

EFFECTOS PLASMÓNICOS SINÉRGICOS DE CAMPO CERCANO Y LEJANO PARA LA OPTIMIZACIÓN DE CELDAS SOLARES TÁNDEM DE PEROVSKITA

J. Bueno¹, S. Carretero-Palacios^{1,2}, M. Anaya^{3,4}

¹Departamento de Física de Materiales e Instituto de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain, jaimie.buenob@estudiante.uam.es

²Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICMM-CSIC, C/Sor Juana Inés de la Cruz, 3, 28049 Madrid, Spain.

³Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla, Avenida Reina Mercedes, Sevilla, 41012, España

⁴Department of Chemical Engineering & Biotechnology, University of Cambridge, Philippa Fawcett Drive, Cambridge CB3 0AS, UK

Resumen: La búsqueda de fuentes de energía limpias y renovables ha impulsado avances en la eficiencia y reducción de costes en dispositivos fotovoltaicos. En este contexto, las perovskitas de haluro han surgido como novedosos materiales candidatos para esta tarea. Este estudio se centra en las perovskitas Pb-Sn con gap estrecho, que presentan una capacidad de absorción limitada, obstando la confección de celdas solares tandem perovskita/perovskita viables. Para superar esta limitación, investigamos los efectos plasmónicos de campo cercano y lejano para mejorar la absorción de luz en estos materiales. Se examina un amplio espacio de parámetros, incluyendo la concentración en volumen y el tamaño de partículas de oro introducidas en el interior de la celda, maximizando la captación de luz. Descubrimos que, para maximizar la absorción de luz en la capa de Pb-Sn, es necesario acoplar las resonancias plasmónicas de superficie localizadas con efectos de interferencia de capa fina presentes en la capa de perovskita.

Palabras clave: energía fotovoltaica, celda solar tandem, perovskita, resonancia plasmónica, modelo óptico, simulaciones FDTD.

1. INTRODUCCIÓN.

En la última década, las perovskitas de haluro han irrumpido con fuerza en el ámbito de los dispositivos optoelectrónicos emergentes de alta eficiencia. Su extraordinaria absorción, su baja tasa de recombinación no radiativa, su elevada movilidad de portadores y su facilidad de procesamiento han dado lugar a un incremento meteórico en la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos, que ha superado el 25% en celdas solares convencionales de unión simple [1,2]. Aunque estos rendimientos los sitúan al nivel de tecnologías fotovoltaicas maduras como las basadas en silicio, están fundamentalmente limitados por sus límites termodinámicos, descritos por el modelo de Shockley-Queisser [3]. En este contexto, los dispositivos tandem, han surgido como verdaderos candidatos para alcanzar mayores eficiencias [4]. Los dispositivos tandem monolíticos basados en perovskitas ya han superado a sus homólogos de unión simple, demostrando una eficiencia de conversión de potencia (PCE) récord de 28% [5]. Sin embargo, se trata de un valor que aún está por debajo de su techo teórico.

Una configuración tandem consiste en la utilización de dos celdas solares convencionales (una encima de otra), conformadas por materiales con distinto *bandgap*, y destinadas a absorber distintos rangos espectrales. De esta manera se obtiene un mayor aprovechamiento del espectro solar incidente. En concreto, se mitigan las pérdidas por termalización inherentes al transporte de

portadores de carga en un semiconductor. Proceso por el cual un par electrón-hueco, generado tras la absorción de un fotón, pierde parte de su energía cayendo a los límites inferiores de su banda. Este efecto se ilustra en el esquema de bandas mostrado en la **Figura 1.a**, donde se muestra la termalización en las dos capas absorbentes de un dispositivo tandem, la de *gap* ancho (GA) y la de *gap* estrecho (GE). En la **Figura 1.b** se muestra la fracción de energía del espectro solar incidente que puede aprovecharse por ambos materiales en una configuración tandem tras descontar las pérdidas por termalización.

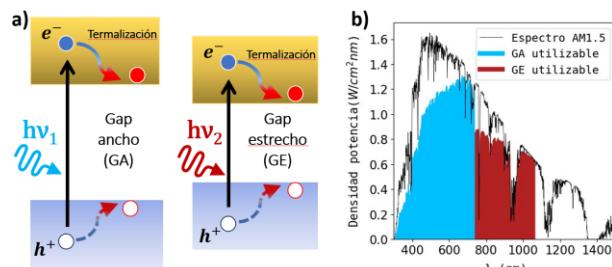


Figura 1. (a) Esquema del proceso de termalización en los semiconductores utilizados en una celda solar tandem. (b) Fracción del espectro solar incidente (AM1.5) utilizable por un tandem tras descontar las pérdidas por termalización.

