reversible light-soaking and irreversible degradation of perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 11(1):151–165, 2018.
- [98] Laura Calió, Samrana Kazim, Michael Grätzel, and Shahzada Ahmad. Hole-transport materials for perovskite solar cells. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 55(47):14522–14545, oct 2016.
- [99] Khalid Mahmood, Saad Sarwar, and Muhammad Taqi Mehran. Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties. *RSC Advances*, 7(28):17044–17062, 2017.
- [100] Alessio Gagliardi and Antonio Abate. Mesoporous electron-selective contacts enhance the tolerance to interfacial ion accumulation in perovskite solar cells. *ACS Energy Lett.*, 3(1):163–169, dec 2017.
- [101] Qingzhi An, Paul Fassl, Yvonne J. Hofstetter, David Becker-Koch, Alexandra Bausch, Paul E. Hopkinson, and Yana Vaynzof. High performance planar perovskite solar cells by ZnO electron transport layer engineering. *Nano Energy*, 39:400–408, sep 2017.
- [102] Gill Sang Han, Hyun Suk Chung, Dong Hoe Kim, Byeong Jo Kim, Jin-Wook Lee, Nam-Gyu Park, In Sun Cho, Jung-Kun Lee, Sangwook Lee, and Hyun Suk Jung. Epitaxial 1d electron transport layers for high-performance perovskite solar cells. *Nanoscale*, 7(37):15284–15290, 2015.
- [103] Dae-Yong Son, Jeong-Hyeok Im, Hui-Seon Kim, and Nam-Gyu Park. 11 % efficient perovskite solar cell based on ZnO nanorods: An effective charge collection system. *J. Phys. Chem. C*, 118(30):16567–16573, mar 2014.
- [104] Sumanshu Agarwal, Madhu Seetharaman, Naresh K. Kumawat, Anand S. Subbiah, Shaibal K. Sarkar, Dinesh Kabra, Manoj A. G. Namboothiry, and Pradeep R. Nair. On the uniqueness of ideality factor and voltage exponent of perovskite-based solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5(23):4115–4121, nov 2014.
- [105] Antonio Guerrero, Germà Garcia-Belmonte, Ivan Mora-Sero, Juan Bisquert, Yong Soo Kang, T. Jesper Jacobsson, Juan-Pablo Correa-Baena, and Anders Hagfeldt. Properties of contact and bulk impedances in hybrid lead halide perovskite solar cells including inductive loop elements. *J. Phys. Chem. C*, 120(15):8023–8032, apr 2016.
- [106] Laura M. Herz. Charge-carrier mobilities in metal halide perovskites: Fundamental mechanisms and limits. *ACS Energy Lett.*, 2(7):1539–1548, jun 2017.
- [107] J. Bisquert. *The physics of solar cells: perovskites, organics, and photovoltaic fundamentals*. CRC Press, 2017.
- [108] L. F. Schneemeyer, R. B. van Dover, and R. M. Fleming. High dielectric constant Hf–Sn–Ti–O thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 75(13):1967–1969, sep 1999.
- [109] Stefaan De Wolf, Jakub Holovsky, Soo-Jin Moon, Philipp Löper, Bjoern Niesen, Martin Ledinsky, Franz-Josef Haug, Jun-Ho Yum, and Christophe Ballif. Organometallic halide perovskites: Sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(6):1035–1039, 2014.

- [110] Silvia G. Motti, Daniele Meggiolaro, Samuele Martani, Roberto Sorrentino, Alex J. Barker, Filippo De Angelis, and Annamaria Petrozza. Defect activity in lead halide perovskites. *Advanced Materials*, 31(47):1901183, 2019.
- [111] Hongxia Wang, Antonio Guerrero, Agustín Bou, Abdullah M. Al-Mayouf, and Juan Bisquert. Kinetic and material properties of interfaces governing slow response and long timescale phenomena in perovskite solar cells. *Energy Environmental Science*, 12(7):2054–2079, 2019.
- [112] David A. Egger, Achintya Bera, David Cahen, Gary Hodes, Thomas Kirchartz, Leeor Kronik, Robert Lovrincic, Andrew M. Rappe, David R. Reichman, and Omer Yaffe. What remains unexplained about the properties of halide perovskites? *Advanced Materials*, 30(20):1800691, 2018.
- [113] Caleb Boyd, Rongrong Cheacharoen, Tomas Leijtens, and Michael D. McGehee. Understanding degradation mechanisms and improving stability of perovskite photovoltaics. *Chem. Rev.*, 119(5):3418–3451, March 2019.
- [114] Soumya Kundu and Timothy L. Kelly. In situ studies of the degradation mechanisms of perovskite solar cells. *EcoMat*, 2(2):e12025, June 2020.
- [115] Cuncun Wu, Qiaohui Zhang, Ganghong Liu, Zehao Zhang, Duo Wang, Bo Qu, Zhijian Chen, and Lixin Xiao. From pb to bi: A promising family of pb-free optoelectronic materials and devices. *Advanced Energy Materials*, 10(13):1902496, 2020.
- [116] Pilar Lopez-Varo, Juan A. Jiménez-Tejada, Manuel García-Rosell, Juan A. Anta, Sandheep Ravishankar, Agustín Bou, and Juan Bisquert. Effects of ion distributions on charge collection in perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*, 2(6):1450–1453, 2017.
- [117] Tejas S. Sherkar, Cristina Momblona, Lidón Gil-Escrig, Jorge Ávila, Michele Sessolo, Henk J. Bolink, and L. Jan Anton Koster. Recombination in perovskite solar cells: Significance of grain boundaries, interface traps, and defect ions. *ACS Energy Letters*, 2(5):1214–1222, 2017.
- [118] Nir Tessler and Yana Vaynzof. Insights from device modeling of perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*, 5(4):1260–1270, 2020.
- [119] Seongtak Kim, Soohyun Bae, Sang-Won Lee, Kyungjin Cho, Kyung Dong Lee, Hyunho Kim, Sungeun Park, Guhan Kwon, Seh-Won Ahn, Heon-Min Lee, Yoonmook Kang, Hae-Seok Lee, and Donghwan Kim. Relationship between ion migration and interfacial degradation of $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pb}_3\text{i}_3$ perovskite solar cells under thermal conditions. *Scientific Reports*, 7(1):2045–2322, 2017.
- [120] Yong Huang, Pilar Lopez-Varo, Bernard Geffroy, Heejae Lee, Jean-Eric Bourée, Arpit Mishra, Philippe Baranek, Alain Rolland, Laurent Pedesseau, Jean-Marc Jancu, Jacky Even, Jean-Baptiste Puel, and Marie Gueunier-Farret. Detrimental effects of ion migration in the perovskite and hole transport layers on the efficiency of inverted perovskite solar cells. *Journal of Photonics for Energy*, 10(2):1 – 9, 2020.
- [121] Ronen Gottesman, Pilar Lopez-Varo, Laxman Gouda, Juan A. Jimenez-Tejada, Jiangang Hu, Shay Tirosh, Arie Zaban, and Juan Bisquert. Dynamic phenomena at perovskite/electron-selective contact interface as interpreted from photovoltage decays. *Chem*, 1(5):776 – 789, 2016.
- [122] Osbel Almora, Isaac Zarazua, Elena Mas-Marza, Ivan Mora-Sero, Juan Bisquert, and Germà Garcia-Belmonte. Capacitive dark currents, hysteresis, and electrode polarization in lead halide perovskite solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(9):1645–1652, 2015.
- [123] Martin T. Neukom, Andreas Schiller, Simon Züfle, Evelyne Knapp, Jorge Ávila, Daniel Pérez-del Rey, Chris Dreessen, Kassio P.S. Zanoni, Michele Sessolo, Henk J. Bolink, and Beat Ruhstaller. Consistent device simulation model describing perovskite solar cells in steady-state, transient, and frequency domain. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11:23320–23328, 2019.
- [124] Bobo Li, Yafang Li, Chaoyue Zheng, Deqing Gao, and Wei Huang. Advancements in the stability of perovskite solar cells: degradation mechanisms and improvement approaches. *RSC Advances*, 6(44):38079–38091, 2016.

