



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA, CON ÉNFASIS
EN ANÁLISIS Y MODELACIÓN DE SISTEMAS**

TESIS

**FUNCIONALIZACIÓN DEL ÁCIDO CARMÍNICO Y SUS
PROPIEDADES ÓPTICAS COMO MATERIAL
SEMICONDUCTOR PARA UN DISPOSITIVO SOLAR
FOTOVOLTAICO**

**Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias en Ingeniería, con Énfasis en Análisis y
Modelación de Sistemas**

PRESENTA

M. C. Simón Grande Sánchez

Director

Dr. José Manuel Sausedo Solorio

Codirectora

Dra. Rosa Ángeles Vázquez García

Comité tutorial

Dr. José Manuel Sausedo Solorio

Dra. Rosa Ángeles Vázquez García

Dr. Juan Carlos Seck Tuoh Mora

Dr. Karelin Oleksandr

Pachuca de Soto, Hgo., México., octubre 2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Área Académica de Ingeniería y Arquitectura

Department of Engineering and Architecture

Número de control: ICBI-AAIyA/2754/2023

Asunto: Autorización de impresión

MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

El Comité Tutorial de Tesis del programa educativo de posgrado titulado “**Funcionalización del ácido carmínico y sus propiedades ópticas como material semiconductor para un dispositivo solar fotovoltaico**”, realizado por la sustentante **Simón Grande Sánchez** con número de cuenta **123770** perteneciente al programa de **Doctorado en Ciencias en Ingeniería, con Énfasis en Análisis y Modelación de Sistemas**; una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que la sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente


“Amor, Orden y Progreso”

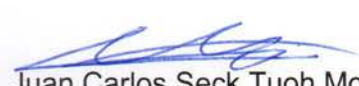
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 18 de octubre de 2023

El Comité Tutorial


Dr. José Manuel Sausedo Solorio
Director


Dra. Rosa Ángeles Vázquez García
Codirectora


Dr. Oleksandr Karelin
Miembro del comité


Dr. Juan Carlos Seck Tuoh Mora
Miembro del comité



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 4000, 4001
Fax 2109
aai_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

La lectura es una conversación con los hombres
más ilustres de los siglos pasados.

René Descartes (1596-1650).

Agradecimientos

Expreso mi agradecimiento al Dr. José Manuel Sausedo Solorio y a la Dra. Rosa Ángeles Vázquez García asesores de este trabajo, por compartir sus conocimientos, dedicarme su tiempo y por todas las enseñanzas que dejan en mi.

CONACYT gracias por el apoyo económico destinado para realizar mis estudios, también agradecer al programa Doctorado en Ciencias en Ingeniería, con Énfasis en Análisis y Modelación de Sistemas, por la formación académica a mi persona.

Dr. J. R. Villagómez Ibarra, Dr. A. Espinosa Roa, Dr. O. J. Hernández Ortiz, Dr. J. C. Seck Tuoh Mora, Dr. K. Oleksandr, agradecerles por su tiempo para la revisión de este trabajo y los aportes al mismo.

Resumen

La investigación científica en el campo de las energías limpias y renovables ha propiciado la competencia en el bajo costo de producción y en la optimización de la eficiencia de conversión energética, y a su vez ha inducido a la transición del silicio cristalino a la tecnología de película delgada y el uso de la nanotecnología en materiales orgánicos e híbridos. Hoy en día la mira está en las celdas solares ópticamente delgadas, celdas solares orgánicas, celdas solares híbridas, en materiales fotovoltaicos micro o nano estructurados.

En este trabajo de investigación el interés es el desarrollo de un nuevo material orgánico semiconductor para celdas solares principalmente de base perovskita, concretamente el mejoramiento de una molécula orgánica de ácido carmínico con propiedades de semiconductor para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos. Los materiales son colorantes orgánicos que se consideran un área de interés al ser materiales naturales que presentan buenas propiedades ópticas de absorción de la luz, estabilidad térmica y propiedades de fluorescencia. Para complementar la investigación de un material semiconductor orgánico mejorado se desarrolla una simulación electroquímica apoyado de una modelación matemática para la capa de huecos y electrones. La molécula de ácido carmínico funcionalizado como material semiconductor hasta ahora no ha sido reportado en la literatura de dispositivos fotovoltaicos base perovskita.

La molécula de ácido carmínico metilado (MCA), es un material que representa una alternativa viable para la capa de portadores de electrones o huecos en un dispositivo solar base perovskita. Se ha puesto especial interés en el estudio de las propiedades de un compuesto derivado de la molécula de ácido carmínico (CA), que fue logrado

a través de una metilación del CA obtenido de *Dactylopius coccus*. El compuesto fue caracterizado químicamente mediante espectroscopía de FTIR, el estudio de las propiedades ópticas se realizó a través de UVvis en solución y película. Para obtener los valores de los orbitales frontera de MCA (HOMO, LUMO) se obtienen los potenciales de oxidación y reducción en el inicio, esto se define como el potencial en el que inicia la inyección de huecos o electrones al orbital HOMO y LUMO.

Los resultados muestran una variación de las propiedades de absorción y emisión en comparación con CA. El cálculo del band gap teórico experimental de 3.08 eV y 3.07 eV respectivamente muestra un decremento para MCA y se encuentra dentro del rango reportado para semiconductores orgánicos. Los estudios teóricos mediante DFT indican que el material tiene un alto potencial para ser empleado en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	IV
1 Introducción	1
1.1 Objetivo de la tesis	5
1.2 Justificación	5
1.3 Estructura de la tesis	6
1.4 Antecedentes	6
1.4.1 Energía solar fotovoltaica	8
1.4.2 Celdas inorgánicas	9
1.4.3 Celdas orgánicas e híbridas	11
1.4.4 Principio de celdas solares inorgánicas y orgánicas	13
1.5 Marco teórico y estado del arte	15
1.5.1 Películas de perovskita	16
1.5.2 Teoría de semiconductores	19
1.5.3 Niveles de energía en un semiconductor	20
1.5.4 Densidad electrónica y niveles Fermi	20
1.5.5 Modelos para un dispositivo solar	22
2 Metodología experimental	24
2.1 Estudio experimental	24
2.2 Materiales	24
2.2.1 Síntesis	24

2.2.2	Diseño molecular y cálculos teóricos	25
2.2.3	Caracterización	25
3	Ecuación de transporte y el modelo deriva difusión	28
3.1	Ecuaciones de continuidad para electrones y huecos	30
3.1.1	Ecuación de Poisson	31
3.1.2	Transporte de carga	32
3.1.3	Transporte a través de heterouniones	33
3.1.4	Continuidad de la carga	34
3.1.5	Generación de portadores electrónicos	36
3.1.6	Recombinación de portadores electrónicos	36
3.1.7	Condiciones iniciales	38
3.1.8	Condiciones de frontera	39
4	Resultados y discusión	40
4.1	Estudio de teoría del funcional de densidad	41
4.2	Propiedades de caracterización óptica	45
4.3	Propiedades ópticas no lineales	47
4.4	Caracterización electroquímica	49
4.5	Curvas corriente-voltaje del modelo	51
5	Conclusiones	56
	Bibliografía	58

Lista de Figuras

1.1	Tecnologías fotovoltaicas de 1ra, 2da y 3ra generación.	2
1.2	Dispositivos optoelectrónicos.	3
1.3	Franja solar, región que recibe la mayor cantidad de energía solar del planeta.	7
1.4	Las ondas de luz que golpean la superficie del metal causan que los electrones salgan expulsados del metal.	8
1.5	Relación entre la frecuencia de la luz y la energía cinética de los electrones expulsados.	9
1.6	a) Para frecuencias mayores que ν_0 los electrones serían expulsados del metal. b) Cuando la frecuencia de la luz aumentan los electrones expulsados del metal permanecen constantes.	10
1.7	Estructura atómica general de la perovskita.	12
1.8	a) celda de bicapa, b) heterounión de volumen (BHJ), c) perovskita.	13
1.9	a) Celda solar inorgánica y b) celda solar orgánica.	15
1.10	Niveles de energía en un material semiconductor intrínseco.	21
2.1	Configuración experimental para la medición Z-scan.	26
3.1	Modelo de circuito de un dispositivo solar de perovskita.	30
3.2	Esquema de densidades de portadores, en (a) modelo de interfaz abrupto y (b) modelo de interfaz discreto.	33
3.3	Continuidad de electrones en un semiconductor.	34

3.4	Esquema de diferentes mecanismos de recombinación en un dispositivo de capa de transporte de huecos (HTL) y una capa de transporte de electrones absorbentes (ETL).	37
4.1	Síntesis del ácido carmínico metilado MCA.	40
4.2	Espectro FTIR de CA y MCA.	41
4.3	Espectro de masa de CA y MCA.	42
4.4	Orbitales moleculares de CA y MCA.	43
4.5	Absorción espectral TDDFT obtenidos por BHandHLYP/6-31G (d, p).	44
4.6	(a) CA y MCA a una concentración de 3.9×10^{-3} M, (b) absorción normalizada (línea sólida) y emisión (línea discontinua) espectros CA vs. MCA en solución, (c) CA y MCA bajo lámpara UV.	47
4.7	(d) Espectros de absorción: absortividad vs longitud de onda de CA y MCA, (e) espectros de emisino de CA y MCA a la misma concentración.	48
4.8	(f) Absorción normalizada (línea sólida) y emisión (línea discontinua) espectros CA vs. MCA en película.	48
4.9	Curvas Z-scan de transmitancia normalizada, (a) apertura abierta y (b) apertura cerrada, para muestras CA y MCA.	49
4.10	Voltamperogramas de CA y MCA vs. SCE.	50
4.11	Diagramas de nivel de energía de materiales p-i-n estructura plana utilizada en celdas solares de perovskita, colocando MCA como la capa transportadora de electrones	51
4.12	Curvas corriente-voltaje de la solución analítica, en celdas solares Spiro-OMeTAD/perovskita /TiO ₂ , para $V_0 = 0.2$ V.	52
4.13	Curvas corriente-voltaje, Spiro-OMeTAD/perovskita /MCA, $V_0 = 0.2$ V.	53
4.14	Curvas corriente-voltaje, Spiro-OMeTAD/perovskita /MCA, $V_0 = 0.4$ V.	54
4.15	Curvas corriente-voltaje, Spiro-OMeTAD/perovskita /MCA, $V_0 = 0.6$ V.	54

Lista de Tablas

1.1	Eficiencia de conversión energética de algunas celdas solares inorgánicas	11
1.2	Band gap y eficiencias de las celdas solares con diferentes absorbentes en perovskita	19
3.1	Esquema del planteamiento del problema	30
4.1	Transición electrónica de CA y MCA, obtenidos por BHandHLYP/6-31G (d, p). Las transiciones electrónicas más relevantes están en negritas.	44
4.2	Parámetros obtenidos por B3LYP/6-3 (d, p) cálculo del momento dipolar eléctrico μ_{tot} para CA y MCA.	45
4.3	Parámetros obtenidos por B3LYP/6-3 (d, p) cálculo de la polarización isotrópica α_{tot} para CA y MCA.	45
4.4	Parámetros obtenidos por B3LYP/6-3 (d, p) cálculo de la primera hyperpolarizabilidad β_{tot} para CA y MCA.	46
4.5	Propiedades ópticas de CA y MCA en solución.	47
4.6	Propiedades electroquímicas del ácido carmínico y el ácido carmínico funcionalizado.	49
4.7	Parámetros del dispositivo, capas semiconductoras y bandas de energía.	52
4.8	Parámetros del dispositivo, con capa de electrones MCA y bandas de energía.	53

Las energías limpias y renovables representan grandes retos en la investigación científica y también presenta más ventajas que desventajas frente a sus contrapartes no renovables, provenientes de recursos fósiles finitos que se agotarán gradualmente. Las energías renovables son una necesidad en el mundo actual, necesarias para disminuir la contaminación en nuestro planeta y mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero. La reducción de las reservas de combustibles fósiles nos enfrenta a un panorama con la necesidad urgente de contar con fuentes alternas de energía que sean preferentemente renovables, limpias y sobre todo económicas. En la búsqueda de estas fuentes alternas de energía, la energía solar fotovoltaica es de las más estudiadas y por ende la más explotada para generar electricidad a través del efecto fotoeléctrico.

En la actualidad en el área de fotovoltaica las investigaciones están enfocadas a la mejora de la eficiencia de conversión energética y en la búsqueda de disminuir los costos de materiales en los dispositivos solares de última generación (ver Figura 1.1), una alternativa factible es el uso de las nanotecnologías en celdas solares de estructuras orgánicas como semiconductores adaptadas a celdas solares base perovskita, con una capa de transporte de huecos y electrones obtenida de la funcionalización del ácido carmínico ($C_{22}H_{20}O_{13}$) [1–3].

En años recientes trabajos publicados siguen la línea para producir celdas solares base perovskita más delgadas con propiedades de absorción que puedan competir con las celdas de silicio que son las más rentables en el mercado. La literatura nos muestra continuar en la búsqueda de teorías, modelos y nuevos materiales semiconductores orgánicos para mejorar las propiedades de absorción y disminuir los costos de fabricación de los dispositivos [4, 52].

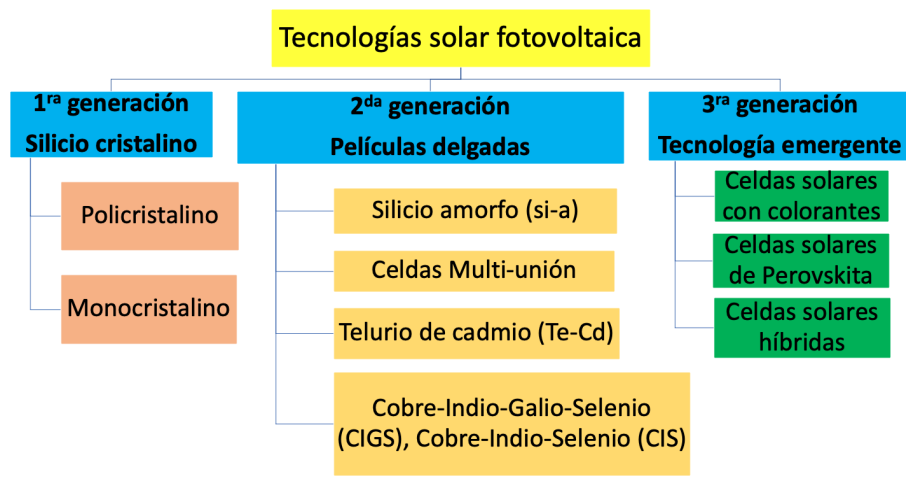


Figura 1.1: Tecnologías fotovoltaicas de 1ra, 2da y 3ra generación.