Debido a la conexión en serie entre ambas subceldas en una configuración tandem, la corriente total del

dispositivo va a estar limitada por aquella subcelda que produzca menor corriente. Por ello, para optimizar un dispositivo tandem, deben casarse las corrientes producidas en ambas subceldas, lo que complica el diseño de estos sistemas. En este trabajo realizamos simulaciones ópticas para encontrar arquitecturas óptimas que mejoren el rendimiento de los dispositivos tandem de perovskita.

Las perovskitas de haluro (con fórmula general ABX_3) presentan una estructura octaédrica, en cuyas posiciones pueden alojarse distintos elementos (ver **Figura 2**). Entre las propiedades más llamativas de esta familia de materiales se encuentra el hecho de que, dependiendo de su composición, se puede obtener una amplia variedad de bandgaps [4,6]. Esto permite el desarrollo de dispositivos tandem totalmente de perovskita empleando materiales cuyos *bandgaps* maximizan tanto la captación de fotones solares como los voltajes de circuito abierto (V_{oc}). En este trabajo nos centraremos en las composiciones Pb-Sn, perovskitas GE capaces de absorber en el infrarrojo, ideales para la subcelda trasera de un dispositivo tandem. No obstante, se trata de materiales que no absorben de manera muy eficiente a longitudes de onda (λ) largas, entre 700 y 1100 nm, rango imprescindible para el buen funcionamiento de nuestro dispositivo. Además, fabricar capas gruesas de perovskita ($\sim 1 \mu\text{m}$) que mejoren la absorción de la luz no sólo presenta un reto a nivel experimental, sino que también conlleva mayores probabilidades de recombinación no radiativa, ya que el camino que tienen que recorrer los portadores de carga es más largo. Por lo tanto, el grosor de la capa de perovskita será el factor limitante para maximizar la corriente de cortocircuito (J_{sc}) de nuestra celda solar. Para solventar este problema, estudiamos el uso de nanopartículas (NPs) que soportan resonancias plasmónicas de superficie localizadas (LSPR) en los modelos ópticos presentados en este trabajo. Se trata de una técnica ampliamente estudiada para generar atrapamiento de luz, potenciando así la absorción de fotones [7,8].

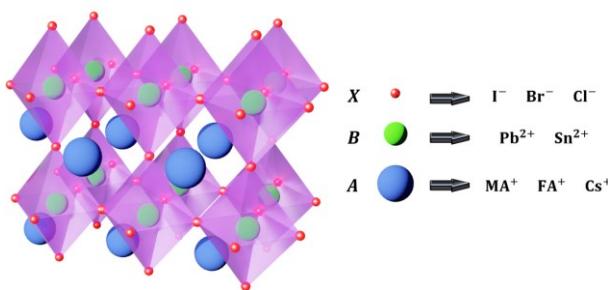


Figura 2. Estructura y composición de las perovskitas de haluro utilizadas en celdas solares.

En primer lugar, analizamos los mecanismos físicos que dan lugar a la mejora de la absorción en estos sistemas. Para ello, optimizamos la composición, el tamaño y la concentración en volumen de las NPs embebidas en una celda solar de unión simple, teniendo en cuenta el compromiso entre absorción parásita y efectiva

mediante, donde se discierne entre la contribución debida a los efectos de campo lejano y campo cercano.

Por último, estas optimizaciones se llevan a cabo para un sistema tandem completo, en el que deben calibrarse los espesores de las capas WBG y NBG para alcanzar las condiciones de corrientes coincidentes, llevando las eficiencias de estos dispositivos hacia sus límites teóricos.

2. MÉTODOS.

Para estudiar la interacción luz-materia en estos sistemas, realizamos cálculos basados en las diferencias finitas en el dominio temporal (FDTD) en los que se simula la propagación de ondas electromagnéticas a lo largo de modelos de celdas solares. En concreto, se ha utilizado el software comercial Ansys Lumerical®.