- [125] Chen Zhao, Bingbing Chen, Xianfeng Qiao, Lin Luan, Kai Lu, and Bin Hu. Revealing underlying processes involved in light soaking effects and hysteresis phenomena in perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 5(14):1500279, 2015.
- [126] Osbel Almora, Clara Aranda, Isaac Zarazua, Antonio Guerrero, and Germà Garcia-Belmonte. Noncapacitive hysteresis in perovskite solar cells at room temperature. *ACS Energy Letters*, 1(1):209–215, 2016.
- [127] Enrique Hernández-Balaguera, Belén Arredondo, Gonzalo del Pozo, and Beatriz Romero. Exploring the impact of fractional-order capacitive behavior on the hysteresis effects of perovskite solar cells: A theoretical perspective. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 90:105371, 2020.
- [128] Jonas Diekmann, Pietro Caprioglio, Daniel Rothhardt, Malavika Arvind, Thomas Unold, Thomas Kirchartz, Dieter Neher, and Martin Stollerfoht. Pathways towards 30 % efficient perovskite solar cells. *arXiv:1910.07422*, 2019.
- [129] Koushik Majhi, Luca Bertoluzzi, Kevin James Rietwyk, Adam Ginsburg, David A. Keller, Pilar Lopez-Varo, Assaf Y. Anderson, Juan Bisquert, and Arie Zaban. Combinatorial investigation and modelling of moo3 hole-selective contact in tio2—co3o4—moo3 all-oxide solar cells. *Advanced Materials Interfaces*, 3(1):1500405, 2016.
- [130] N.E. Courtier, Cave J., Walker A. B., Richardson G., and Foster J. M. Ionmonger: a free and fast planar perovskite solar cell simulator with coupled ion vacancy and charge carrier dynamics. *Journal of Computational Electronics*, 18:1435–1449, 2019.
- [131] Philip Calado, Ilario Gelmetti, Benjamin Hilton, Mohammed Azzouzi, Jenny Nelson, and Piers R. F. Barnes. Driftfusion: an open source code for simulating ordered semiconductor devices with mixed ionic-electronic conducting materials in one dimension. *Journal of Computational Electronics*, 21(4):960–991, 2022.
- [132] Philip Calado, Ilario Gelmetti, Benjamin Hilton, Mohammed Azzouzi, Jenny Nelson, and Piers R. F. Barnes. Correction to: Driftfusion: an open source code for simulating ordered semiconductor devices with mixed ionic-electronic conducting materials in one dimension. *Journal of Computational Electronics*, 21(5):1189–1189, 2022.
- [133] P. Langevin. Recombinaison et mobilités des ions dans les gaz. *Ann. Chim. Phys*, 28:433–530, 1903.
- [134] Xie Zhang, Jimmy-Xuan Shen, Wennie Wang, and Chris G. Van de Walle. First-principles analysis of radiative recombination in lead-halide perovskites. *ACS Energy Letters*, 3(10):2329–2334, sep 2018.
- [135] Adrián Romero Cáceres. *Extracción evolutiva de parámetros en modelos compactos de transistores orgánicos de lámina delgada*. PhD thesis, Universidad de Granada, 2019.
- [136] Ganga R. Neupane, Matthew Bamidele, Vishal Yeddu, Do Young Kim, and Parameswar Hari. Negative capacitance and hysteresis in encapsulated mapbi3 and lead-tin (pb-sn) perovskite solar cells. *Journal of Materials Research*, 37(7):1357–1372, 2022.
- [137] Cedric Gonzales, Antonio Guerrero, and Juan Bisquert. Transition from capacitive to inductive hysteresis: A neuron-style model to correlate i-v curves to impedances of metal halide perovskites. *J. Phys. Chem. C*, 126(32):13560–13578, August 2022.
- [138] S. M. Sze and Kwok. K Ng. *Physics of Semiconductor Devices - 3rd Ed.* Wiley & Sons, 3rd ed. edition, 2007.
- [139] Donald A. Neamen. *Semiconductor Physics and Devices - Basic Principles 3rd Ed.* McGraw Hill, 3rd edition, 2003.
- [140] Pilar López-Varo. *Modelado Compacto de Mecanismos Físicos en Células Solares Orgánicas*. PhD thesis, Universidad de Granada, 2016.
- [141] Jacek Kierzenka and Lawrence F. Shampine. A bvp solver based on residual control and the matlab pse. *ACM Trans. Math. Softw.*, 27(3):299–316, sep 2001.

Apéndice I

I.1. Efectos de alta inyección en curvas $J - V_{ap}$ de PSCs

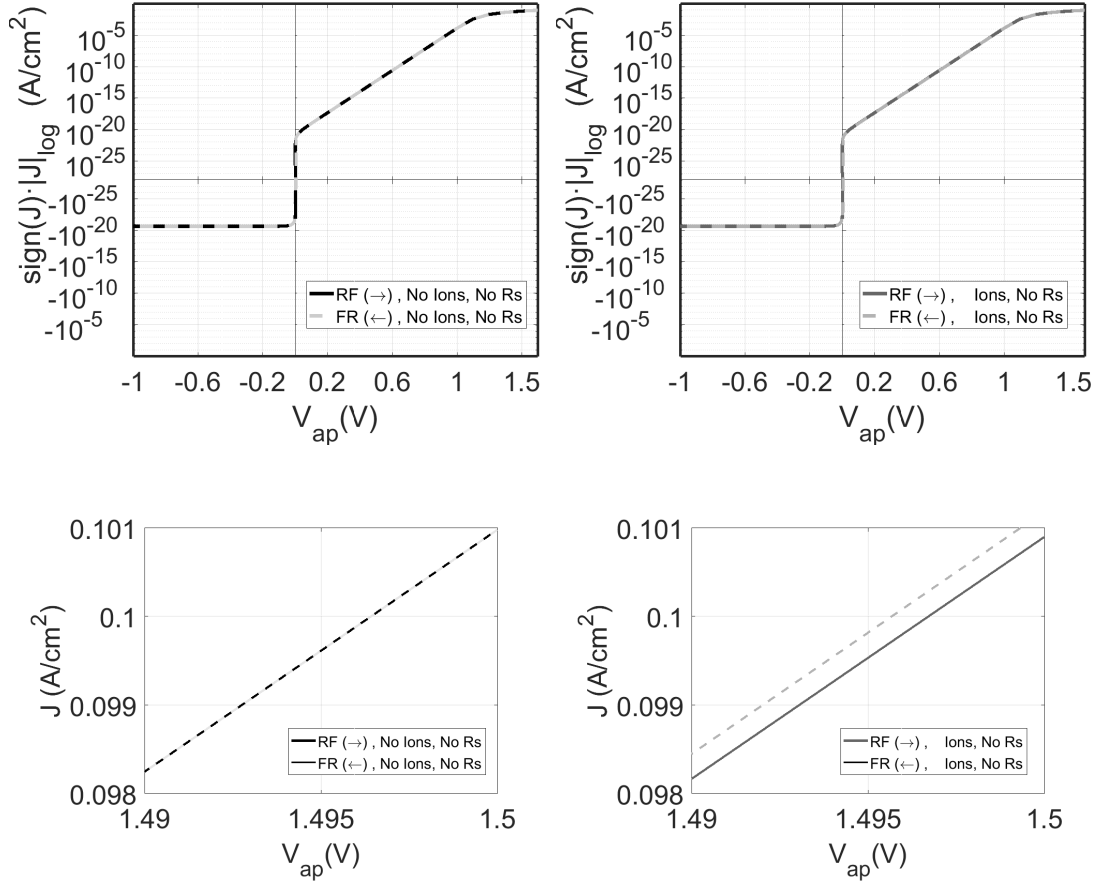


Figura I.1: (a) Curvas $J - V_{ap}$ de la Figura 4.5(a) (caso $R_s = 0$, $R_B \neq 0$, $N_{ion} = 0$) y (b) curva $J - V_{ap}$ de la Figura 4.5(b) (caso $R_s = 0$, $R_B \neq 0$, $N_{ion} = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$), correspondientes ambas a $B_B = 5 \times 10^{-11} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, extendidas a un rango de barrido de límite superior $V_{ap} = 1.5$ V. (c) Detalle en escala lineal de (a) para V_{ap} elevado, confirmando la inexistencia de histéresis. (d) Detalle en escala lineal de (b) para V_{ap} elevado, mostrando la existencia de la histéresis inapreciable a escala logarítmica.