Los dispositivos fotovoltaicos base perovskita acoplados con estructuras orgánicas mejoradas es un campo de investigación muy activo, que promete alta eficiencia de conversión energética. En la última década (2010-2020) se ha conseguido pasar de un 3.8 % de eficiencia (primera celda de perovskita reportada) en el año 2009 hasta un 22.7 % de eficiencia [6, 7]. Como una mejora de la absorción usando materiales orgánicos modificados, con el fin de abaratar los costos de los materiales y que el dispositivo fotovoltaico pueda competir con otros dispositivos en el mercado, se ha considerado el acoplamiento de nano estructuras de capas de transporte de huecos modificando un dispositivo solar base perovskita, las nano estructuras son moléculas de ácido carmínico ($C_{22}H_{20}O_{13}$) mejoradas con propiedades de semiconductor.

En la parte experimental se obtiene un material orgánico con propiedades de semiconductor que permite aprovechar la región del espectro electromagnético, cuya característica principal es absorber fotones visibles de luz solar. La molécula de ácido carmínico funcionalizado es un material para usarse como nano estructuras de capas de transporte de huecos en un dispositivo solar base perovskita, los resultados experimentales se compararon con una simulación de cálculos teóricos para moléculas y también se validó con la solución del modelo matemático para el flujo de electrones. El nuevo material semiconductor se ha empleado para investigar la mejora de la absorción, cuando se evalúa el rendimiento del dispositivo solar con resultados favorables se obtiene un material más barato para el diseño de dispositivos fotovoltaicos base perovskita. La técnica de funcionalización desarrollada para obtener un material semiconductor y

una modelación de un fenómeno en un dispositivo solar fotovoltaico, son herramientas que se puedan adaptar para otros materiales semiconductores y obtener una gama de materiales orgánicos de capas de transporte de electrones y huecos [8–11].

Las propiedades electrónicas y ópticas de las moléculas de colorantes naturales son de gran interés, entre otras razones, debido a sus atractivas propiedades ópticas, junto con la versatilidad que ofrecen las estructuras químicas de los tintes para el ajuste de estas propiedades, ya sea mediante la funcionalización química o el uso de posibles interacciones intermoleculares para obtener materiales compuestos. Los materiales derivados de extractos naturales son una alternativa muy interesante para el desarrollo de materiales semiconductores que se utilizan en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos (Figura 1.2), como celdas solares, interruptores ópticos, dispositivos fotovoltaicos, láser de tinte, diodos emisores de luz; a un bajo costo de fabricación y utilizando materiales amigables con el medio ambiente [12, 13].



Figura 1.2: Dispositivos optoelectrónicos.

Por esta razón, en los últimos años, una estrategia para obtener este tipo de material es a través de la extracción y posterior funcionalización química de moléculas de tintes naturales. Uno de los colorantes naturales más interesantes es el CA, que se extrae de insectos secos de la especie *Dactylopius coccus*. El CA tiene una estructura molecular derivada de la hidroxiantraquinona con una cadena lateral de C-glicosilo, que contiene una gran cantidad de OH que permite la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de colorante con disolventes como el agua [14]. La estructura molecular

del CA le da un sistema- π conjugado que puede ser una plataforma eficiente para la deslocalización de electrones y la formación de complejos de transferencia de carga, lo anterior permite el uso del tinte como material semiconductor en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, como las celdas solares de perovskitas.

Para que un material sea un candidato de una de las capas de la arquitectura de una celda de perovskita, el material debe satisfacer ciertas características, tales como solubilidad, formación de una película homogénea, y lo que es más importante, una alta movilidad de los huecos (capa de transporte de huecos, HTL) o una alta movilidad de los electrones (capa de transporte de electrones, ETL), y niveles de energía adecuados que coincidan con la capa de perovskita. El estudio de las propiedades no lineales de los compuestos orgánicos ha adquirido relevancia debido a sus aplicaciones potenciales. Aunque existen diferentes técnicas para caracterizar propiedades no lineales en materiales, el método Z-scan es el más utilizado debido a su fácil implementación y excelentes resultados [15,16]. Esta técnica se utiliza ampliamente para caracterizar materiales inorgánicos.

Se ha propuesto el CA para el desarrollo de un nuevo material mejorado como semiconductor, aprovechando un gran número de grupos polares en su estructura para la estabilización de nanopartículas con compuestos inorgánicos; la funcionalización implicó la metilación de los grupos *OH* presentes en la estructura de la molécula del CA. Lo valioso y atractivo del CA se encuentra en su capacidad de generar diferentes complejos con diferentes iones metálicos, mostrando que las propiedades ópticas pueden ser afinadas según el ión con el que se forma el complejo [17]. Por lo tanto, el CA modificado representa una opción como semiconductor con propiedades ópticas y electrónicas. Para el caso de materiales orgánicos, los niveles de energía de interés son los de los orbitales fronterizos HOMO (orbital molecular ocupado más alto), y LUMO (orbital molecular desocupado más bajo).

La mejora de la absorción del dispositivo acoplado de una capa de transporte de huecos de una molécula orgánica se ha demostrado experimentalmente, con simulación de cálculos teóricos para moléculas funcionalizadas, así como numéricamente a través de un modelo matemático para flujo de electrones. El modelo matemático es de gran utilidad para describir el funcionamiento de un dispositivo solar base perovskita, que da información explícita de las características y propiedades de las capas de transporte de electrones y huecos dependientes de una diferencia de potencial para generar el flujo de electrones, así como ajuste de los parámetros para una mejora de la eficiencia [18–21].

1.1. Objetivo de la tesis

El objetivo de la tesis es funcionalizar químicamente el ácido carmínico, estudiar su caracterización electroquímica y sus propiedades ópticas como material semiconductor en un modelo de una capa de transporte de electrones y huecos para un dispositivo solar fotovoltaico base perovskita. El propósito es investigar si el material orgánico modificado es un material semiconductor con alto potencial para ser empleado en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

1.2. Justificación

Las energías limpias y renovables es un tema de gran interés para los científicos y de gran importancia para la sociedad en general. En las últimas décadas las investigaciones que se han realizado alrededor de las energías limpias y renovables no resuelven el problema de satisfacer las necesidades de energía en el mundo, se han encontrado más desafíos que resultados óptimos y eficientes.

La importancia en la presente investigación es desarrollar una nueva herramienta de modelación para aplicación en dispositivos optoelectrónicos, así como un material semiconductor para mejorar la eficiencia de conversión energética de celdas solares dopadas de películas orgánicas a base de ácido carmínico, particularmente dispositivos fotovoltaicos de base perovskita acoplados con estructuras orgánicas mejoradas. El estudio de este trabajo es multidisciplinario, se requieren herramientas Matemáticas, Físicas, Químicas y otras disciplinas complementarias para desarrollar la investigación.

El beneficio colateral de este trabajo de investigación es de impacto social al abaratar los costos de los materiales y que el dispositivo fotovoltaico pueda competir con otros dispositivos en el mercado. También presenta un impacto ambiental favorable, ya que las energías renovables ayudan en la mitigación del calentamiento global. Hay que decir que las energías renovables también contaminan aunque en menor proporción que sus contrapartes no renovables. De aquí la importancia de ir complementando los dispositivos solares con materiales orgánicos o híbridos.

1.3. Estructura de la tesis

La tesis está escrita en 5 capítulos, los cuales muestran el desarrollo y fundamentos de cada una de las partes para alcanzar el objetivo de este trabajo.

En el capítulo uno es una introducción al tema de tesis, describe el problema de funcionalización del ácido carmínico y sus propiedades ópticas como material semiconductor, su uso en un dispositivo solar fotovoltaico, se plantea el objetivo, justificación del trabajo, antecedentes y estado del arte.

El capítulo dos describimos la metodología utilizada en la funcionalización química de la molécula ácido carmínico, el desarrollo y simulación de cálculos teóricos de moléculas químicas con propiedades optoelectrónicas.

Para el capítulo tres se presentan las ecuaciones del modelo diferencial que describe el comportamiento del dispositivo solar. También mostramos el análisis del modelo diferencial, las ventajas que permite a los investigadores experimentales a caracterizar el ajuste de los parámetros clave y predecir el desempeño del dispositivo solar base perovskita.

Los resultados del trabajo de investigación se presentan en el capítulo cuatro, resultados y discusión obtenidos de la funcionalización, la simulación y de la modelación matemática, también las mediciones de la mejora de absorción y la eficiencia de conversión energética en el dispositivo.

En el capítulo cinco se describen las conclusiones, lo trascendente de los resultados en la funcionalización de materiales orgánicos, su importancia y como pueden usarse de manera práctica dentro del campo de celdas solares en este caso con capa activa base perovskita. Finalmente resumidos los resultados y la importancia del trabajo de investigación.

1.4. Antecedentes

En la actualidad las fuentes primarias de energía que dominan en el mundo son los hidrocarburos y corresponden al 81.2% de toda la energía primaria producida y consumida, el resto es de energías limpias y renovables. Los hidrocarburos que se forman naturalmente a partir de restos de plantas y microorganismos, enterrados durante mi-

llones de años y sujetos a distintos procesos físicos y químicos en el interior de la Tierra, son los compuestos orgánicos del petróleo. Actualmente los hidrocarburos son la principal fuente de energía en el mundo. Las energías limpias y renovables son un recurso que están complementando en la actualidad a las energías convencionales, las cuales representan un reto y un tema de interés para la ciencia [22].

Los recursos energéticos renovables, son abundantes en la Tierra. Solo por mencionar un ejemplo de su abundancia, la energía solar recibida cada 10 días sobre la Tierra equivale a todas las reservas conocidas de petróleo, carbón y gas, Figura 1.3 muestra la distribución de energía solar incidente en la Tierra dada en términos de la insolación diaria promedio anual medida en kilowatt-hora por m^2 (kWh/m^2) por año. Los paralelos $40^{\circ}N$ y $35^{\circ}S$ definen la llamada “Franja solar o Cinturón solar” que tiene la peculiaridad de albergar al 70 % de la población mundial y recibir la mayor cantidad de energía solar del planeta. México queda dentro de esta franja y su potencial de aprovechamiento de energía solar puede ser uno de los más altos del mundo [23]. Alrededor de tres cuartas partes del territorio nacional son zonas con una insolación media del orden de los $5(kWh/m^2)$ al día.

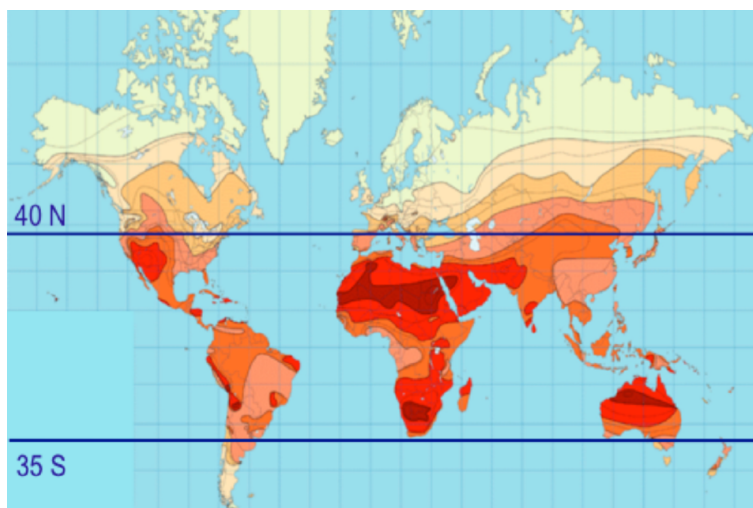


Figura 1.3: Franja solar, región que recibe la mayor cantidad de energía solar del planeta.

1.4.1. Energía solar fotovoltaica

La energía solar fotovoltaica es en la actualidad la que tiene más crecimiento a nivel mundial en comparación con sus contrapartes renovables. Esta tecnología tiene como base a las celdas solares. Como se ha documentado en la teoría y experimentalmente, la forma más común de las celdas solares se basa en el efecto fotovoltaico, en el cual la luz que incide sobre un dispositivo semiconductor de dos capas produce una diferencia de potencial entre las capas. Este voltaje es capaz de conducir una corriente a través de un circuito externo [24].

Efecto fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico fue observado por primera vez por el físico alemán Heinrich Hertz en 1887. Hertz notó que cuando ciertas frecuencias de luz alumbraban un metal, a veces el metal podía mostrar una chispa. Tiempo después, J.J. Thomson identificó estas chispas como electrones excitados saliendo de la superficie del metal, Figura 1.4.

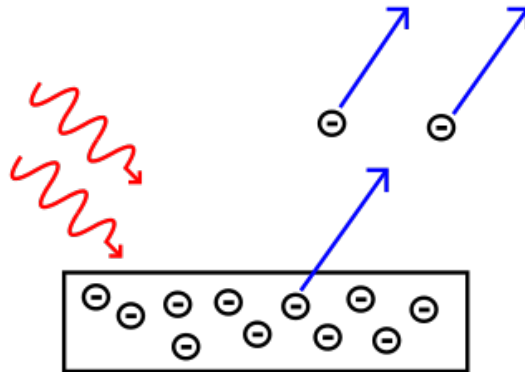


Figura 1.4: Las ondas de luz que golpean la superficie del metal causan que los electrones salgan expulsados del metal.

Finalmente en 1905 el modelo fue desarrollado y presentado en forma teórica por Albert Einstein, quien propuso que la luz a veces se comporta como partículas de energía electromagnética que ahora llamamos fotones. La energía de un fotón se podría calcular usando la ecuación de Planck:

$$E_{\text{fotón}} = h\nu \quad (1.1)$$

donde $E_{\text{fotón}}$ es la energía del fotón en joules (J), h es la constante de Planck ($6.626 \times 10^{-34} Js$), y ν es la frecuencia de la Luz en Hz . De acuerdo con la ecuación de Planck,

la energía de un fotón es proporcional a la frecuencia de la luz ν .

Podemos pensar en la luz incidente como una cantidad de fotones con una energía determinada por la frecuencia de la luz. Cuando un fotón golpea la superficie del metal, la energía del fotón es absorbida por un electrón en el metal, Figura 1.5.

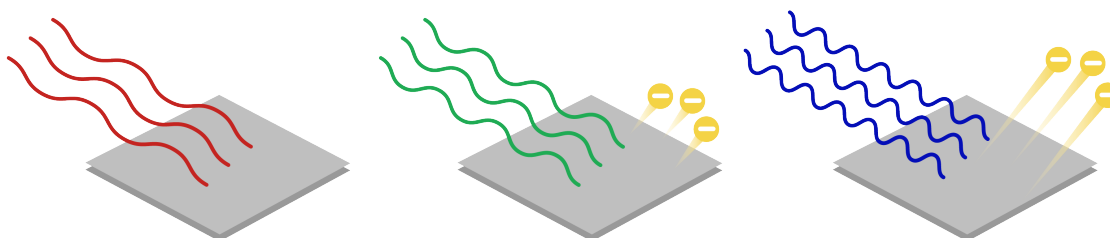


Figura 1.5: Relación entre la frecuencia de la luz y la energía cinética de los electrones expulsados.