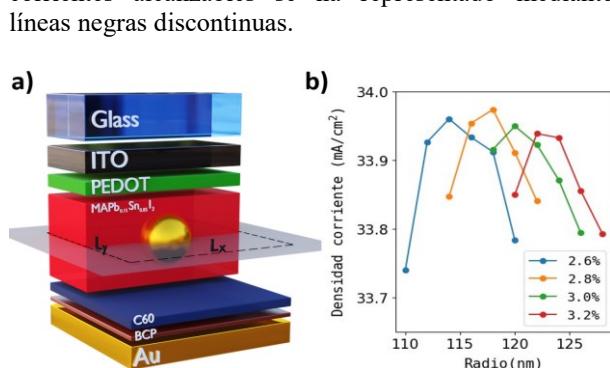
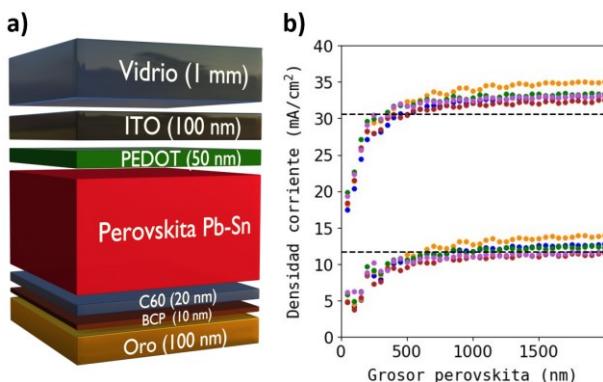
El método FDTD consiste en la discretización del sistema de estudio dividiendo el espacio en pequeños cubos llamados celdas de Yee. Estas celdas se utilizan para calcular los campos eléctricos y magnéticos, que se actualizan alternativamente en cada paso temporal. Para caracterizar cada material en el modelo se emplean los índices de refracción complejos. En las simulaciones se han utilizado condiciones de contorno periódicas (PBC) en las direcciones X e Y, y *perfect matching layers* (PML) en la dirección Z para minimizar las reflexiones.

Conociendo el campo electromagnético en cada punto del sistema discretizado, se calcula la absorción en cada capa y se diferencia entre la absorción productiva en las capas de perovskita y la absorción parasítica que tiene lugar en otros materiales. La corriente fotogenerada se calcula integrando la absorción productiva sobre el espectro solar AM1.5. Donde se asume que no existen pérdidas eléctricas y cada fotón absorbido da lugar a un portador de carga efectivo. Finalmente, la PCE se calcula como la relación entre la potencia eléctrica máxima generada y la potencia del espectro solar incidente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la mejora en el rendimiento de celdas solares tandem perovskita/perovskita mediante el uso de NPs plasmónicas esféricas de Au directamente embebidas en la capa de perovskita Pb-Sn, el material utilizado como capa absorbente de GE en la subcelda posterior. Pero, antes de explorar cómo afectan los efectos plasmónicos a estos sistemas, empezaremos por estudiar un modelo de celda solar estándar de unión simple. Consideraremos la configuración p-i-n mostrada a continuación: Vidrio/ITO/PEDOT/GE/C60/BCP/Oro (ver **Figura 3.a**), donde los grosores de las distintas capas de material de la celda se han elegido en base a sistemas experimentalmente alcanzables. Se han utilizado las constantes ópticas de diversas composiciones de perovskitas GE reportadas en la literatura, y se han realizado diversas simulaciones en las que se calculaba la corriente generada en estos dispositivos en función

del grosor de dicha capa de perovskita. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 3.b**, donde se puede ver cómo esta corriente satura a medida que utilizamos una mayor cantidad de material absorbente. Se han representado dos curvas; mientras que la de arriba se ha obtenido teniendo en cuenta todos los fotones del espectro solar incidente, para la de abajo solo se han considerado $\lambda \geq 750$ nm, rango espectral que estas perovskitas están destinadas a absorber en un dispositivo tándem. También se marca, mediante líneas discontinuas negras, el 90% de la corriente máxima (saturada) obtenida con estos modelos. Como puede apreciarse, llegar a este porcentaje requiere de un mayor grosor (~ 1000 nm) en la curva de abajo, indicativo de que estos materiales no absorben luz de manera tan eficiente en el infrarrojo, lo que motiva las siguientes secciones de este trabajo.