La Figura I.1(a) muestra la curva $J - V_{ap}$ 'fast' correspondiente al caso de referencia sin iones con $B_B = 5 \times 10^{-11} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, $R_s = 0$, previamente presentada en la Figura 4.5(a), pero extendiendo el límite superior de rango de barrido hasta $V_{ap} = 1.5$ V. En este caso sin iones, la heteroestructura queda reducida a una 'simple' unión P-P-N semiconductor clásica, que a valores altos de polarización externa V_{ap} presenta efectos de alta inyección/resistivos típicos de estas uniones [138, 139]. Dichos efectos producen una reducción del valor esperable (ideal) de la corriente, claramente visible en las representaciones logarítmicas de las curvas $J - V_{ap}$ como una disminución de su pendiente a partir de un determinado valor de polarización $V_{ap,HI}$ cuando la corriente de arrastre de minoritarios en las zonas neutras no puede ser despreciada. Se puede llegar a alcanzar un comportamiento resistivo de la

corriente total J (dependencia lineal de V_{ap} en lugar de exponencial), lo que se manifestará mediante un comportamiento casi plano de la curva en escala logarítmica en esa zona.

En ausencia de iones, la desviación de la corriente respecto a la idealidad presenta igual magnitud para los barridos FR y RF, y no aparece histéresis, tal como puede apreciarse además en el detalle de la curva mostrado en escala lineal en la Figura I.1(c). Para esta heterounión concreta, en el caso de referencia sin iones ($B_B = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) la reducción de corriente comienza a partir de un valor $V_{ap,HI} \cong 1.1 \text{ V} > 1 \text{ V}$, por lo que no era visible en la curva del texto principal (curva en trazo gris/negro de la Figura I.1(a)). Valores de B_B crecientes hacen aumentar la corriente de recombinación en el sustrato de la perovskita; en consecuencia, el valor $V_{ap,HI}$ al que comienzan a producirse los efectos de alta inyección/resistivos disminuye conforme aumenta el valor de B_B ; esto hace posible que comenzara a ser visible el aplanamiento de las curvas de trazo amarillo de la Figura 4.5(a) a $V_{ap,HI} \cong 0.9 \text{ V}$ (caso $B_B = 5 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$).

La Figura I.1(b) muestra la curva $J - V_{ap}$ 'fast' correspondiente al caso de referencia con iones $B_B = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $R_s = 0$, previamente presentada en la Figura 4.5(b), extendiendo de nuevo el límite superior de rango de barrido hasta $V_{ap} = 1.5 \text{ V}$. Como se indicó previamente, la histéresis producida por la presencia de iones en ausencia de recombinación interfacial es mínima e indiscernible en escala logarítmica. Es posible distinguirla gráfica y cuantitativamente en escala lineal y reduciendo el rango de representación de la curva, como se observa en la Figura I.1(d).

La presencia de iones afecta a la aparición de los fenómenos de alta inyección cuando se incrementa el valor de B_B . En la Figura 4.5(b), no existe alteración aparente en el comportamiento de las curvas de barrido inverso (trazo discontinuo) respecto a sus homólogas sin iones de igual valor de B_B ; los efectos de alta inyección (aplanamiento de la curva $J - V$) comienzan a aparecer a iguales valores de V_{ap} que en los respectivo casos sin iones. Por el contrario, en las curvas de barrido directo (trazo continuo), la presencia de iones provoca la aparición de dichos efectos a menor valor de V_{ap} , visualizándose en consecuencia el aplanamiento de la curva RF antes que en su FR respectiva. Esta diferencia de comportamiento produce una histéresis discernible entre algunas curvas directas e inversas de la Figura 4.5(b) (casos rojo y amarillo), siendo ya visible en el rango de barrido original a $V_{ap,HI} \cong 0.6 \text{ V}$. Este tipo de histéresis aumenta conforme se incrementa el valor de B_B .

I.2. Recombinación interfacial en ausencia de iones.