Los científicos observaron que si la luz incidente tenía una frecuencia menor que una frecuencia mínima ν_0 , entonces no se expulsaban electrones sin importar la amplitud de la luz. Esta frecuencia mínima también se llama frecuencia umbral, y el valor de ν_0 depende del metal. Para frecuencias mayores que ν_0 los electrones serían expulsados del metal. Además, la energía cinética de los fotoelectrones era proporcional a la frecuencia de la luz. La relación entre la energía cinética del fotoelectrón y la frecuencia de la luz se muestra en la gráfica (a). Y la relación entre la corriente de electrones y la frecuencia de la luz se ilustra en la gráfica (b). Figura 1.6.

1.4.2. Celdas inorgánicas

Los semiconductores orgánicos son una alternativa menos costosa a los semiconductores inorgánicos, utilizan procesos de bajo costo en la fabricación de módulos fotovoltaicos. En el siglo XIX aparecieron los primeros indicios de la teoría fotovoltaica (Becquerel, 1839), pero una celda de silicio de unión *pn* del 6% de eficiencia fue fabricada hasta 1954 en los laboratorios Bell (USA). Hasta 1980 la Industria empezó a madurar la tecnología de celdas de unión *pn* de silicio. La investigación después 1980 se centró en hacer un producto fotovoltaico más y más eficiente, que produjese más potencia. El aumento de eficiencia de celdas y módulos fotovoltaicos favorecía que los costes cada vez eran más bajos. Las eficiencias típicas de los módulos solares fotovoltaicos más comerciales están en el rango de 15% - 20%.

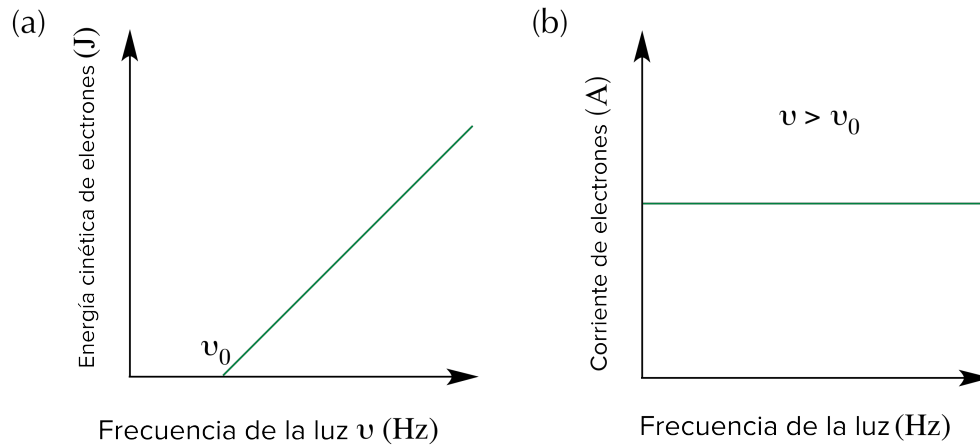


Figura 1.6: a) Para frecuencias mayores que ν_0 los electrones serían expulsados del metal. b) Cuando la frecuencia de la luz aumentan los electrones expulsados del metal permanecen constantes.

La energía que se obtiene directamente a través del Sol, la llamada energía solar, la cual se puede convertir en electricidad. Esta energía solar se convierte en electricidad directamente utilizando dispositivos fotovoltaicos basados en materiales semiconductores como el silicio y la llamamos energía fotovoltaica. El término fotovoltaico consiste en la palabra griega $\phi\omega\zeta$ (phos) que significa luz, y volt, que se refiere a la electricidad y es una reverencia al físico italiano Alessandro Volta (1745-1827) que inventó la batería [25].

El material semiconductor más utilizado en la fabricación de celdas solares es el silicio (*Si*) cristalino (mono y policristalino) y amorfo. Las celdas con *Si* cristalino son las más desarrolladas y producidas de todas las tecnologías, la principal ventaja que presentan es su estabilidad temporal mayor a 30 años. Las celdas de *Si* amorfo resultan ser menos costosas que las de cristalino dado que su proceso de fabricación requiere de temperaturas más bajas, además su coeficiente de absorción es más elevado permitiendo la utilización de capas mucho más delgadas sin embargo estas son menos eficientes que las primeras [26, 27].

Las celdas solares de silicio cristalino y policristalino (celdas solares de primera generación) y las celdas de capa fina de silicio amorfo, arseniuro de galio, etc. (celdas solares de segunda generación) han tenido una limitación ligada a los altos costes de fabricación del material fotovoltaico, que impiden su introducción completa en el mercado y en la sociedad. Como consecuencia de ello, las últimas décadas se han caracterizado por la búsqueda y el estudio de otras alternativas con menor coste potencial y mayor

<i>Si</i> monocristalino	18 %
<i>Si</i> policristalino	16 % – 20 %
<i>Si</i> amorfo	10 %
<i>GaAs</i>	28.8 %

Tabla 1.1: Eficiencia de conversión energética de algunas celdas solares inorgánicas

versatilidad en el mercado como las celdas híbridas sensibilizadas de colorante y las celdas de perovskita (PSC) y las celdas orgánicas e híbridas (celdas solares de tercera generación).

1.4.3. Celdas orgánicas e híbridas

En celdas de tercera generación como la perovskita, se han observado propiedades optoelectrónicas muy relevantes para su utilización en dispositivos solares, así también como su alta capacidad para la absorción de luz y sus favorables propiedades electrónicas (baja energía excitónica y largas longitudes de difusión). Es de destacar que en tan solo unos 10 años se ha conseguido pasar de un 3.8 % de eficiencia a 22.7 % de eficiencia en 2018, igualando de este modo a otras tecnologías fotovoltaicas (GaAs, CdTe) [28].

Las celdas de perovskita presentan una gran desventaja que limita su desarrollo industrial y su comercialización, esto es, la inestabilidad en condiciones de operación y bajo condiciones ambientales (humedad, temperatura, etc.). Tales efectos vienen determinados por las características intrínsecas de la perovskita, como su composición.

Las celdas solares de perovskita más estudiadas son las ($CH_3NH_3PbI_3$), están formadas por metilamonio como catión orgánico monovalente, Pb^{2+} como catión metálico e I^- como anión haluro. También se han estudiado perovskitas orgánicas e inorgánicas basadas en otros cationes y/o haluros con el objetivo de estabilizar la estructura de la perovskita e intentar solventar así este problema. Sin embargo, la modificación de la composición química de la perovskita ayudan a determinar la estabilidad, sus propiedades optoelectrónicas y el rendimiento fotovoltaico.

Los materiales tipo perovskita utilizados para fabricar celdas solares fotovoltaicas se caracterizan por tener una fórmula química genérica ABX_3 , donde A es un catión vo-

luminoso orgánico o inorgánico como el metilamonio o el cesio, B es un catión metálico como el plomo y X un anión haluro como el bromo o el yodo. En la Figura 1.7 se muestra la estructura cristalina de este material. La simetría de esta estructura sugiere que los principales sistemas cristalográficos en los que las perovskitas se pueden encontrar son el cúbico, el tetragonal o el ortorrómbico. Las transiciones entre estas estructuras dependen de la temperatura, los materiales presentan un band gap que les permite absorber de forma eficiente la luz en la zona del visible. Este hecho y las propiedades optoelectrónicas las hacen ideales para su utilización como materiales fotovoltaicos.

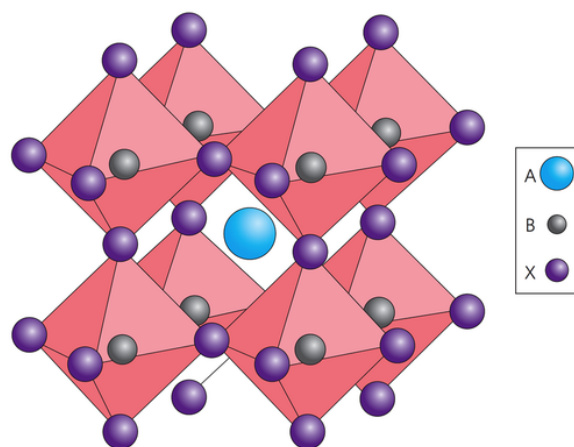


Figura 1.7: Estructura atómica general de la perovskita.

En los últimos años se ha desarrollado investigación de celdas solares basadas en semiconductores orgánicos que logren brindar eficiencias comparables con las celdas inorgánicas. Los materiales semiconductores orgánicos tienen una estructura química basada en carbono y presentan propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas que en algunos casos son superiores o al menos comparables con los semiconductores inorgánicos. Una ventaja principal es que mediante el diseño e ingeniería en la síntesis química, las propiedades ópticas y electrónicas de los compuestos orgánicos se pueden modificar fácilmente.

Las celdas solares de bicapa, heterounión de bulto (BHJ) y de perovskita, son las arquitecturas más usadas en la fabricación de celdas solares de última generación. En todas el material activo está ubicado entre dos electrodos uno transparente por donde entra la luz y otro opaco, Figura 1.8.

Una de las primeras celdas solares de doble capa fue documentada por Tang en 1986.

Las celdas solares de heterounión de bulto (BHJ) fueron desarrolladas desde 1990, su estructura es una mezcla de volumen donador-aceptor depositada entre dos electrodos que favorece el contacto entre estos dos materiales favoreciendo la formación de excitones y fotogeneración de carga, ver Figura 1.8 b). Las celdas solares de perovskita híbridas recientemente llaman la atención debido a su alta eficiencia de conversión energética, la arquitectura más empleada se muestra en la Figura 1.8 c).

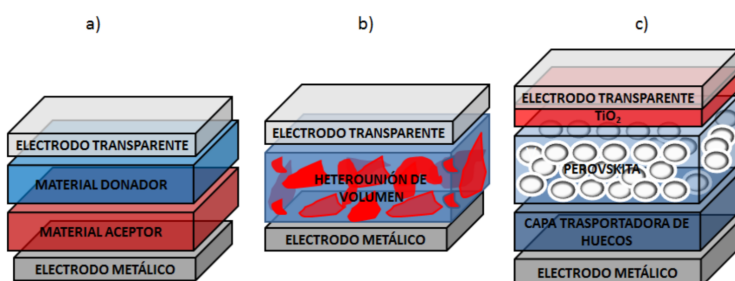


Figura 1.8: a) celda de bicapa, b) heterounión de volumen (BHJ), c) perovskita.

La optimización de la eficiencia de los recursos energéticos renovables y el tiempo de vida de los dispositivos generadores de energía eléctrica, es un campo investigación relativamente reciente [1]. En los últimos años los investigadores se han inclinado por el estudio de las propiedades ópticas de los materiales, sobre todo los materiales de tipo orgánicos. Las celdas solares ópticamente delgadas con las mismas propiedades de absorción de las ya existentes, se pueden lograr a través del estudio a nivel atómico de nano-capas o nano-estructuración en su estructuración [1].

Actualmente, se presta una atención importante al descubrimiento de dispositivos sustentables de energía, flexibles tanto para la recolección y almacenamiento de energía. Incluso si se han desarrollado diferentes tipos de tecnologías para este propósito, varios problemas técnicos siguen sin resolverse, como la fabricación de dispositivos que muestran una alta densidad de energía y una alta eficiencia de conversión energética.

1.4.4. Principio de celdas solares inorgánicas y orgánicas

Para analizar el principio de funcionamiento de la celda solar inorgánica-orgánica, debemos entender su estructura. La estructura de una celda solar inorgánicas está constituida por materiales tipo n-p, el material tipo n contiene un electrón por cada átomo de impureza que quedará libre el cual será el portador de electricidad y el

material tipo p tienen un hueco esperando a que llegue un electrón para formar la conducción. El funcionamiento de una celda solar inorgánica puede ejemplificarse como en la Figura 1.9 a), de la forma siguiente:

1. Absorción de fotones por la celda solar;
2. Generación de electrones y huecos libres, en este paso se da la termalización de ellos en las banda de conducción y de valencia respectivamente;
3. Los electrones y huecos libres son llevados a la unión p-n para ser colectados por los electrodos que se encuentran en los materiales n y p.

Las celdas solares orgánicas, se basan generalmente en una mezcla de heterounión (BHJ) que es una mezcla (de volumen) de donador y aceptor que es depositada entre los dos electrodos favoreciendo en gran medida el contacto entre estos dos materiales, y con ello la formación de los excitones y fotogeneración de carga que se obtiene al mezclar en un disolvente orgánico (un polímero semiconductor orgánico rico en electrones). Esta mezcla de donador-aceptador de electrones ya colocada en la celda solar es fotoactiva, al recibir la radiación solar genera un estado excitado conocido como excitón, el cual está formado por un par hueco-electrón. Éste en presencia del campo eléctrico generado por los electrodos se separa en el electrón y el hueco, generando así una corriente eléctrica.

De manera general el funcionamiento de una celda solar orgánica puede ejemplificarse en la forma siguiente, ver Figura 1.9 b):

1. Exposición a la luz solar;
2. Absorción de la luz, excitación del electrón desde el orbital molecular de más alta energía ocupado (HOMO) hacia el orbital molecular de más baja energía no ocupado (LUMO), generándose así el excitón;
3. Difusión del excitón, ideal por la heterounión (unión entre dos semiconductores, cuya banda es diferente);
4. Disociación del excitón;
5. Separación de carga y extracción a sus respectivos electrodos

La energía de enlace del excitón en cada tipo de celda es diferente, la posibilidad de generar portadores de carga libres es mayor en un semiconductor inorgánico ya

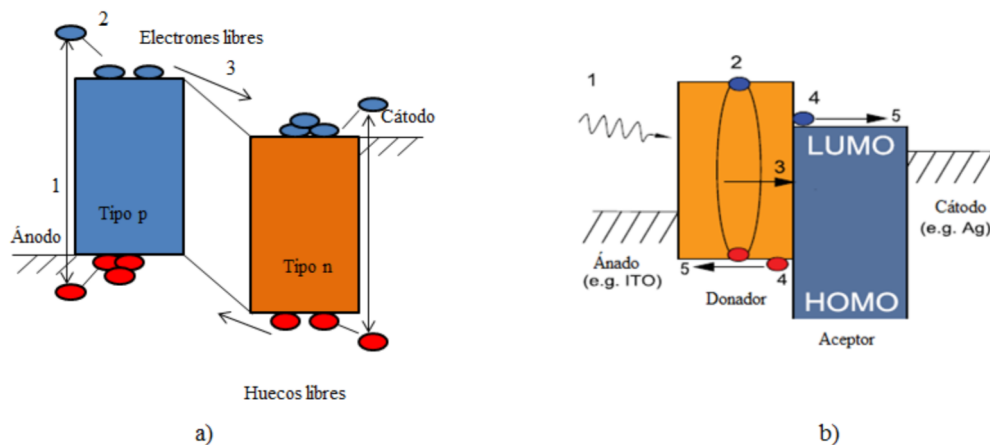


Figura 1.9: a) Celda solar inorgánica y b) celda solar orgánica.

que el excitón se disocia fácilmente mediante la absorción de energía; mientras que en los orgánicos se necesita una energía mayor para que se produzca la disociación del excitón. Por tanto, en celdas solares inorgánicas las cargas libres son creadas casi inmediatamente bajo la absorción de la luz. No ocurre lo mismo en las orgánicas, éstas necesitan un mecanismo adicional para conseguir la disociación del excitón [50].