A continuación, se discuten los resultados obtenidos al introducir esferas de oro (Au) de tamaño submicrométrico en la capa de perovskita de un modelo de celda solar análogo al utilizado anteriormente. Se ha escogido $\text{MAPb}_{0.15}\text{Sn}_{0.85}\text{I}_3$ como perovskita GE, por ser

la que presenta un menor *bandgap* de las reportadas en la literatura [6]. Su espesor se ha fijado en $L_z=700$ nm por tratarse de un valor estándar en el campo. El esquema mostrado en la **Figura 4.a** ilustra el dominio de simulación empleado, que correspondería a una celda unitaria en una perspectiva de celda macroscópica, ya que los cálculos numéricos se trataron con PBCs a lo largo de las direcciones X e Y. Se han realizado comprobaciones numéricas para asegurar que no se producen efectos de superred en el modelo, es decir, se ha tenido cuidado de no utilizar distancias entre NPs lo suficientemente cortas como para observar acoplamiento entre sus LSPRs. El modelo asume una distribución aleatoria de NPs de Au dentro de la película de perovskita. Tal y como se esboza, las NPs se fijan en el centro de la capa absorbente (es decir, a media altura), mientras que se varían tanto el radio de la esfera (R) como la concentración en volumen (CV), donde CV es la relación entre el volumen de las esferas de Au y el de la capa de perovskita en que se introducen.

En la **Figura 4.b** se representan los J_{sc} calculados para diferentes CVs en función de R . Como puede observarse, el tamaño óptimo de la esfera que maximiza J_{sc} en el modelo de celda solar de unión simple corresponde a $R=118$ nm y la concentración en volumen a $CV=2.8\%$. Se obtiene un caso récord con una photocurrent generada de $J_{sc}=33.97$ mA/cm², respecto a una celda de referencia (sin uso de NPs) que genera $J_{sc}=32.94$ mA/cm², aumentando en casi 1% la PCE. Este gráfico se centra en los casos de mayor eficiencia. Mientras que las concentraciones más altas conducen a un mayor desplazamiento de perovskita, reduciendo así los portadores fotogenerados, las concentraciones más bajas no proporcionan una mejora suficiente del campo eléctrico. En cuanto a los tamaños óptimos, se explican como efectos plasmónicos sinérgicos de campo cercano y lejano (*scattering*) [7,8], así como su acoplamiento con las interferencias de película delgada existentes en el interior de la celda. Este acoplamiento se aprecia en la **Figura 5.a**, donde se muestran perfiles de la absorción diferencial por unidad de volumen sobre planos transversales ($y=0$), comparando la absorción que tiene lugar en la perovskita de una celda plasmónica con la de referencia. En concreto, se trata de la absorción a una longitud de onda $\lambda=766$ nm, para la cual se generan interferencias tipo Fabry-Perot que se acoplan adecuadamente con la excitación plasmónica de la NP, dando lugar a una ampliación del campo eléctrico en el interior de la perovskita. Este aumento se ve reflejado en la **Figura 5.b**, donde se muestra la comparativa entre absorbancias de la celda optimizada y la de referencia, revelando un aumento considerable principalmente a longitudes de onda largas.

Una vez se ha obtenido el tamaño y concentración óptimo de NPs en nuestro modelo de celda solar de unión simple, el siguiente paso es introducirlas en una celda tándem. Se ha utilizado un modelo como el esquematizado en la **Figura 6.a**, y se ha procedido análogamente para realizar los cálculos. Sin embargo, dado que ambas subceldas están conectadas en serie, el grosor de la capa de perovskita GA debe ser ajustado de

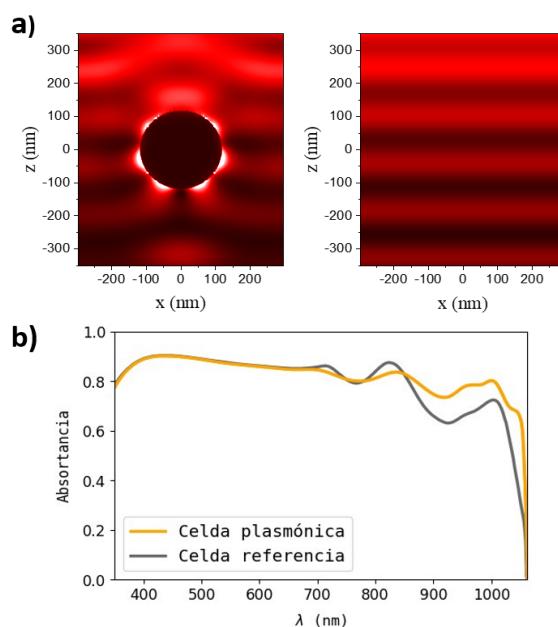


Figura 5. (a) Esquema del dominio de simulación utilizado para la optimización del tamaño y concentración de NPs esféricas de Au. (b) Cómputo de los mejores resultados obtenidos en dicho proceso de optimización.