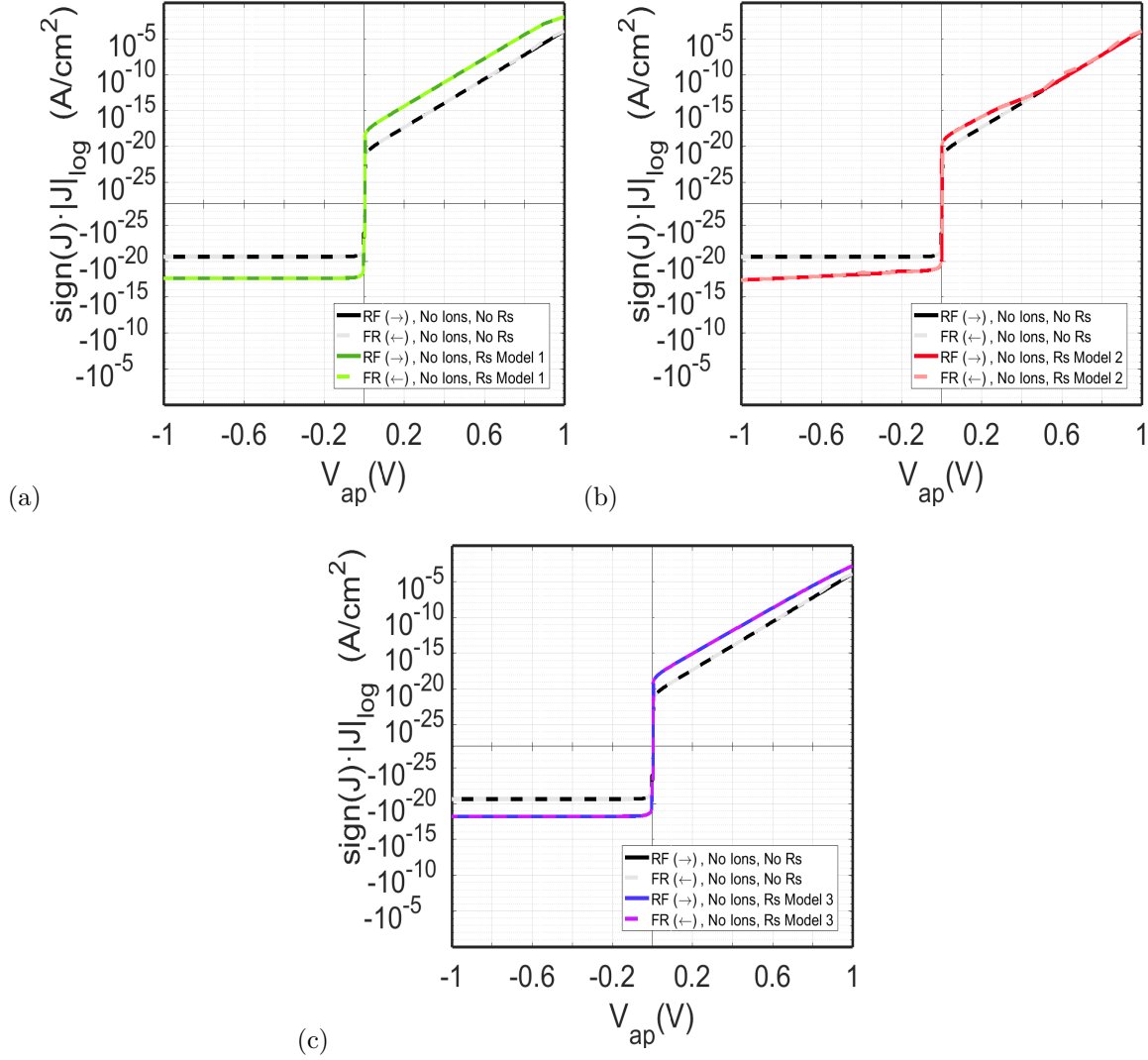


Figura I.2: Curvas $J - V_{ap}$ en oscuridad y ausencia de iones ($N_{ion} = 0$) obtenidas para los diferentes modelos de recombinación interfacial aplicada a ambas interfaces simultáneamente, comparadas con el caso sin recombinación $R_s = 0$ (curva blanca-negra). (a) R_s modelo 1 (líneas verdes), (b) R_s modelo 2 (líneas rojas), (c) R_s modelo 3 (líneas azules).

La Figura I.2 muestra las curvas $J - V_{ap}$ obtenidas mediante simulación al aplicar, respectivamente, los Modelos 1, 2 y 3 de recombinación interfacial R_s en ambas interfaces simultáneamente, en el caso de ausencia de iones $N_{ion} = 0$. Como referencia común a efectos comparativos, se representa asimismo en todos los casos (en color blanco-negro) la curva $J - V_{ap}$ obtenida en ausencia tanto de iones como de recombinación interfacial ($N_{ion} = 0$, $R_s = 0$).

Los resultados de simulación indican lo siguiente: (i) En ninguno de los casos se obtiene histéresis en las curvas corriente-tensión $J - V_{ap}$ en ausencia de iones; (ii) En todos los casos se obtiene mayor corriente que en el caso de referencia sin recombinación superficial ni iones; (iii) La corriente J varía de forma diferente en magnitud respecto a la tensión V_{ap} según el modelo de recombinación aplicado; (iv) en todos los casos, $J = 0$ para $V_{ap} = 0$.

Validez física de los modelos de recombinación utilizados

Un modelo de recombinación sólo será válido a la hora de describir el fenómeno físico si los resultados obtenidos al aplicarlo son consistentes con requisitos de otra índole que también deben ser satisfechos. En concreto, al aplicar el modelo a un dispositivo en equilibrio térmico, debe cumplirse la condición $J(V_{ap} = 0) = 0$ en ausencia de iluminación. Cualquier modelo de recombinación que no cumpla este requisito no tendrá validez física para interpretar resultados experimentales.

Otra forma de comprobar esta condición es calcular una curva completa $J - V_{ap}$ para una PSC sin iones. Recordemos aquí que una PSC sin iones no presenta histéresis, por tanto, las curvas $J - V_{ap}$ tipo 'slow' y 'fast' son conceptualmente iguales (ver 1.4.3) y equivalentes a la curva única (sin histéresis iónica) de un dispositivo convencional. Las curvas $J - V_{ap}$ representadas en la Figura 1.2, obtenidas en oscuridad y ausencia de iones, cambian de signo justo al pasar por $V_{ap} = 0$ V tanto para el caso de referencia $R_s = 0$ como para los Modelos 1, 2 y 3 de recombinación definidos en 4.4.2. Asimismo, se ha comprobado que las curvas $J - V_{ap}$ tipo 'slow' para estos tres Modelos en presencia de iones (no representadas aquí), también satisfacen dicha condición. Por tanto, todas ellas satisfacen la condición $J(V_{ap} = 0) = 0$, confirmando así que los tres modelos son físicamente válidos y aplicables a PSC reales.

Es posible definir otros modelos de recombinación cruzada que producen resultados aparentemente válidos, desde un punto de vista numérico, pero no cumplen la condición $J(0) = 0$. Dichos resultados no tendrán validez física, y en consecuencia el modelo no será realista. Ejemplos de este tipo de modelo pueden obtenerse a partir del Modelo 3 si *no* se utilizan los valores medios $\langle n(x) \rangle$, $\langle p(x) \rangle$ de las concentraciones de electrones y huecos en el cálculo de R_s (ecuaciones (4.7)-(4.2)), determinando el valor de R_s directamente a partir de los valores locales de $p(x)$ y $n(x)$, como en el caso:

$$R(x) = R_B(x) + W(x) \sum_{j=PVK/ETL}^{HTL/PVK} B_{S_j} \{ n(x)p[x - 2(x - x_j)] - n_{i, effective_j}^2 \} \quad (I.1)$$

$$W(x) = \begin{cases} 1, & x \in [x_{HTL/PVK}, x_{HTL/PVK} + \delta] \cup [x_{PVK/ETL}, x_{PVK/ETL} + \delta] \\ 0, & \text{otro caso} \end{cases}$$

Se obtiene un modelo derivado del Modelo 3 que podría denominarse 'Modelo 3.2'.

La figura 1.3(a) muestra (en azul) la curva $J - V_{ap}$ simulada en oscuridad y ausencia de iones para este nuevo modelo 3.2, comparada con la misma curva de referencia sin iones ni recombinación (en negro) usada en el apartado anterior con los Modelos 1,2 y 3. La curva del modelo 3.2 *no* cumple la

condición $J(0) = 0$, al producirse el cambio de signo de J en torno a $V_{ap} = -0.0375$ V. En consecuencia, dicho modelo no puede considerarse válido físicamente hablando y debe ser descartado, a pesar de que sus curvas $J - V_{ap}$ 'fast' simuladas en presencia de iones ($N_{ion} = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$), mostradas en la Figura I.3(b), presenten un comportamiento similar a las del modelo 3 original en presencia de iones (Figura 4.6(c)).

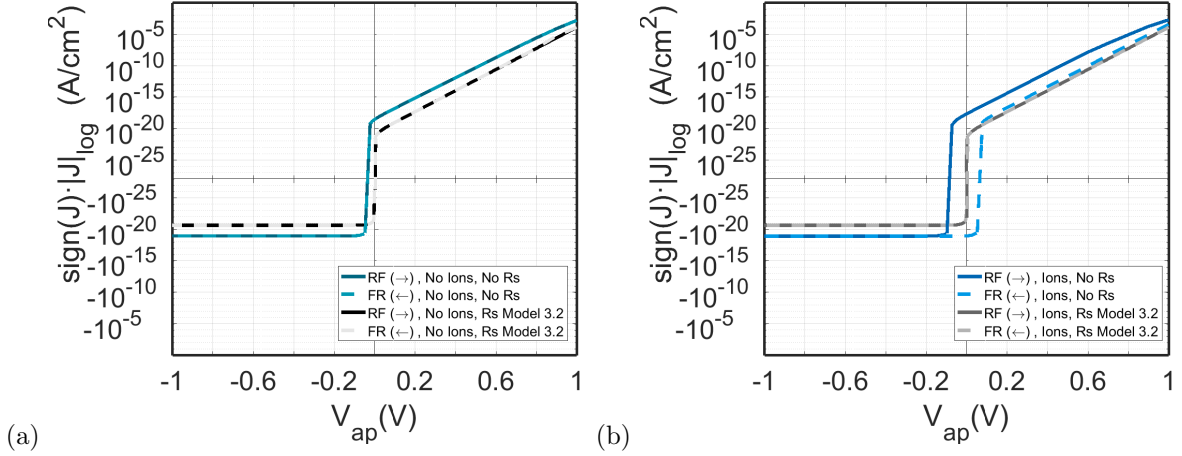


Figura I.3: (a) Curvas $J - V_{ap}$ en oscuridad y ausencia de iones ($N_{ion} = 0$) obtenidas aplicando el modelo de recombinación interfacial modificado 3.2 definido en la ecuación (I.1) en ambas interfaces simultáneamente (color azul), comparadas con las del caso de referencia sin iones ni recombinación, $N_{ion} = 0$, $R_s = 0$ (color negro). (b) Curvas $J - V_{ap}$ 'fast' en oscuridad y en presencia de iones ($N_{ion} = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) obtenidas aplicando el modelo de recombinación interfacial modificado 3.2 definido en la ecuación (I.1) en ambas interfaces simultáneamente (color azul), comparadas con las del caso de referencia con iones, $N_{ion} = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, y sin recombinación interfacial, $R_s = 0$ (color gris).