1.5. Marco teórico y estado del arte

Las celdas solares de perovskita (PSC) son una de las tecnologías fotovoltaicas más prometedoras que están experimentando un rápido desarrollo. La eficiencia del PSC ha alcanzado el 22.7% en la última década (2010-2022), lo que está cerca de la eficiencia récord de las celdas solares de silicio. Sin embargo, la estabilidad y la escalabilidad son los principales problemas que todavía dificultan la comercialización de la tecnología de perovskita [3, 4, 23].

El material perovskita presentan longitudes de difusión altas para huecos y electrones. Esta característica combinada con una buena absorción de luz lleva a valores de alta densidad de corriente de cortocircuito. La celda solar de perovskita se puede elaborar con un proceso simple y a baja temperatura, que permite reducir el costo de los dispositivos en comparación con las tecnologías de película delgada de silicio. Las arquitecturas de celdas solares de perovskita evolucionaron de tipo mesoporoso a uniones planares. Esta arquitectura posterior se considera la más interesante ya que es simple y ofrece bajo costo para la producción en masa [6, 52].

1.5.1. Películas de perovskita

La fabricación de materiales absorbentes de perovskita no requiere equipo pesado y puede realizarse a temperaturas relativamente más bajas que el silicio. Esto, además de la alta eficiencia, puede conducir a una reducción significativa del costo de esta tecnología. La técnica de recubrimiento por centrifugación es el método más utilizado porque es simple, rápido y de bajo costo. La deposición de la película delgada de perovskita puede realizarse en pocos segundos, goteando una docena de μl de la solución de precursores en un sustrato fijado en el spin-coater. El proceso de solución es simple, controlable para obtener capas de perovskita de alta calidad y tener como resultado dispositivos fotovoltaicos de alto rendimiento [18].

Para mejorar la calidad de las películas de perovskita, se han propuesto varias soluciones. Una de ellas es el desarrollo de un enfoque químico sencillo para mejorar la calidad de las películas de perovskita añadiendo una cantidad apropiada de ácido acético. La introducción de iones de acetato permite obtener una película de perovskita homogénea y continua, sin agujeros y compuesta de granos con un alto grado de cristalinidad. Además, las celdas solares basadas en estas películas han mostrado una eficiencia de hasta el 14.17% [8, 9, 19].

Es importante resaltar que el plomo (Pb) es un componente esencial en la mayoría de los absorbentes híbridos de perovskita, que es perjudicial para la salud y el medio ambiente. Se requiere una gestión adecuada de este problema antes de que se pueda utilizar ampliamente el PCS. Afortunadamente, la cantidad de plomo utilizado en la celda solar de perovskita es muy pequeña en comparación con las baterías de plomo ácido ampliamente utilizados. El Pb puede ser sustituido parcial o totalmente por elementos menos tóxicos como el Sn, Ge [10, 11].

Celda solar de perovskita

Las perovskitas se integraron por primera vez en las celdas solares sensibilizadas al colorante(DSCS) para sustituir a los colorantes convencionales, lo que da lugar a la celda solar sensibilizada de la perovskita(PSSC). Demostraron una mayor capacidad para convertir fotones en electricidad en comparación con el tinte rutenio N719 usado en DSCS. Sin embargo, la estabilidad de este tipo de celda se vio afectada por el

uso de electrolitos líquidos. Además, la naturaleza corrosiva puede causar daños en el dispositivo, pueden producirse fugas y evaporación de disolventes, lo que dificulta el progreso de esta tecnología [51].

Con el fin de reducir las pérdidas en las DSCS, se desarrolló la celda mesosuperestructurada (MSSC), en la que se recubre una capa extremadamente fina del absorbente de perovskita sobre la superficie interna de las películas mesoporosas TiO_2 o Al_2O_3 . En esta estructura, la distancia del portador de carga se reduce, mejorando así la recolección de cargas. Además, se logró una tensión de circuito abierto de 1.1 eV para un perovskita con una separación de banda de 1.55 eV.

Posteriormente, se propuso la estructura mesoporosa, en la que el perovskita cubre la superficie de las TiO_2 nanopartículas llenando los poros de la película mesoporosa. En esta estructura, se incrementa el área de contacto entre el Perovskita y el ETL, lo que facilita la recolección de electrones. Las celdas solares de perovskita mesoscópica presentan una menor densidad de trampas y menos histéresis en comparación con la arquitectura plana. Este tipo de celda solar presenta mejor estabilidad y rendimiento que las celdas solares planares. Sin embargo, el óxido mesoporoso y la capa de bloqueo requieren un paso de sinterización por encima de 500°C , lo que puede aumentar el costo de fabricación [52, 53].

Finalmente, en la arquitectura de heterounión plana, la capa de perovskita se sitúa entre las capas tipo n y tipo p. A diferencia de la estructura mesoporosa, esta estructura no requiere ningún mesoporoso TiO_2 mientras que el dispositivo puede alcanzar eficiencias similares a las de la estructura mesoporosa con menor temperatura de procesamiento. Sin embargo, esta estructura exhibe el fenómeno de la histéresis, que puede ser afortunadamente reducido por el tratamiento de los defectos superficiales de las películas delgadas de perovskita. Además, esta arquitectura posterior es simple y ofrece bajo costo para la producción en masa [7, 20].

La celda solar plana de perovskita está compuesta de sustrato de vidrio cubierto con un óxido conductor transparente (TCO), una capa de transporte de electrones hecha de semiconductor tipo n, la película híbrida de absorción de perovskita, una capa de transporte de agujero que consiste en un semiconductor tipo p y finalmente un contacto superior metálico. Las celdas solares de perovskita planar pueden tener dos configuraciones p-i-n o n-i-p. Sin embargo, las celdas más eficientes son aquellas con una configuración p-i-n. También se desarrollaron estructuras sin capas de electrón ni

de orificio de transporte, ya que los materiales de perovskita son bipolares, permiten la conducción de electrones y huecos [21].

Materiales de celdas solares de perovskita

El material absorbente de perovskita, la capa principal de las PSC, es fotoactivo en la región visible del espectro solar. La combinación entre los diferentes elementos A, B y X que constituyen el perovskita lleva a varias propiedades del dispositivo. Las perovskitas a base de estaño son muy inestables, debido a la inestabilidad de los Sn^{2+} iones que se oxidan fácilmente a Sn^{4+} . Además, las perovskitas que contienen estaño como $MASnX_3$ tienen separaciones de banda óptica entre 1.2 y 1.4 eV y dan como resultado una eficiencia celular no superior al 6%, que es inferior a las de las celdas basadas en $MAPbX_3$. Las brechas de banda de estas últimas perovskitas están entre 1.6 y 1.8 eV y pueden dar lugar a eficiencias de hasta el 19.7%. Esto hace que las perovskitas basadas en plomo sean más adecuadas para las celdas solares [54, 55].

El yoduro híbrido de plomo de metilamonio perovskita tiene una separación de banda óptica entre 1.51 y 1.55 eV. Cuando el catión de metilamonio (MA) se sustituye por el formamidinio (FA), la separación de la banda óptica disminuye a valores entre 1.43 y 1.48 eV y la mejor eficiencia celular alcanzada en esta clase de perovskitas es del 20.2%. Sin embargo, las perovskitas que contienen cesio (cs) como catión y bromo (Br) como haluro ($CsPbBr_3$), tienen una amplia brecha de banda de 2.25 eV, y conducen a una eficiencia del 5.95%. Esta es la razón por la que esta combinación de elementos no es ideal para las celdas fotovoltaicas. Por otra parte, el yoduro de plomo de cesio perovskita ($CsPbI_3$), tiene una separación de banda de 1.73 eV y propiedades adecuadas para celdas fotovoltaicas [56, 57].

Existe una estrecha relación entre las actuaciones de las celdas solares de perovskita y los materiales absorbentes. Las eficiencias de las PSC usando los absorbentes se resumen en Cuadro 1.2.

A pesar de su alta eficiencia, la cuestión de la estabilidad de las celdas solares es el principal obstáculo para la comercialización de esta tecnología. La humedad, la luz UV y la temperatura son los principales factores que influyen en la degradación de los perovskitas de haluro organometal. La degradación térmica de las capas de perovskita depende de su composición. Una degradación de la perovskita puede ocurrir a 100 °C [58].

Perovskite	Gap	Efficiency
MAS_nX_3	1.2 - 1.4 eV	6 %
$MAPbX_3$	1.6 - 1.8 eV	19.7 %
$MAPbI_3$	1.51 - 1.55 eV	19.7 %
$FAPbI_3$	1.43 - 1.48 eV	20.2 %
$MAPbIxBr_{3-x}$	1.48 - 2.23 eV	14.9 %
$MAPbIxCl_{3-x}$	-	12.7 %
$CsPbI_3$	1.73 eV	-
$CsPbBr_3$	2.25 eV	5.95 %
$Cs_x(MA)_{1-x}PbI_3$	-	7.68 %
$Cs_x(FA)_{1-x}PbI_3$	-	16.5 %
$(MA)_x(FA)_{1-x}PbI_3$	-	14.9 %
$MA_{0.17}FA_{0.83}Pb(l_{0.83}Br_{0.17})_3$	-	20.2 %
$Cs_x(MA_{0.17}FA_{0.83})_{100-x}$	-	-
$Pb(l_{0.83}Br_{0.17})_3$	-	21.1 %

Tabla 1.2: Band gap y eficiencias de las celdas solares con diferentes absorbentes en perovskita

1.5.2. Teoría de semiconductores

Las propiedades y la capacidad de un material para conducir electricidad depende de la disponibilidad del número de portadores de cargas libres dentro del material molecular en estudio el cual está determinado por el número de electrones de valencia y el tipo de enlace entre los átomos. Es posible explicar la conductividad eléctrica y térmica de los materiales a través de la teoría de las bandas, en donde es necesario conocer la posición del nivel de energía de Fermi, es decir el máximo de los niveles de energía de electrones disponibles a bajas temperaturas; así como la densidad electrónica.

Existen dos bandas de energía, la de valencia y la de conducción, en la banda de conducción los electrones libres se hayan desligados de sus átomos y pueden moverse fácilmente mientras que la de valencia está ocupada por los electrones de valencia de los átomos, esto es, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. La diferencia energética entre esas dos bandas se conoce como band gap de energía E_g y define que un material sea conductor, aislante o semiconductor.

1.5.3. Niveles de energía en un semiconductor

En un material semiconductor intrínseco idealizado Figura 1.10, la afinidad de electrones Φ_{EA} es la energía requerida para agregar un electrón a la banda de conducción (CB) desde el nivel de vacío E_{vac} y Φ_{IP} es la energía requerida para remover un electrón de la banda de valencia (VB) desde el nivel de vacío E_{vac} .

El band gap electrónico E_g del material se define como:

$$E_g = \Phi_{IP} - \Phi_{EA} \quad (1.2)$$

La energía del vacío E_{vac} es la energía en la cual un electrón está libre de todas las fuerzas de un medio como un material, de un potencial atómico, de un potencial externo, etc. Los cambios espaciales en el potencial electrostático V se reflejan en E_{vac} , la energía del vacío en un punto (x, t) se define como,

$$E_{vac} = -qV(x, t) \quad (1.3)$$

donde q es la carga elemental.

Las energías de la banda de conducción E_{CB} y banda de valencia E_{VB} se definen como la diferencia entre la energía de vacío y Φ_{EA} , Φ_{IP} respectivamente.

$$E_{CB}(x, t) = E_{vac}(x, t) - \Phi_{EA}(x) \quad (1.4)$$

$$E_{VB}(x, t) = E_{vac}(x, t) - \Phi_{IP}(x) \quad (1.5)$$

1.5.4. Densidad electrónica y niveles Fermi

En un sistema en equilibrio junto con las ecuaciones de continuidad, establecen que el intercambio neto de masa y energía dentro y fuera es cero. En estas condiciones, la probabilidad media f , de que un electrón ocupe un estado particular de energía E , en equilibrio en un semiconductor a temperatura T viene dada por la función de distribución de Fermi-Dirac (F-D):

$$f(E, E_{F0}, T) = \left(e^{\frac{E-E_{F0}}{k_B T}} + 1 \right)^{-1} \quad (1.6)$$

donde

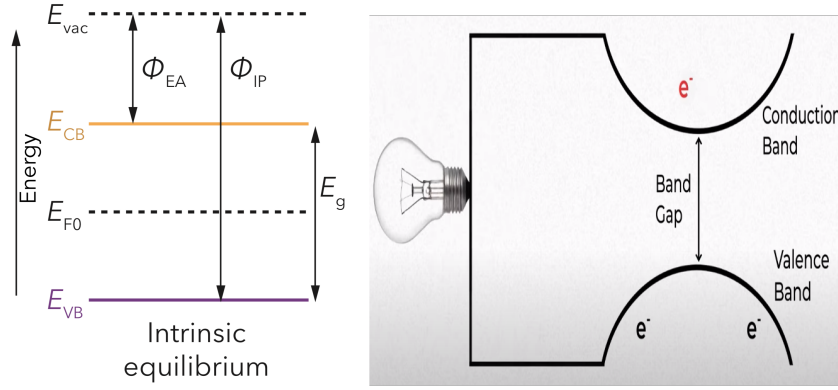


Figura 1.10: Niveles de energía en un material semiconductor intrínseco.

- k_B es la constante de Boltzmann
- E_{F0} la energía de equilibrio de Fermi, define la energía a la cual un estado electrónico hipotético tiene una probabilidad de ocupación del 50 %.

Para un semiconductor intrínseco, E_{F0} se encuentra cerca de la mitad del gap. Cuando el semiconductor es de tipo p , los átomos dopantes aceptan electrones de las bandas, desplazando E_{F0} hacia la banda de valencia. Cuando el semiconductor es de tipo n , los átomos dopantes donan electrones a las bandas, desplazando E_{F0} hacia la banda de conducción. El subíndice 0 denota propiedades en equilibrio.