manera que ambas produzcan la misma photocorriente, evitándose así limitaciones en la corriente total o desperdicio de material. En la **Figura 6.b** se muestra la comparativa entre las absorbancias de ambas capas GA y GE en el tandem plasmónico, respecto a un tandem de referencia. Este dispositivo genera una corriente de $J_{sc}=16.1 \text{ mA/cm}^2$, que en una arquitectura tandem con estas características, equivale a una PCE=32.9%, respecto a los 31.33% de referencia.

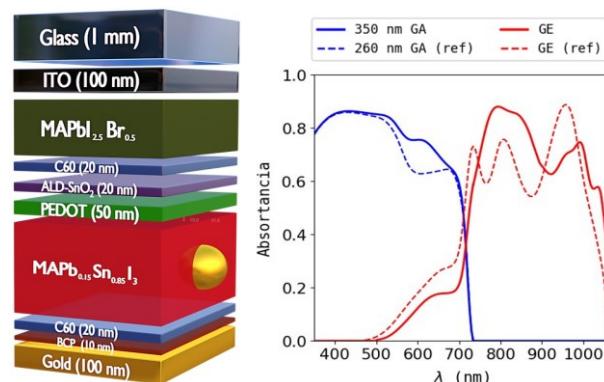


Figura 6. (a) Esquema del modelo de celda solar tandem utilizado. (b) Comparación de las absorbancias obtenidas mediante el tandem plasmónico y el de referencia. Se representa la contribución a la absorción efectiva en ambas subceldas, GA y GE.

5. CONCLUSIONES.

En este estudio, se ha demostrado que el equilibrio entre la arquitectura de la celda solar y los efectos plasmónicos de campo cercano y lejano resulta en un

aumento significativo de la corriente fotovoltaica calculada en celdas solares de perovskita de simple y doble unión que incorporan nanopartículas plasmónicas. En el caso de unión simple, se logra un notable aumento del 3.1% en la corriente, lo que conduce a una PCE de 27.32%. Cuando se aplica esta técnica en una configuración tandem, se alcanza una eficiencia del 32.9%, proporcionando una mejora respecto a su arquitectura de referencia de más de un 1.5% absoluto. Este enfoque innovador tiene un gran potencial para lograr eficiencias sin precedentes en celdas solares perovskita/perovskita, allanando el camino para la aparición de dispositivos fotovoltaicos económicos de nueva generación. Además, se reduce el grosor de las películas de perovskita, lo que no solo reduce la cantidad de material utilizado, permitiendo la manufacturación de celdas solares delgadas más versátiles y sostenibles, sino que también facilita la extracción de portadores de carga prometiendo también reducciones en las pérdidas eléctricas.

6. REFERENCIAS.

- [1] Kamdar, M. H., “Embrittlement by Liquid and Solid Metals”, Ed. The Metallurgical Society, 1984.
- [2] Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [3] Shockley, W. & Queisser, H. J., “Detailed Balance Limit of Efficiency of *p-n* Junction Solar Cells” Journal of Applied Physics, 1961.
- [4] Anaya, M., Lozano, G., Calvo, M. E. & Míguez, H., “ABX₃ Perovskites for Tandem Solar Cells” Joule, 2017.
- [5] Lin, R. et al., “All-perovskite tandem solar cells with 3D/3D bilayer perovskite heterojunction”, Nature, 2023.
- [6] Anaya, M. et al., “Optical analysis of CH₃NH₃Sn_xPb_{1-x}I₃ absorbers: a roadmap for perovskite-on-perovskite tandem solar cells”, J. Mater. Chem. A, 2016.
- [7] Bayles, A. et al., “Localized surface plasmon effects on the photophysics of perovskite thin films embedding metal nanoparticles”, J. Mater. Chem. C, 2020.
- [8] Carretero-Palacios, S., Jiménez-Solano, A. & Míguez, H., “Plasmonic Nanoparticles as Light-Harvesting Enhancers in Perovskite Solar Cells: A User’s Guide”, ACS Energy Lett., 2016.