I.3. Recombinación interfacial aplicada a sólo una de las dos interfaces.

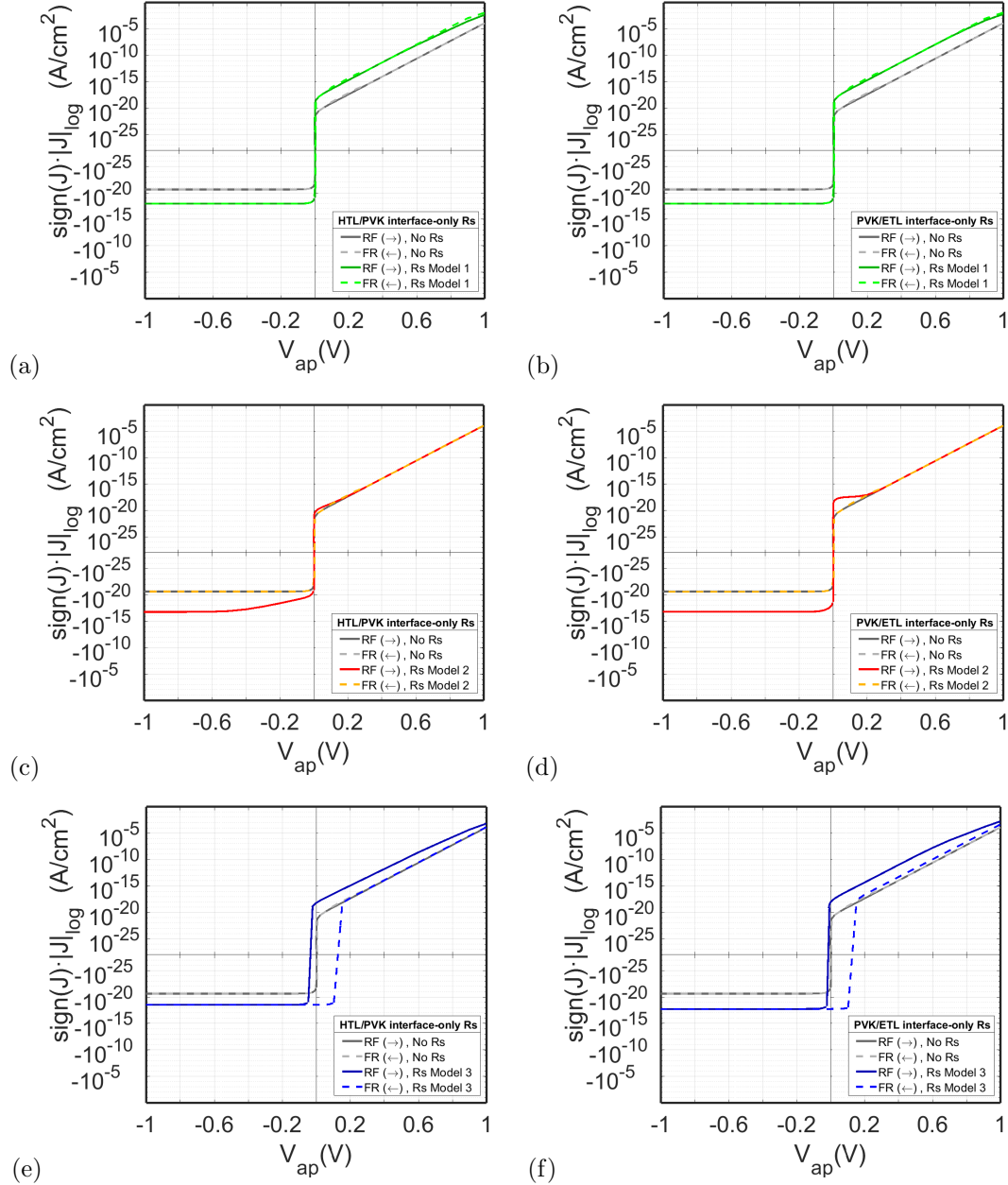


Figura I.4: Curvas $J - V_{ap}$ obtenidas en presencia de iones ($N_{ion} = 5 \times 10^{17}$) y recombinación interfacial R_s aplicada a cada interfaz por separado, comparadas con el caso de referencia sin recombinación interfacial $N_{ion} = 5 \times 10^{17}$, $R_s = 0$ (curva gris). Las curvas verdes, rojas y azules corresponden, respectivamente, al uso de los Modelos 1, 2 y 3 de R_s . (a),(c),(e) Recombinación interfacial aplicada sólo en la interfaz HTL/PVK. (b),(d),(f) Recombinación interfacial aplicada sólo en la interfaz PVK/ETL.

La Figura I.4 muestra las curvas $J - V_{ap}$ obtenidas mediante simulación al aplicar los Modelos 1 (Fig. I.4(a)-(b)) , 2 (Fig. I.4(c)-(d)) y 3 (Fig. I.4(e)-(f)) de recombinación interfacial R_s a cada interfaz por separado, en presencia de iones ($N_{ion} = 5 \times 10^{17} cm^{-3}$) y oscuridad. Se usa de nuevo como referencia común (en color gris) la curva $J - V_{ap}$ obtenida en presencia de iones sin recombinación interfacial (Figura 4.4), y previamente utilizada en las Figuras 4.5(b) y 4.6. Los resultados de simulación indican un comportamiento diferente para cada modelo de recombinación:

Modelo 1

Se observa un comportamiento formal y cuantitativamente similar entre las curvas $J - V$ de los dos casos de aplicación de R_s a una sola interfaz, tanto en el barrido directo (curvas RF, trazo continuo) como en el inverso (curvas FR, trazo discontinuo). La densidad de corriente J obtenida en el caso de aplicación en la interfaz HTL/pvk (Figura I.4(a)) es levemente mayor en magnitud. La suma algebraica de las densidades de corriente obtenidas aplicando recombinación superficial sólo en una interfaz coincide con la densidad de corriente obtenida al aplicar la recombinación a ambas interfaces simultáneamente (ver Figura 4.6(a)). Se puede afirmar que, para todo el rango de valores de la tensión de polarización V_{ap} , cada interfaz aporta la mitad de la densidad de corriente obtenida en el caso conjunto, sumándose los efectos de las recombinaciones en cada interfaz en el comportamiento del dispositivo completo. La reducción de corriente en las curvas de barrido directo debida a efectos de alta inyección es mucho menor al aplicar la recombinación por separado (en ambos casos) que en el caso conjunto (Figura 4.6(a)); en consecuencia, también lo es la histéresis inducida por este fenómeno a $V_{ap} > 0.8$ V, siendo ésta más apreciable en el caso de la interfaz HTL/pvk (Figura I.4(a)). En concreto, para las curvas de las Figuras I.4(a)-(b)), el valor máximo de las diferencias relativas de densidad de corriente $|(J_{RF} - J_{FR})/J_{RF}|$ es del 1.47 % y 1.03 %, respectivamente.