Para obtener la densidad de electrones (magnitud de movimiento de electrones) libres n en la banda de conducción, se integra el producto de la función de distribución de probabilidad f y la función de densidad de estados de la banda de conducción $g_{CB} = 4\pi(2m_e^*/h^2)^{\frac{3}{2}}(E - E_{CB})$, integrado por encima de la energía de la banda de conducción ($E_{CB,0}, \infty$):

$$n_0 = \int_{E_{CB,0}}^{\infty} g_{CB}(E) f(E, E_{F0}, T) dE \quad (1.7)$$

La densidad de huecos libres p en la banda de valencia, es el producto de la probabilidad media de que un electrón no esté en la energía E (es decir, $(1 - f)$) con la función de la banda de valencia $g_{VB} = 4\pi(2m_h^*/h^2)^{\frac{3}{2}}(E_{VB} - E)$ integrando toda la energía hasta la banda de valencia E_{VB} :

$$p_0 = \int_{-\infty}^{E_{VB,0}} g_{VB}(E) (1 - f(E, E_{F0}, T)) dE \quad (1.8)$$

Para los materiales semiconductores, g_{CB} y g_{VB} se modelan típicamente como funciones parabólicas con respecto a la energía del electrón cerca a los bordes de la banda, donde m_e^* , m_h^* y h son las masas efectivas de electrones y huecos, con h constante de Planck.

1.5.5. Modelos para un dispositivo solar

En la literatura del tema de modelos para un dispositivo solar fotovoltaico, encontramos que la mayor parte del trabajo teórico hasta la fecha ha sido empírico o totalmente numérico [59,60]. Los modelos numéricos detallados proporcionan una visión profunda del funcionamiento de las celdas y sus cuellos de botella fundamentales en el rendimiento, pero generalmente no son adecuados para una rápida caracterización, detección y/o predicción del rendimiento del dispositivo. Se carece de un modelo analítico intuitivo y simple que pueda interpretar la esencia del dispositivos con relativamente pocos parámetros, que pueden usarse para caracterizar y optimizar las celdas solares basadas en perovskita, proporcionar resultados preliminares para una simulación más completa de dispositivos más complejos, y permitir la simulación a un nivel más riguroso en dispositivos de prerovskitas.

Modelo basado en la Física para un dispositivo solar de perovskita

A continuación se presenta uno de los últimos modelos en investigación basado en la física que captura las características esenciales de las celdas de perovskita, a saber, la fotogeneración dependiente de la posición, el papel de las capas de transporte portadoras, por ejemplo, TiO_2 y $Spiro-OMeTAD$, en el bloqueo de la pérdida de carga en contactos equivocados, recogida de portadoras dependiente de la tensión que depende del grado de autodopaje de la capa de absorción [61]. El electrón fotogenerado y los huecos entonces se desvían y se difunden a través de las capas de absorción y transporte antes de ser recogidos por los contactos. Un modelo de electrón de estado estable y las ecuaciones de continuidad de huecos dentro de una capa activa absorbadora, es,

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + G(x, t) - R(x, t) \quad (1.9)$$

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} + G(x, t) - R(x, t) \quad (1.10)$$

donde:

- $n(x, t), p(x, t)$ es la concentración de electrones y huecos.
- $G(x, t), R(x, t)$ representa la fotogeneración y recombinación del proceso.
- J_n, J_p son las corrientes de electrones y de los huecos:

$$J_n = q\mu n(x, t)F + qD \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \quad (1.11)$$

$$J_p = q\mu p(x, t)F + qD \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} \quad (1.12)$$

con:

- μ es la movilidad de electrones y huecos.
- D representa el coeficiente de difusión de carga.
- q es la carga.
- F es el campo eléctrico.

Metodología experimental

2.1. Estudio experimental

En la parte experimental se trabaja con la extracción del compuesto orgánico y posteriormente la caracterización del producto obtenido a través de la funcionalización química. En donde se propone una metodología, materiales y métodos, para la síntesis, diseño molecular, cálculos teóricos, así como su caracterización química.

2.2. Materiales

Los materiales y reactivos comerciales que se utilizaron en parte experimental son: La grana cochinilla se obtiene recogiendo los insectos *Dactylopius coccus* en un invernadero, etanol *EtOH*, alúmina (óxido de aluminio) Al_2O_3 , ciclohexano C_6H_{12} , sulfato de dimetilo $C_2H_6O_4S$, y finalmente hidróxido de sodio *NaOH*.

2.2.1. Síntesis

Ácido carmínico (CA)

La extracción del ácido carmínico se realizó a partir del insecto cochinilla por maceración en etanol, de acuerdo al método reportado [29, 38]. La síntesis de ACM de ácido carmínico funcionalizado fue precesado como lo reportado para la funcionalización de grupos hidroxilo alifáticos y aromáticos, no obstante, se realizaron algunos cambios en la metodología a interés de la investigación.

Ácido carmínico metilado (MCA)

En un matraz tipo balón con dos cuellos y una capacidad de 100 *ml*, se añaden 20 *ml* de ciclohexano, 230 *mg* de ácido carmínico (0.467 *mmol*) y 0.3 *ml* de sulfato de dimetilo (3.5 *mmol*), se dejó agitando durante 15 minutos y posteriormente se añaden 1 *g* de alúmina previamente activada a 220°C. La reacción permanece durante 4 *h* en reflujo con atmósfera inerte y agitación magnética.

Al final de la reacción, se añade hidróxido de sodio para neutralizar el sulfato de dimetilo residual, se filtra el crudo de reacción y se extrae el compuesto absorbido por la alúmina con 100 *ml* de etanol. Se obtiene un rendimiento de 235 *mg* (81 %) de un compuesto rojo carmesí. MP: 115°C-117°C. FT-IR (cm^{-1}): 3347 $\nu(O-H)$; 1100 y 1050 $\nu(C-O)$, 2842 y 2917 $\nu(C-H)$, $\nu(O-H)$, 1742 $\nu(C=O)$, 1622 $\nu(C=C)$, 713 $\tau(C-H)$, 517 $\rho(C-H)$. SM: 618.33 *m/z*.

2.2.2. Diseño molecular y cálculos teóricos

Los cálculos DFT se han realizado utilizando gaussian 09w [31, 32] en el nivel de teoría en el vacío B3LYP / 6-31G (d, p). Los cálculos orbitales fronterizos se realizaron en la geometría optimizada. Las transiciones lineales de absorción se estimaron a partir de las estructuras moleculares optimizadas utilizando TDFT en el nivel teórico en el vacío BHandHLYP/6-31G (d, p). La hiperpolarizabilidad de primer orden β_0 del sistema molecular y las propiedades relacionadas (μ, α) de CA y MCA se calculan utilizando B3LYP/6-31G (d, p).

2.2.3. Caracterización

La espectroscopia IR por transformada de Fourier de reflexión total atenuada (ATR-FTIR) se realizó utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Frontier. Los espectros de absorción ultravioleta (UV) (en etanol) se registraron utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Lambda XLS Perkin Elmer Lambda XLS. El band gap óptica se estimó de acuerdo a la ecuación (2.1) [44].

$$E_g = \frac{1242}{\lambda_{onset}} \quad (2.1)$$

Los espectros de fluorescencia se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer LS55. Los espectros de masas se registraron en un espectrómetro JEOL GCmate. La medición de voltametría cíclica (CV) se realizó en un instrumento electroquímico

PARSTAT® 2273 con una celda con 3 electrodos en una solución de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Bu_4NPF_6) de 0.1 M en acetonitrilo anhidro a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno con una velocidad de barrido de 50 mV/s. El electrodo de trabajo fue el ITO con películas depositadas de ácido carmínico (CA) y ácido carmínico funcionalizado (MCA), hilo de platino como electrodo auxiliar, y como electrodo de referencia un electrodo saturado de calomel (SCE). La combinación Ferroceno-Ferrocenio (FC/FC+) fue elegido como estándar interno.

Para la determinación de los valores electroquímicos del potencial de ionización (I_p) y la afinidad electrónica (E_a) se utilizan las ecuaciones (2.2) – (2.4) [34]. El punto de fusión se obtuvo utilizando un BÜCHI punto de fusión B-540.

$$HOMO = -e(E_{onset(ox)} + 4.4), \quad (2.2)$$

$$LUMO = -e(E_{onset(red)} + 4.4), \quad (2.3)$$

$$E_{gapE} = -(HOMO - LUMO). \quad (2.4)$$

Las propiedades ópticas no lineales de la CA y la MCA, disueltas en diclorometano, se determinaron mediante la técnica Z-scan. La Figura 2.1 muestra la configuración experimental utilizada para obtener las propiedades no lineales usando las dos configuraciones de la técnica Z-scan, que son apertura abierta y apertura cerrada.

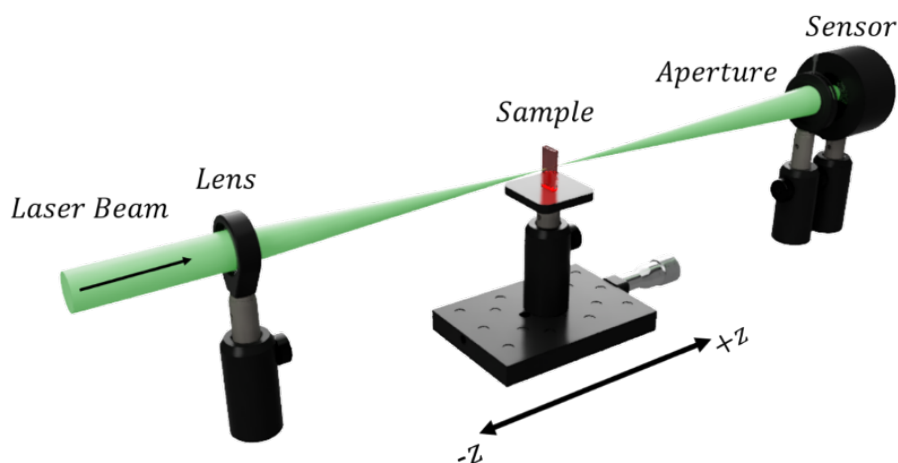


Figura 2.1: Configuración experimental para la medición Z-scan.

La fuente láser usado fue de un sistema láser potente Q-Swit-ched, un sistema láser de alta repetición ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $f = 10 \text{ kHz}$, Spectra-Physics Mod. Explorer 532-200-E). Se utilizó una lente convergente con longitud focal $FL = 5 \text{ cm}$ para enfocar el haz láser en un cubo de vidrio de 1 ml . El cubo contiene aproximadamente 0.5 ml de líquido en estudio. La transmitancia óptica se midió mediante un medidor de potencia óptica mod. 2935T-C y un sensor óptico 918-SL, ambos de Newport. Para la configuración de apertura cerrada, se usó una apertura circular de $d = 0.2 \text{ cm}$.

Ecuación de transporte y el modelo deriva difusión

En este trabajo se presenta una simulación basado en las ecuaciones de continuidad para el flujo de electrones y huecos (1.9)-(1.10) para modelar un dispositivo semiconductor de partículas iónicas-electrónicas. Con el uso de la mecánica continua, las partículas de carga se tratan como medios continuos. El modelo de transporte que describe la dinámica de partículas en respuesta a un campo eléctrico (deriva) y a gradientes de densidad de partículas (difusión). El modelo conduce a un sistema de ecuaciones diferenciales parciales acopladas, ecuaciones diferenciales de continuidad, que definen cómo cambia la densidad de cada partícula de carga con el tiempo en cada ubicación espacial, se combinan con la ecuación de Poisson, que reajusta la densidad de carga espacial al potencial electrostático.

En la arquitectura de dispositivos de semiconductores de película delgada, el sistema diferencial según con condiciones iniciales y condiciones de frontera puede tener solución analítica o numérica. En una primera fase de estudio experimental teórico, en este trabajo se plantean condiciones iniciales y condiciones de frontera para tener un comportamiento simple del modelo, en investigaciones posteriores se pretende dar una solución matemática numérica con métodos más rigurosos con el uso de la herramienta de elemento finito.

En los resultados de las curvas de histéresis J-V, se muestra de que tanto los iones móviles como las altas tasas de recombinación interfacial son necesarias para reproducir efectos de histéresis J-V y otros fenómenos optoelectrónicos transitorios comparativamente lentos en celdas solares tipo p-i-n.

Las ecuaciones de continuidad dependientes del tiempo están completamente acopladas

a la ecuación de Poisson, lo que permite simular con precisión las mediciones optoelectrónicas transitorias. Además de considerar los parámetros comunes del material, también se adapta al modelo de partículas, recombinación y generación de partículas, así como condiciones iniciales y de frontera en heterouniones (2 capas de material diferente p-n) del sistema en estudio.

Este trabajo se presenta:

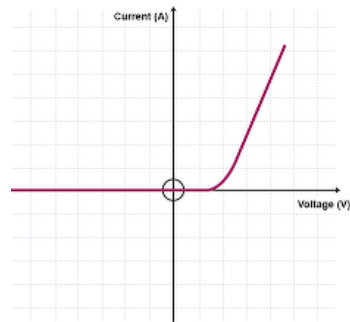
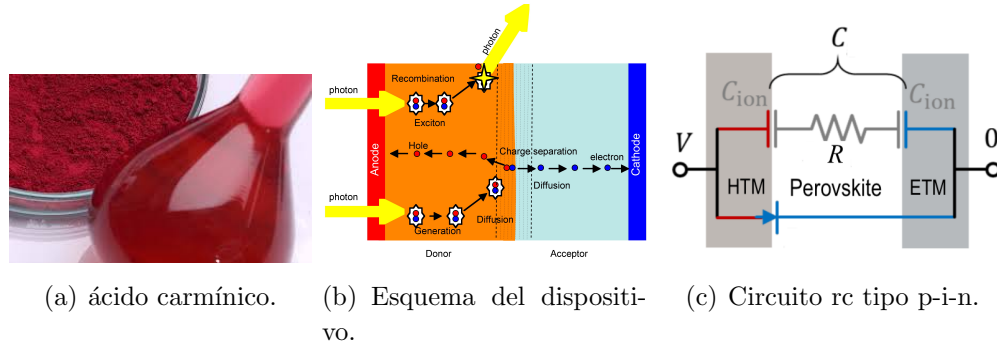
1. Descripción general de la herramienta de simulación.
2. Descripción del modelo físico predeterminado para el transporte, la generación y la recombinación de las partículas de carga
3. Descripción de la arquitectura del sistema.

Descripción del modelo

- El proceso comienza con la definición de una estructura del dispositivo semiconductor para el que se definen tanto propiedades, como los coeficientes de extracción de carga y propiedades específicas de la capa, así como movilidades de la carga. Un modelo físico adaptado a la estructura del dispositivo, ecuaciones de continuidad para cada partícula de cargas.
- Las ecuaciones de continuidad se resuelven simultáneamente con la ecuación de Poisson (3.3) para obtener una solución para la densidad de electrones, la densidad de huecos y las distribuciones de potencial electrostático en equilibrio.
- En un estudio teórico experimental, para una exploración de voltaje-corriente, se define utilizando los parámetros de entrada apropiados para el estudio del fenómeno, por ejemplo, los valores de límites de voltaje.
- La solución se puede analizar para obtener salidas, como las corrientes de carga de partículas, los niveles Fermi, etc.
- El sistema de ecuaciones de continuidad utiliza solver de ecuaciones diferenciales parciales de MATLAB.

3.1. Ecuaciones de continuidad para electrones y huecos

El comportamiento de las celdas solares de perovskita se describe mediante un circuito RC que acopla la transferencia electrónica de carga a iones móviles. En Figura 3.1 observamos un circuito que forma un diodo conductor iónico-electrónico.



(d) Resultados voltaje vs corriente.

Figura 3.1: Modelo de circuito de un dispositivo solar de perovskita.

MODELO MATEMÁTICO	Ecuaciones de continuidad para electrones-huecos acoplado a la ecuación de Poisson
1 DEFINIR PROPIEDADES	1.1 Propiedades del dispositivo, capas semiconductoras, bandas de energía, etc.
2 SOLUCIÓN	2.1 Resolver ecuaciones diferenciales parciales 2.2 Perfiles de electrones, huecos y el potencial electrostático 2.3 Condiciones de luz y voltaje al dispositivo
3 RESULTADOS	3.1 Curvas de corriente-voltaje en el dispositivo

Tabla 3.1: Esquema del planteamiento del problema

El esquema de planteamiento de un modelo matemático para describir el funcionamiento de una celda de perovskita con síntesis de una capa de electrones y huecos de material orgánico, específicamente material de ácido carmínico funcionalizado. Se muestra en la Tabla 3.1

Por las ecuaciones de continuidad (3.1) y (3.2) acopladas con la ecuación de Poisson (3.3) para flujo de electrones y huecos, este sistema de ecuaciones describen el fenómeno en estudio para un dispositivo solar base perovskita.

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j_n(x, t)}{\partial x} + g_n(x, t) - r_n(x, t) \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j_p(x, t)}{\partial x} + g_p(x, t) - r_p(x, t) \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial^2 V(x, t)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x, t)}{\epsilon_0 \epsilon_r(x)} \quad (3.3)$$

donde:

- $n(x, t), p(x, t)$ es la concentración de electrones y huecos en la posición x al tiempo t .
- $g(x, t), r(x, t)$ representa la generación (electrones-huecos) y recombinación (electrones-huecos) respectivamente.
- $V(x, t)$ es el potencial electrostático.

Las ecuaciones de continuidad se resuelven simultáneamente con la ecuación de Poisson para obtener una solución para la densidad de electrones, densidad de huecos y distribuciones del potencial electrostático.

3.1.1. Ecuación de Poisson

La ecuación de Poisson relaciona el potencial electrostático con la densidad de carga espacial ρ y la constante dieléctrica del material ϵ_r a través del Teorema de Divergencia. La densidad de carga espacial es la suma de las densidades de cargas móviles y estáticas en cada ubicación espacial. El dopaje se simula mediante la inclusión de términos de densidad de carga fija para los átomos donadores ionizantes N_D y átomos aceptores ionizantes N_A .

Para el sistema unidimensional descrito, la ecuación de Poisson se puede establecer explícitamente como:

$$\frac{\partial^2 V(x, t)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x, t)}{\epsilon_0 \epsilon_r(x)} \quad (3.4)$$

donde

- $\rho(x, t) = q(p(x, t) - n(x, t) + N_D(x) - N_A(x))$
- ϵ_0 es la permitividad del espacio libre
- n y p representan especies móviles
- N_A y N_D son densidades de iones móviles y estáticos

Generación y recombinación de electrones y huecos

3.1.2. Transporte de carga

El modelo de Deriva y difusión asume que el transporte de carga dentro de los semiconductores es impulsado por dos procesos:

- El arrastre o movimiento de cargas aparece por la fuerza de Lorentz sobre las cargas debido al campo eléctrico F , donde $F = -dV/dx$.
- La difusión aparece del impulso entrópico para portadores que se muevan de regiones de alta a baja concentración.

Dentro de la mayor parte de las capas de materiales, las expresiones para la densidad de flujo de electrones j_n , huecos j_p , con movilidad μ_y y coeficiente de difusión D_y (donde y denota una partícula de carga genérica) están dadas por:

$$j_n(x, t) = -\mu_n(x)n(x, t)F(x, t) - D_n(n, x)\frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \quad (3.5)$$

$$j_p(x, t) = -\mu_p(x)p(x, t)F(x, t) - D_p(p, x)\frac{\partial p(x, t)}{\partial x} \quad (3.6)$$

3.1.3. Transporte a través de heterouniones

En la interfaz entre dos materiales semiconductores diferentes hay un cambio en las energías de banda y la densidad electrónica de los estados. En arrastre y difusión elegimos modelar la mezcla de estados en la interfaz utilizando una transición suave en las propiedades del material sobre una región discreta entre capas, en contraste con lo comúnmente empleado en un modelo de interfaz abrupto (ver Figura 3.2 para un esquema que ilustra la diferencia entre los dos modelos).

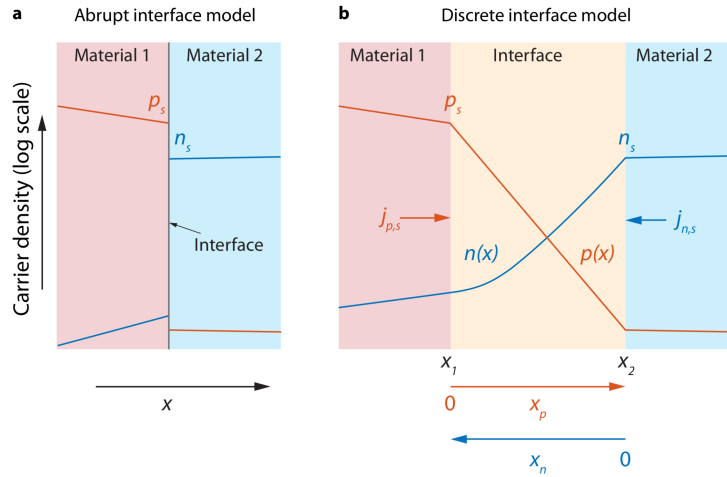


Figura 3.2: Esquema de densidades de portadores, en (a) modelo de interfaz abrupto y (b) modelo de interfaz discreto.

Para acomodar este enfoque, las ecuaciones (3.5) y (3.6) se modifican para incluir términos de gradiente adicional para los cambios espaciales en Φ_{EA} , Φ_{IP} , N_{CB} y N_{VB} . Esto conduce a un conjunto adaptado de ecuaciones de flujo para electrones y huecos dentro de las interfaces:

$$j_n(x, t) = \mu_n(x, t)n \left(-F(x, t) - \frac{\partial \Phi_{EA}(x)}{\partial x} \right) - D_n(n, x) \left(\frac{\partial n(x, t)}{\partial x} - \frac{n(x, t)}{N_{CB}(x)} \frac{\partial N_{CB}(x)}{\partial x} \right) \quad (3.7)$$

$$j_p(x, t) = \mu_p(x, t)p \left(F(x, t) + \frac{\partial \Phi_{IP}(x)}{\partial x} \right) - D_p(p, x) \left(\frac{\partial p(x, t)}{\partial x} - \frac{p(x, t)}{N_{VB}(x)} \frac{\partial N_{VB}(x)}{\partial x} \right) \quad (3.8)$$

Se definen valores de entre 1-2 nm se han probado experimentalmente para el grosor de la región interfacial y se utilizan en los archivos de parámetros de ejemplo en Driftfusion. De forma predeterminada, Φ_{EA} y Φ_{IP} son lineales, mientras que N_{CB} y N_{VB} son expresiones exponenciales dentro de las regiones interfaciales.

3.1.4. Continuidad de la carga

Las ecuaciones de continuidad son un conjunto de ecuaciones de contabilidad, basadas en la conservación de la carga, que describen como cambian las densidades de portadores de carga en el tiempo en cada ubicación.

El principio de continuidad se ilustra en Figura 3.3 los cambios en la concentración de electrones con el tiempo dentro de una capa delgada dx están determinados por la generación, recombinación y diferencia entre la densidad de flujo entrante y saliente de los portadores.

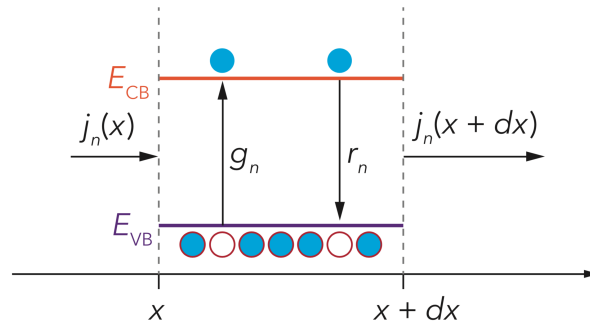


Figura 3.3: Continuidad de electrones en un semiconductor.

En una dimensión, las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos, están dadas por:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j_n(x, t)}{\partial x} + g_n(x, t) - r_n(x, t) \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j_p(x, t)}{\partial x} + g_p(x, t) - r_p(x, t) \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial^2 V(x, t)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x, t)}{\epsilon_0 \epsilon_r(x)} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned}
V(x, 0) &= \frac{x}{d_{dev}} V_{bi}; & V(l, t) &= 0, \\
n(x, 0) &= n_0(x); & V(r, t) &= V_{bi} - V_{app}(t) + V_{Rs}(t), \\
p(x, 0) &= p_0(x); & n(0, t) &= n_s, \\
& & p(0, t) &= p_s.
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Las ecuaciones (3.9)-(3.11) forman el conjunto completo de ecuaciones a resolver. Para comprender mejor el modelo de interfaz discreto empleado por arrastre y difusión resolvemos las ecuaciones de continuidad de electrones y huecos (Ecuaciones (3.7), (3.8), (3.9) y (3.10)) para obtener densidades de portadores electrónicos dentro de las regiones interfaciales discretas utilizando las siguientes aproximaciones y supuestos:

1. Los portadores dentro de una interfaz están en estado estacionario con respecto a las capas vecinas ($dn/dt = 0$, $dp/dt = 0$).
2. No hay generación óptica dentro de la interfaz ($g = 0$).
3. El campo eléctrico puede tratarse como constante en toda la región interfacial ($dF/dx = 0$).
4. La tasa de recombinación r , dentro de la región interfacial es constante y se distribuye uniformemente.
5. Los QFL permanecen dentro del régimen de Boltzmann ($E_{CB} - E_{Fn} > 3k_B T$ y $E_{Fp} - E_{VB} > 3k_B T$)

Con las condiciones de frontera $n(x_n = 0) = n_s$, $p(x_p = 0) = p_s$, $j_n(x_n = 0) = j_{n,s}$ y $j_p(x_p = 0) = j_{p,s}$ (ver Figura 3.2 b), las siguientes expresiones pueden ser obtenidas para las densidades de portadores dentro de las regiones interfaciales:

$$n(x_n) = n_s e^{\alpha x_n} + \frac{j_{n,s}}{k_B T \alpha \mu_n} (1 - e^{\alpha x_n}) - \frac{r}{k_B T \alpha^2 \mu_n} (1 - e^{\alpha x_n} + \alpha x_n) \tag{3.13}$$

$$p(x_p) = p_s e^{\beta x_p} + \frac{j_{p,s}}{k_B T \beta \mu_p} (1 - e^{\beta x_p}) - \frac{r}{k_B T \beta^2 \mu_p} (1 - e^{\beta x_p} + \beta x_p) \tag{3.14}$$

donde

$$\alpha = -\frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial \Phi_{EA}(x_n)}{\partial x_n} - q \frac{V}{\partial x_n} \right) + \frac{1}{N_{CB}(x_n)} \frac{\partial N_{CB}(x_n)}{\partial x_n} \quad (3.15)$$

$$\beta = -\frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial \Phi_{IP}(x_p)}{\partial x_p} - q \frac{V}{\partial x_p} \right) + \frac{1}{N_{VB}(x_p)} \frac{\partial N_{VB}(x_p)}{\partial x_p} \quad (3.16)$$

Los flujos correspondientes vienen dados por:

$$j_n(x_n) = j_{n,s} - r x_n \quad (3.17)$$

$$j_p(x_p) = j_{p,s} - r x_p \quad (3.18)$$

En Figura 3.2 b), las coordenadas x_n y x_p se consideran en la dirección para la cual α y β son negativas y, en dirección para la cual las densidades portadoras decaen.

3.1.5. Generación de portadores electrónicos

El modelo óptico para la generación de portadores electrónicos, la tasa de generación se pone a cero dentro de las regiones interfaciales para evitar posibles problemas de estabilidad. La ley de Beer-Lambert modela la densidad de flujo de fotones como una caída exponencialmente dentro de un material con un coeficiente de absorción característico dependiente de la energía de los fotones α_{abs} . La tasa de generación volumétrica g , sobre un rango de energías de fotones E_γ con densidad de flujo de fotones incidente ϕ_0 , está dada por la siguiente integral en todo el espectro:

$$g(x) = (1 - \kappa) \int_0^\infty \alpha_{abs}(E_\gamma, x) \phi_0(E_\gamma) e^{(\alpha_{abs}(E_\gamma, x)x)} dE_\gamma \quad (3.19)$$

donde κ es la reflectancia. Para simplificar, asumimos que un solo par electrón-hueco es generado por un solo fotón.

3.1.6. Recombinación de portadores electrónicos

En la recombinación de superficies en interfaces, los modelos de interfaz abruptos suelen utilizar un modelo de recombinación de superficies *SRH* para determinar el flujo de

recombinación R_{int} , entre los portadores mayoritarios n_s y p_s en la interfaz entre dos materiales Figura 3.2 a).

$$R_{int}(t) = \frac{n_s(t)p_s(t) - n_i^2}{\frac{1}{s_n}(p_s(t) + p_t) + \frac{1}{s_p}(n_s(t) + n_t)} \quad (3.20)$$

Aquí, s_n y s_p son las velocidades de recombinación de superficie para electrones y huecos en la interfaz. Este modelo implica que las poblaciones de electrones y huecos en los dos materiales tienen funciones de onda deslocalizadas que se superponen significativamente de tal manera que los eventos de recombinación son probables.