Modelo 2

Se observa un comportamiento similar entre las curvas $J - V$ del barrido inverso para los dos casos de aplicación de R_s a una sola interfaz, pero muy diferente entre las curvas $J - V$ del barrido directo. En el barrido inverso, se obtienen curvas formalmente similares aplicando R_s tanto por separado a cada interfaz (Figura I.4(c)-(d)) como a ambos conjuntamente (Figura 4.6(b)), siendo todas ellas semejantes a la del barrido inverso del caso de referencia (curva gris). Cuantitativamente, en el caso de aplicación conjunta a ambas interfaces respecto al caso de referencia (Figura 4.6(b)) existe un levísimo incremento en la densidad de corriente (un 0.015 % como máximo en $V_{ap} = 1$ V); los datos obtenidos en los casos de aplicación de R_s en cada interfaz por separado muestran que dicho incremento proviene en su práctica totalidad del interfaz pvk/ETL. En el barrido directo, la recombinación en cada interfaz contribuye en un 50 % al leve incremento en la densidad de corriente producida para valores de polarización $V_{ap} < -0.6$ V. Sin embargo, en el rango de valores $-0.6V < V_{ap} < 0.2V$, la recombinación en la interfaz pvk/ETL (Figura I.4(c)) es dominante, produciendo casi todo el incremento de la densidad de corriente observado en la curva $J - V$ de barrido directo del caso con presencia simultánea de R_s en ambas interfaces (Figura 4.6(b)). Para valores superiores de polarización externa, $V_{ap} > 0.2V$, el incremento en la densidad de corriente acaba siendo menor que el del barrido inverso, pero ahora con origen en el interfaz HTL/pvk. En ningún caso se aprecian efectos de alta inyección a valores V_{ap} elevados.

Modelo 3

Se observa un comportamiento formalmente similar entre las curvas $J - V$ de los dos casos de aplicación de R_s en una sola interfaz tanto en el barrido directo como en el inverso, pero con diferencias cuantitativas reseñables en diferentes rangos de valor de la polarización externa V_{ap} y sobre todo en el cambio de signo de la densidad de corriente J .

- En el rango $V_{ap} < -0.2V$, el valor de la densidad de corriente J es el mismo en el barrido directo e inverso de cada caso de aplicación de R_s , pero diferente en magnitud en cada caso. La densidad de corriente obtenida aplicando R_s sólo en la interfaz HTL/pvk (Figura I.4(e)) es inferior en casi un orden de magnitud a la obtenida aplicando R_s sólo en la interfaz pvk/ETL (Figura I.4(f)); la recombinación en la interfaz pvk/ETL aportaría la casi totalidad de la corriente obtenida en el caso de aplicación conjunta (Figura 4.6(c)). En todas las ocasiones, la densidad de corriente se incrementa en dos o tres órdenes de magnitud respecto al caso de referencia.

- Para valores superiores a $V_{ap} = -0.2V$, las corrientes comienzan a aumentar levemente en magnitud y cambiar de signo posteriormente; en el barrido inverso, la aplicación de R_s en una u otra interfaz no afecta al cambio de signo de J , produciéndose éste en todos los casos a $V_{ap} = 0.125$ V. En el barrido directo, sin embargo, el paso por cero de J tiene lugar a diferente valor de V_{ap} según se aplique o no recombinación en la interfaz pvk/ETL: Dicho valor es menor en su ausencia ($V_{ap} = -0.0375$ V, Figura I.4(e)) que en su presencia ($V_{ap} = -0.0175$ V, Figuras I.4(f) y 4.6(c)). Entre ambos pasos por cero, la densidad de corriente es negativa en el caso de barrido inverso, y positiva en el caso de barrido directo, siendo de menor magnitud en ambos barridos para el caso de R_s aplicada sólo en el interfaz HTL/pvk.

- A valores de V_{ap} superiores a $V_{ap} = 0.125$ V, y como consecuencia de lo anterior, las curvas RF y FR de este último caso (Figura I.4(f)) quedan desplazadas hacia abajo respecto al caso de aplicación de R_s sólo en el interfaz pvk/ETL (Figura I.4(f), que coinciden aproximadamente con las del caso conjunto de la figura 4.6(c)); sin embargo, todos los casos presentan similares valores de histéresis entre sus curvas directa e inversa. Para las curvas de las Figuras I.4(e)-(f), el valor máximo de las diferencias relativas de corriente $|(J_{RF} - J_{FR})/J_{RF}|$ es del 0.748 % y 0.786 % a $V_{ap} = 1$ V respectivamente.

Por otra parte, a diferencia de lo observado en polarización inversa, sólo los valores de J correspondientes a barridos directos son claramente superiores (en varios órdenes de magnitud) a los del caso de referencia; los correspondientes a barridos inversos son de magnitud similar a los de dicho caso. En consecuencia, a niveles altos de polarización ($V_{ap} > 0.8$ V), sólo las curvas de barrido directo de los casos con presencia de recombinación en pvk/ETL (Figuras I.4(f) y 4.6(c)) acusan una leve curvatura achacable a efectos de alta inyección.

A modo de resumen, se puede afirmar lo siguiente: (i) Para el Modelo 1, no se obtiene histéresis a bajos valores de polarización independientemente de la interfaz a que se aplique R_s ; su aplicación en una u otra interfaz no produce diferencias importantes en las respectivas curvas $J - V$ 'fast' tanto en barrido inverso como directo, siendo además en todos los casos el valor de la densidad de corriente varios órdenes de magnitud mayor que en el caso de referencia sin recombinación. (ii) Por el contrario,

para el Modelo 2, la densidad de corriente es casi igual a la del caso de referencia en caso de barrido inverso, independientemente del interfaz en que se aplique R_s ; sin embargo, para barridos directos, se produce un aumento en su magnitud con efectos observables en polarización negativa y bajos valores de polarización positiva; dicha magnitud depende de la interfaz de aplicación, siendo mucho mayor en el caso de aplicación sólo a la interfaz pvk/ETL; este resultado no puede ser entendido como un ciclo de histéresis en el sentido tradicional. (iii) Sólo utilizando el Modelo 3 se obtiene histéresis apreciable en polarización directa y cambios de signo de J a valores diferentes de $V_{ap} = 0$; la aplicación de R_s en una u otra interfaz condiciona el paso por cero de las curvas de barrido directo, pero no altera el de las curvas de barrido inverso; la magnitud de la corriente disminuye levemente en ambos barridos si se aplica R_s únicamente en la interfaz HTL/PVK. (iv) Se aprecian efectos de alta inyección a altos valores de polarización usando el Modelo 1, con diferencias levemente apreciables según la interfaz de aplicación; no son apreciables en el caso del Modelo 2 aplicado en ninguna de las interfaces; para el Modelo 3, son levemente apreciables en las curvas RF en ambos casos de aplicación.

Apéndice II

II.1. El simulador de PSCs

La presente tesis parte de una herramienta básica de simulación de células solares orgánicas creada para su utilización en una tesis anterior [140]. El desarrollo y evolución de dicha herramienta durante la tesis ha sido necesario para conseguir los resultados utilizados en las publicaciones asociadas y el capítulo final. Aunque la tesis se centra en las células solares de perovskita, el desarrollo del simulador se ha enfocado desde el principio hacia la posibilidad de su utilización en el caso general de célula solar, y por ende, de otros dispositivos tanto más sencillos como más complejos.

El programa básico original está diseñado para estructuras monocapa, deja la resolución de las ecuaciones necesarias en manos de un resolutor ya existente [141] y presenta los resultados obtenidos de manera sencilla. La filosofía básica ha sido ir construyendo alrededor del programa básico un "shell" general que facilite la presentación y almacenamiento de los resultados, y aglutine en un solo programa las diferentes versiones del programa original, creadas para resolver nuevos problemas surgidos a medida que se avanzaba en el estudio de las PSCs.

La modularidad es el pilar básico del simulador final. Se han desarrollado multitud de módulos que ejecutan las diferentes funciones requeridas por el programa principal, y que pueden en muchos casos ser también utilizados de forma autónoma. Todos ellos cuentan con módulos de presentación gráfica de resultados y almacenamiento en diferentes formatos estándar.

Conforme ha surgido la necesidad de estudiar estructuras de dos y tres capas, se han ido creando versiones concretas del programa original para cada caso, quedando posteriormente agrupadas en un único programa. El simulador final va más allá y consigue generalizar su uso al caso general de n-capas, reescribiendo las rutinas para funcionar en el caso general sin necesidad de cambios de código, siempre que sea posible. Las ecuaciones y condiciones de contorno para n-capas que se suministran al resolutor externo se han conseguido reescribir en forma iterativa general, abarcando muchos casos de interés sin tener que alterarlas. La única limitación la presenta la convergencia de las soluciones, que depende del resolutor externo [141].

Se ha desarrollado asimismo un formato propio de almacenamiento compacto en archivo único de todos los datos obtenidos en cada simulación, para poder ser transmitidos y reproducidos posteriormente sin necesidad de volver a correr el simulador. Uno de los módulos desarrollados a tal efecto se muestra como ejemplo en la Figura II.1.

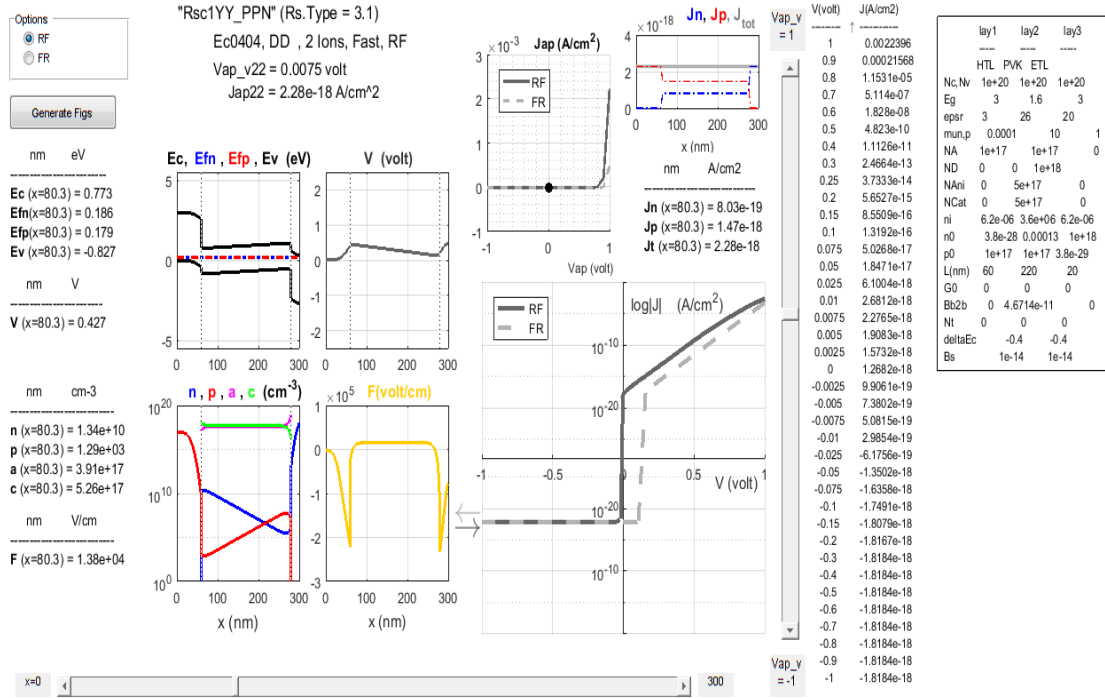


Figura II.1: Ejemplo de uso del visor desarrollado para la reproducción independiente de simulaciones completas almacenadas y creación de gráficas individuales.

II.1.1. Ejemplos de modelado de otras estructuras

Para comprobar la versatilidad del simulador, se muestran dos ejemplos de estructuras sencillas analizadas con el mismo: una resistencia de GaAs y una unión pn de Ge. En la Figura II.2, se observan los diagramas de energía y las distribuciones de electrones y huecos en una muestra unidimensional de 1000 nm de GaAs calculados a diferentes valores de tensión aplicada, se muestra también una curva corriente tensión y la conductividad de la muestra. En la Figura II.3, se observan los diagramas de energía y las distribuciones de electrones y huecos en una unión PN (unidimensional) de Germanio calculados a varias tensiones de polarización. Se incluye también una curva $J - V_{ap}$.

Ejemplo 1 (1 capa): Conductancia de GaAs

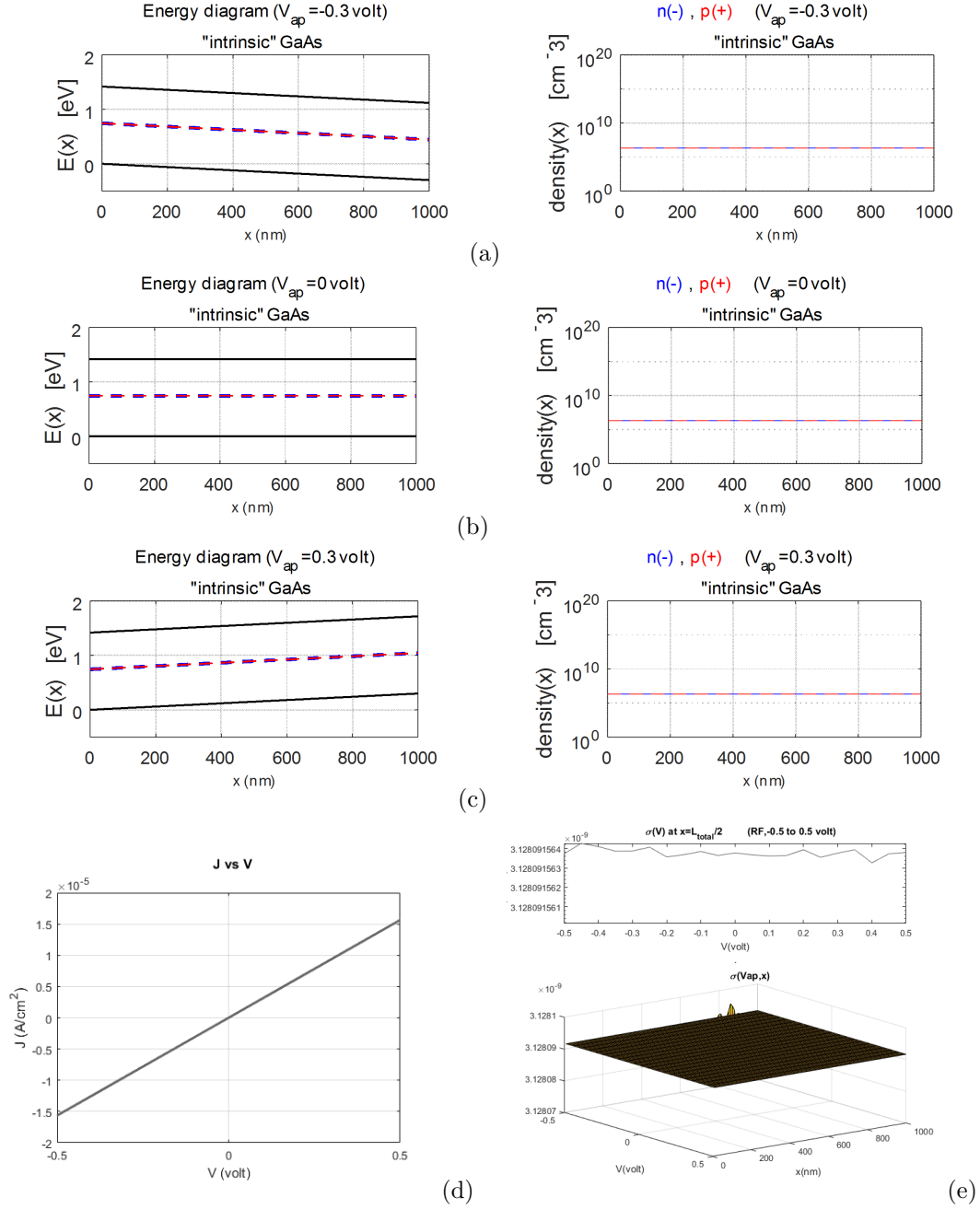


Figura II.2: Diagrama de energía y distribuciones de electrones y huecos en una muestra simulada (unidimensional) de 1000 nm de GaAs semiconductor. (a) $V_{ap} = -3$ volt, (b) $V_{ap} = 0$ volt (en equilibrio) y (c) $V_{ap} = 3$ volt. (d) Curva $J - V_{ap}$. (e) Conductividad σ en función de V_{ap} y (V_{ap}, x)