La recombinación de banda a banda es un modelo de recombinación y el modelo de recombinación shockley-read-Hall (SRH) mediada por trampa. La Figura 3.4 es un esquema simplificado de nivel de energía que ilustra estos mecanismos.

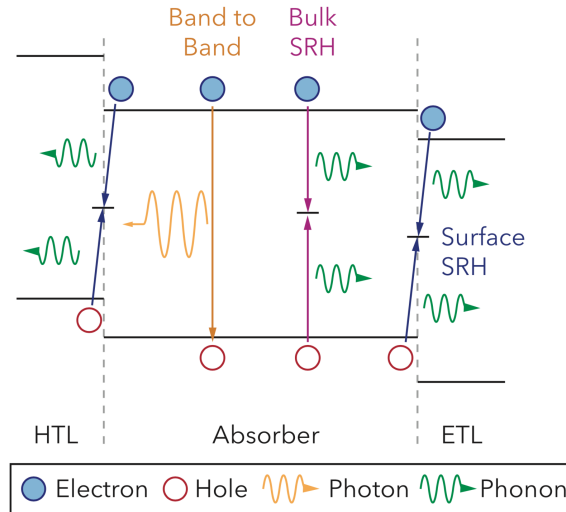


Figura 3.4: Esquema de diferentes mecanismos de recombinación en un dispositivo de capa de transporte de huecos (HTL) y una capa de transporte de electrones absorbentes (ETL).

La tasa de recombinación de banda a banda r_{btb} (también denominada recombinación directa, radiativa o bimolecular) es proporcional al producto de las densidades de electrones y huecos en una ubicación dada tal que:

$$r_{btb}(x, t) = B(x)(n(x, t)p(x, t) - n_i(x)^2) \quad (3.21)$$

La recombinación a través de estados de trampa se modela utilizando una recombinación de precisión de Shockley-Read-Hall (SRH) simplificada r_{SRH} para la cual la sección transversal de captura, la velocidad térmica media de los portadores y la densidad de la trampa en SRH se recogen en constantes de tiempo; $\tau_{n,SRH}$ y $\tau_{p,SRH}$ para electrones y huecos de manera repetitiva en equilibrio térmico:

$$r_{SRH}(x, t) = \frac{n(x, t)p(x, t) - n_i(x)^2}{\tau_{n,SRH}(x)(p(x, t) + p_t(x)) + \tau_{p,SRH}(x)(n(x, t) + n_t(x))} \quad (3.22)$$

donde n_t y p_t son parámetros que definen la dependencia de la tasa de recombinación al nivel de trampa y están dados por las densidades de electrones y huecos cuando sus respectivos QFLs están en la posición de la energía de trampa E_t :

$$n_t = n_i e^{\left(\frac{E_i - E_t}{k_B T}\right)} \quad (3.23)$$

$$p_t = n_i e^{\left(\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right)} \quad (3.24)$$

3.1.7. Condiciones iniciales

Para dispositivos de más de una capa, el potencial electrostático establece una caída uniformemente en todo el dispositivo (Ecuación (3.25)), mientras que las densidades portadoras electrónicas se eligen para ser las densidades en equilibrio para las capas individuales (n_0 y p_0). Al igual que con las capas individuales, a los portadores iónicos se les da una densidad uniforme (Ecuaciones (3.26)-(3.27)), garantizando así la electroneutralidad local.

$$V(x) = \frac{x}{d_{dev}} V_{bi} \quad (3.25)$$

$$n(x) = n_0(x) \quad (3.26)$$

$$p(x) = p_0(x) \quad (3.27)$$

donde el espesor del dispositivo d_{dev} es la suma de los espesores de capa individuales d_i , ($d_{dev} = \sum_i d_i$). Se utiliza un conjunto apropiado de condiciones iniciales al ejecutar el protocolo de equilibrio para obtener las soluciones de equilibrio para el dispositivo.

3.1.8. Condiciones de frontera

La solución de la ecuación (3.11) y las ecuaciones (3.9) - (3.10) requiere dos constantes de integración para cada variable, que son proporcionados por las condiciones de frontera del sistema. Para los portadores de carga, las condiciones de Neumann (valor de flujo definido) se utilizan para establecer la densidad de flujo dentro y fuera del sistema. El potencial electrostático utiliza condiciones de Dirichlet (valor variable definida) tales que el potencial se fija en ambos extremos de la frontera en cada punto de tiempo.

Las condiciones de frontera en el potencial electrostático, en la frontera del lado izquierdo el potencial electrostático se establece como cero (Ecuación (3.28)) y se utiliza como potencial de referencia. El sesgo eléctrico aplicado V_{app} , y un potencial efectivo que surge de la resistencia en serie V_{Rs} se aplican a a la frontera del lado derecho como se describe en la (Ecuación (3.29)).

$$V(l, t) = 0 \quad (3.28)$$

$$V(r, t) = V_{bi} - V_{app}(t) + V_{Rs}(t) \quad (3.29)$$

La ley de Ohm se utiliza para calcular V_{Rs} a partir de las densidades de flujo de electrones y huecos:

$$V_{Rs}(t) = q(j_{p,r}(t) - j_{n,r}(t))R_s \quad (3.30)$$

donde R_s es la resistencia, dada por el producto de la resistencia y el área activa del dispositivo. Definiendo R_s en un valor alto ($R_s = 10^6 \Omega \text{ cm}^2$) se aproxima a una condición de circuito abierto para dispositivos con electrodos metálicos.

Resultados y discusión

El producto de ácido carmínico funcionalizado fue obtenido a partir de una reacción de metilación de acuerdo al esquema de la Figura 4.1. El producto metilado se purificó obteniendo un rendimiento del 80 % de la reacción, el producto se caracterizó por espectroscopia FT-IR y espectrometría de masas de alta resolución.

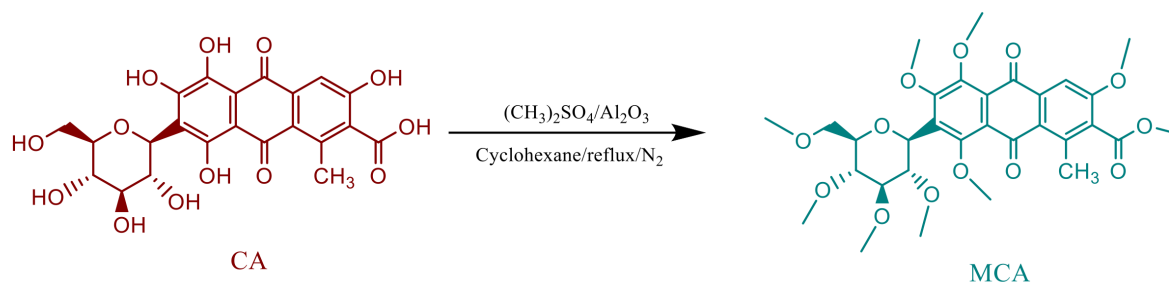


Figura 4.1: Síntesis del ácido carmínico metilado MCA.

En el espectro FTIR Figura 4.2, se observa una clara disminución de la intensidad de la banda correspondiente a los enlaces hidroxilo (O-H) presentes en el CA a 3307 cm^{-1} . Estos enlaces se rompen durante la reacción para llevar a la formación de enlaces de tipo éter (C-O) en el compuesto funcional, que se observa en 1456 , 1204 y 1051 cm^{-1} . Se puede observar un aumento en las vibraciones de los enlaces del segmento alifático (C-H) en el compuesto funcional a 2842 cm^{-1} y 2917 cm^{-1} , la vibración a 1742 cm^{-1} corresponde al grupo carboxilo de la función ácida (C=O) en CA; esta banda para el producto MCA se muestra como banda ancha con un aumento de intensidad debido a la formación del enlace tipo éster, finalmente, las vibraciones longitudinales debidas a

los enlaces (C=C) de los segmentos de quinona y fenil se observan a 1622 cm^{-1} . Las bandas a 713 cm^{-1} y 517 cm^{-1} corresponden a vibraciones de flexión y rozamiento C-H de grupos alifáticos, respectivamente.

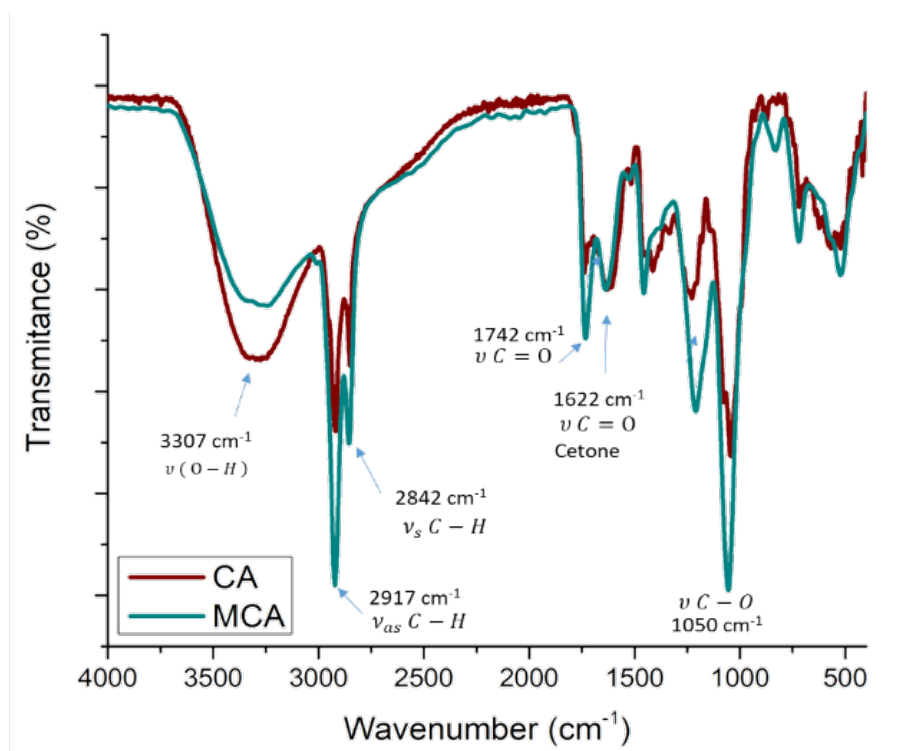


Figura 4.2: Espectro FTIR de CA y MCA.

La espectrometría de masas de alta resolución en la Figura 4.3 muestra las señales (m/z) del pico molecular con valores de 492.97 y 618.33 UMA correspondientes a los pesos moleculares esperados para CA y MCA. Pruebas de que las estructuras propuestas en el esquema de síntesis son correctas.

4.1. Estudio de teoría del funcional de densidad

Los niveles de energía HOMO y LUMO para CA y MCA se calcularon por B3LYP/6-31G (d, p), y las representaciones visuales de los orbitales HOMO y LUMO se calcularon para conocer la distribución de la densidad de electrones, que se muestra en la Figura 4.4. La densidad electrónica para los niveles de HOMO y LUMO se distribuye a lo largo de los anillos aromáticos, pero la deslocalización electrónica se interrumpe en el anillo de oxano en ambas moléculas.

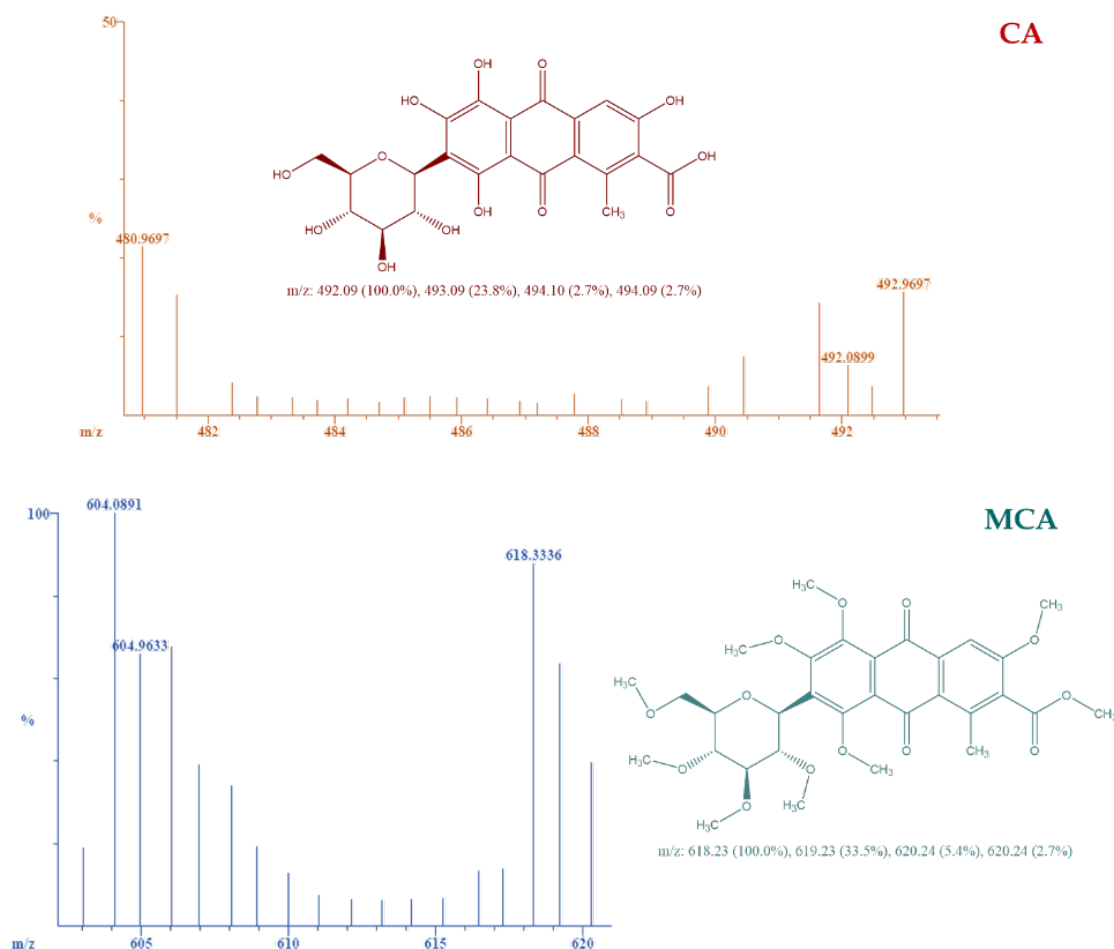


Figura 4.3: Espectro de masa de CA y MCA.