Ejemplo 2 (2 capas): Unión P-N de Germanio

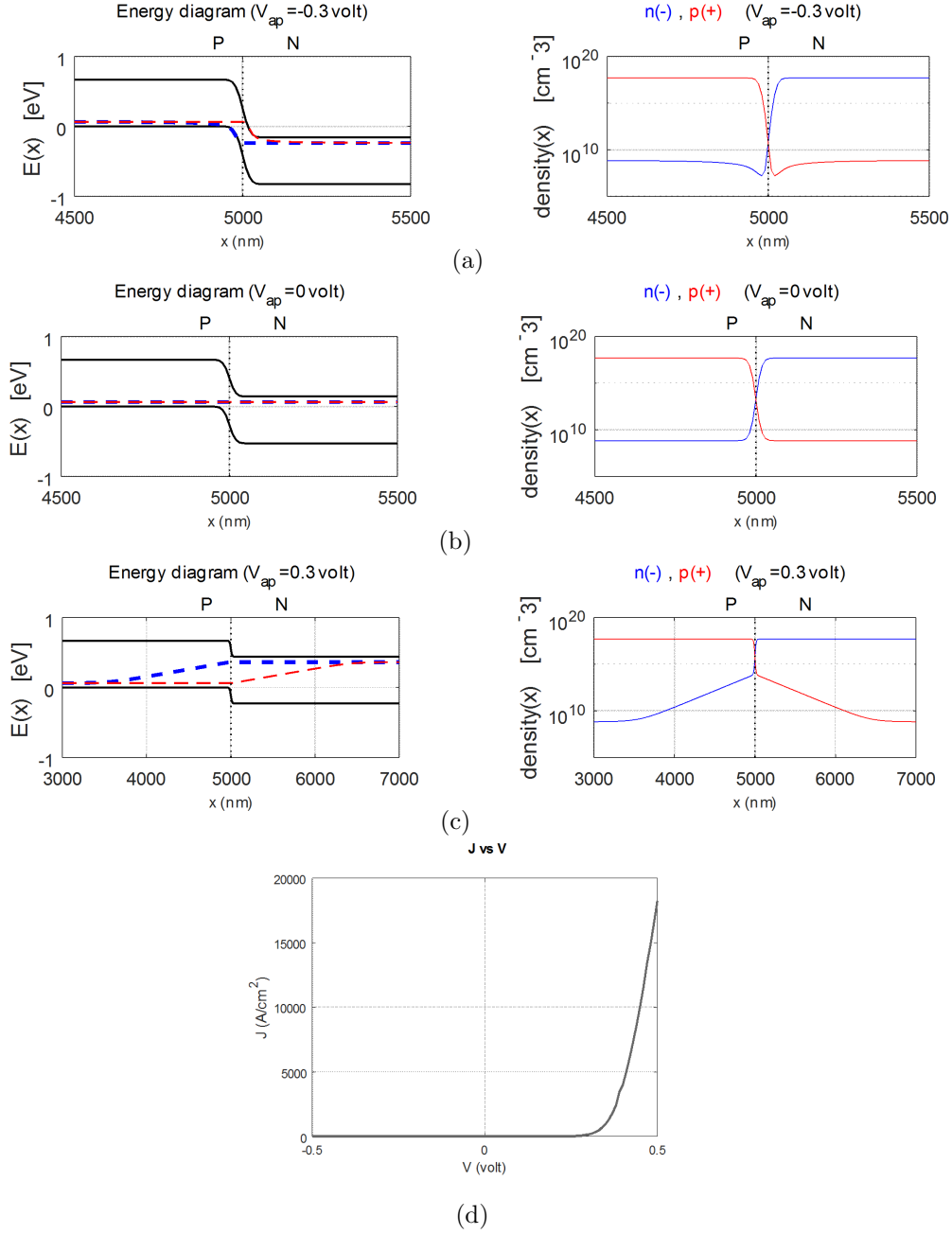


Figura II.3: Diagrama de energía y distribuciones de electrones y huecos en una unión PN (unidimensional) de Germanio simulada para (a) $V_{ap} = -3$ volt, (b) $V_{ap} = 0$ volt (equilibrio) y (c) $V_{ap} = 3$ volt. (d) Curva $J - V_{ap}$.

Apéndice III

III.1. Publicaciones.

Publications by date of delivery at the University of Granada:

Journal publications

- 1) EFFECTS OF ION DISTRIBUTIONS ON CHARGE COLLECTION IN PEROVSKITE SOLAR CELLS. P. Lopez-Varo, J. A. Jiménez-Tejada, M. García-Rosell, J. A. Anta, S. Ravishankar, A. Bou, J. Bisquert. *ACS Energy Letters*, 2, 1450-1453 **2018**.
- 2) DEVICE PHYSICS OF HYBRID PEROVSKITE SOLAR CELLS: THEORY AND EXPERIMENT. P. Lopez-Varo, J. A. Jiménez-Tejada, M. García-Rosell, S. Ravishankar, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, O. Almora. *Advanced Energy Materials*, 1702772 **2018**.
- 3) ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF SELECTIVE CONTACT HETEROJUNCTIONS ON THE PERFORMANCE OF PEROVSKITE SOLAR CELLS. M. García-Rosell, A. Bou, J. A. Jiménez-Tejada, J. Bisquert, P. Lopez-Varo. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 (25), 13920-13925 **2018**.

Conferences

- 1) EFFECT OF ANIONS AND CATIONS ON THE PERFORMANCE OF PEROVSKITE SOLAR CELLS. P. López Varo, J. A. Jiménez Tejada, M. García-Rosell, J. Bisquert. *International Conference on Perovskite Thin Film Photovoltaics, ABXPV 2017*, Valencia (Spain) **March 2017**.
- 2) EFFECT OF ION DISTRIBUTIONS IN PEROVSKITE SOLAR CELLS. P. López Varo, J. A. Jiménez Tejada, M. García-Rosell. *Research Workshop Fundamental Processes in Perovskite and Thin Film Solar Cells, EMTECH17*, Sevilla (Spain) **October 2017**.
- 3) ION MIGRATION EFFECT ON FAST SCANNING CURRENT-VOLTAGE CURVES IN PEROVSKITE SOLAR CELLS. M. García-Rosell, J. A. Jiménez Tejada, P. López Varo. *Research Workshop Fundamental Processes in Perovskite and Thin Film Solar Cells, EMTECH17*, Sevilla (Spain) **October 2017**.

- 4) EFFECT OF ION DISTRIBUTIONS IN PEROVSKITE SOLAR CELLS. P. López Varo, J. A. Jiménez Tejada, M. García-Rosell. *Stability of emerging photovoltaics from fundamental to applications, SEPV 2018*, Barcelona (Spain) **February 2018**.
- 5) INFLUENCE OF ION MIGRATION ON THE PERFORMANCE OF THE SELECTIVE CONTACT HETEROJUNCTIONS IN PEROVSKITE SOLAR CELLS. M. García-Rosell, A. Bou, J. A. Jiménez Tejada, J. Bisquert, P. López Varo. *nanoGe Fall Meeting 2018*, Torremolinos (Spain) **October 2018**.