En la Tabla 4.1 muestra la energía de excitación vertical $E(\text{tr})$ (eV), la absorción teórica λ_{max} (nm), la intensidad del oscilador (OS, f) y el caracter orbital molecular (MO/caracter) junto con la configuración de excitación principal para CA y MCA. Estos valores se calculan mediante el método TDFT/BHandHLYP/6-31G (d, p) a partir de las estructuras optimizadas obtenidas por el nivel B3LYP/6-31G (d, p). Las bandas obtenidas para las transiciones electrónicas demuestran que la excitación electrónica del singlete más baja se caracteriza como una típica transición $\pi \rightarrow \pi^*$ [35, 36].

La Figura 4.5 muestra los espectros de absorción obtenidos del cálculo TDDFT. CA muestra la presencia del primer cierre de banda intenso 230 nm y el segundo cierre de banda 390 nm, MCA muestra la presencia del primer cierre de banda intenso 230 nm y el segundo cierre de banda 330 nm. En el caso del espectro de absorción experi-

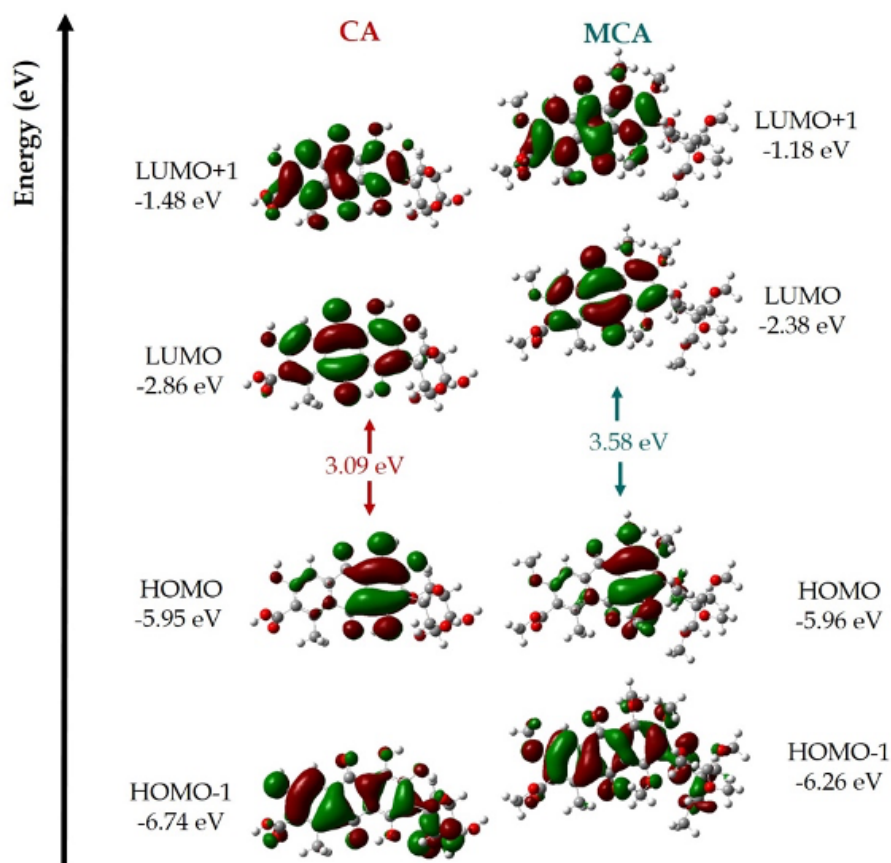


Figura 4.4: Orbitales moleculares de CA y MCA.

mental obtenido para moléculas de CA y MCA, la primera banda de absorción a 280 nm y la segunda banda a 496 nm. En la figura, se observa cómo los espectros teóricos y experimentales coinciden en la transición media, de acuerdo con la Tabla 4.1; la transición predominante está entre los orbitales HOMO-LUMO. La primera banda de absorción según el estudio TDDFT se atribuye a la transición entre los niveles de energía HOMO-1 y LUMO+1 y HOMO y LUMO+1 para CA y MCA, respectivamente. La segunda banda se atribuye a la transición entre los niveles de energía HOMO y LUMO, resultando en una posible transferencia de carga intramolecular [37, 38].

La medición directa de la hiperpolarización es complicada; una buena opción es encontrada en las herramientas computacionales. Los cálculos teóricos sobre la hiperpolarización molecular β se convierten en un factor importante en el diseño de materiales NLO de segundo orden [39, 52]. Se determinó el momento dipolar eléctrico μ_{tot} Tabla

CA				MCA			
λ_{ab} (nm)	$E(tr)$ (eV)	OS (f)	MO/character	λ_{ab} (nm)	$E(tr)$ (eV)	OS (f)	MO/character
389.91	3.1798	0.3716	H → L (97%)	345.14	3.5923	0.0014	H-11 → L (12%), H-7 → L (11%) H-6 → L (34%) H-4 → L (10%)
347.03	3.5727	0.0	H-7 → L (20%), H-2 → L (56%)	337.23	3.6765	0.2394	H → L (89%)
319.4	3.8818	0.0041	H-1 → L (87%)	322.52	3.8442	0.0175	H-9 → L (38%) H-1 → L (20%)
297.86	4.1625	0.0001	H-8 → L (13%), H-7 → L (40%), H-5 → L (15%),	308.47	4.0193	0.0293	H-9 → L (14%) H-1 → L (66%)
286.81	4.3229	0.0743	H-3 → L (21%), H-2 → L (58%)	279.93	4.4290	0.1020	H-3 → L (18%) H-2 → L (60%)
263.19	4.7108	0.2216	H-3 → L (66%), H-2 → L (18%)	257.71	4.8110	0.2078	H-3 → L (55%), H-2 → L (16%)
255.25	4.8573	0.2079	H-2 → L (14%), H → L + 1 (81%)	243.04	5.1014	0.4832	H-2 → L (12%), H → L + 1 (74%)
233.69	5.3056	0.0819	H → L + 2 (78%)	232.76	5.3267	0.6353	H → L + 1 (70%)
229.50	5.4025	0.6137	H-1 → L + 1 (77%)	230.35	5.3825	0.0257	H-4 → L (43%)
221.65	5.5936	0.0021	H-4 → L (78%)	223.62	5.5445	0.0017	H-11 → L (23%), H-6 → L (14%) H-5 → L (14%) H-4 → L (15%)

Tabla 4.1: Transición electrónica de CA y MCA, obtenidos por BHandHLYP/6-31G (d, p). Las transiciones electrónicas más relevantes están en negritas.

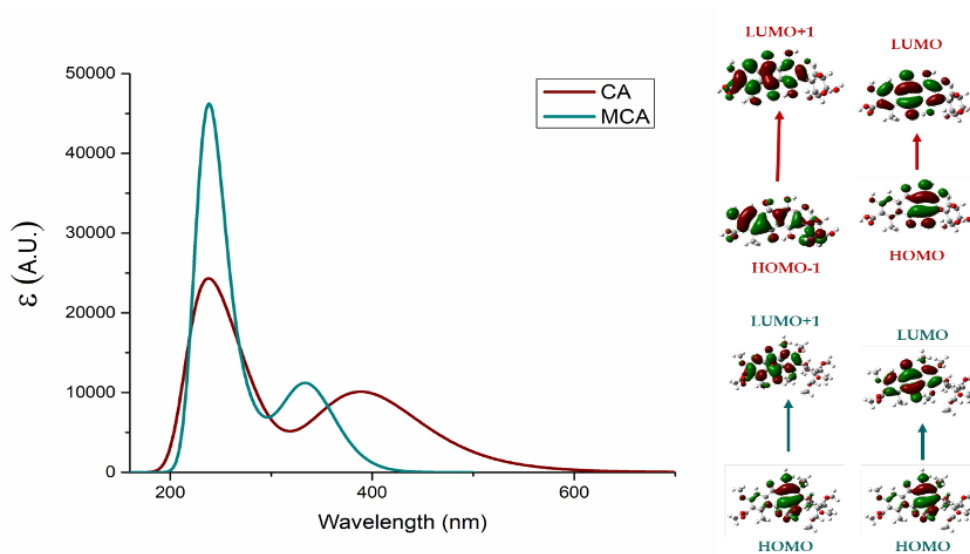


Figura 4.5: Absorción espectral TDDFT obtenidos por BHandHLYP/6-31G (d, p).

4.2, la polarización isotrópica α_{tot} Tabla 4.3 y la primera hiperpolarizabilidad β_{tot} 4.4 de CA y MCA. CA y MCA mostraron un valor de β_{tot} de 777.81 a.u. y 389.65 a.u.

Parameters	CA	MCA
μ_x	− 1.04	0.97
μ_y	1.73	− 0.04
μ_z	0.48	2.07
μ_{tot}	2.08 Debye	2.28 Debye

Tabla 4.2: Parámetros obtenidos por B3LYP/6-3 (d, p) cálculo del momento dipolar eléctrico μ_{tot} para CA y MCA.

Parameters	CA	MCA
α_{xx}	457.78	539.15
α_{xy}	− 13.37	10.12
α_{yy}	286.80	411.13
α_{xz}	16.96	− 3.00
α_{yz}	7.61	− 3.38
α_{zz}	156.16	256.17
α_0	300.25 a.u.³	402.15 a.u.³

Tabla 4.3: Parámetros obtenidos por B3LYP/6-3 (d, p) cálculo de la polarización isotrópica α_{tot} para CA y MCA.

respectivamente, lo que evidencia una posible actividad NLO de segundo orden [41–43].

4.2. Propiedades de caracterización óptica

En las Figuras 4.6, 4.7 y 4.8 se muestran los espectros de absorción y emisión de los compuestos CA y MCA. La Figura 4.7 muestra los espectros de absorción de CA y MCA a una concentración de 3.9×10^{-3} M respectivamente en etanol, el compuesto CA tiene una mayor capacidad de absorción de fotones en comparación con MCA. En ambos espectros hay similitudes en términos de bandas de absorción: La primera banda con mayor intensidad antes de 300 nm y una segunda banda alrededor de 500 nm, que puede asociarse con la transición electrónica de HOMO a LUMO; Lo anterior es consistente con lo que se predijo en las transiciones obtenidas por TDDFT. En la Figura

Parameters	CA	MCA
β_{xxx}	635.76	– 234.99
β_{xxy}	– 565.04	– 321.29
β_{xyy}	123.43	– 66.11
β_{yyy}	185.11	80.75
β_{xxz}	1.24	– 278.80
β_{xyz}	– 30.48	– 35.66
β_{yyz}	16.78	– 8.57
β_{xzz}	– 94.04	26.97
β_{yzz}	– 12.15	66.50
β_{zzz}	76.03	71.98
β_0	777.81 a.u	389.65 a.u

Tabla 4.4: Parámetros obtenidos por B3LYP/6-3 (d, p) cálculo de la primera hyperpolarizabilidad β_{tot} para CA y MCA.

4.7 se muestran los espectros de emisión de CA y MCA con la misma concentración (3.9×10^{-3} M). Se observa un aumento en la fluorescencia de la MCA con respecto a la CA; la intensidad de la emisión máxima de CA es mayor, pero el área de fluorescencia de la MCA es mayor, el espectro es más amplio y existe un cambio notable en la longitud de onda de la emisión máxima.

La brecha de banda óptica calculada para CA y MCA, de acuerdo con la metodología seguida para moléculas con sistemas pi-conjugados [44] desde la absorción óptica *onset* (inicio de la absorción óptica), es de 2.1 y 2.0 eV respectivamente.

Los cambios de Stokes son de 4585 cm^{-1} para CA y de 5078 cm^{-1} para MCA, lo que revela la pérdida de energía no radiativa entre los niveles de vibración durante el proceso de excitación y emisión [45]. En la Figura 4.6 se presentan los espectros normalizados de absorción y emisión de CA y MCA. Se puede observar cómo se acercan a la imagen reflejada en ambas moléculas, lo que indica estados vibratorios similares en los procesos de excitación y relajación.

Molecule	$\lambda_{\text{abs max}}$ (nm)	ϵ (l/mol cm)	Bandgap _{opt} (eV)	$\lambda_{\text{emm max}}$ (nm)	Stokes shift (cm ⁻¹)	Fluorescence ^a
CA	496	1443	2.1	663	4585	49,754.5
MCA	496	558	2.0	642	5078	51,977

^aAt the same concentration: 3.9×10^{-3} M

Tabla 4.5: Propiedades ópticas de CA y MCA en solución.

Sin embargo, el cambio de longitud de onda de emisión indica la proliferación de procesos de relajación vibracional en MCA concerniente a CA, esto puede estar relacionado con el número de conformaciones que MCA puede adquirir en ausencia de los enlaces de hidrógeno encontrados en CA. En la Figura 4.8 se muestran los espectros normalizados obtenidos en película, se intensifican las interacciones intermoleculares, se observa un comportamiento similar al observado en los espectros en solución, asociado a la ausencia de grupos OH en la MCA, con un cambio en términos de emisión de MCA con respecto a CA (Tabla 4.5).

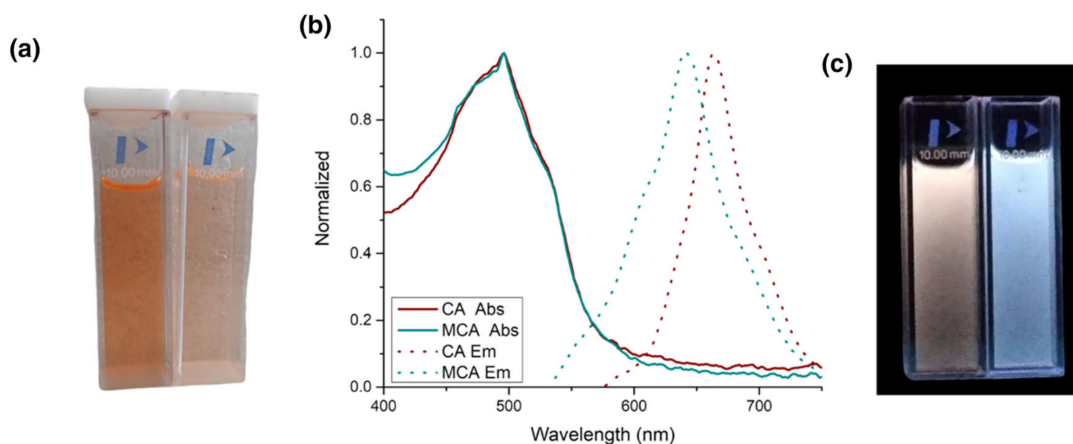


Figura 4.6: (a) CA y MCA a una concentración de 3.9×10^{-3} M, (b) absorción normalizada (línea sólida) y emisión (línea discontinua) espectros CA vs. MCA en solución, (c) CA y MCA bajo lámpara UV.

4.3. Propiedades ópticas no lineales

La Figura 4.9(a) muestra los valores de transmitancia normalizados para la apertura abierta. Los datos muestran que las muestras CA y MCA tienen un comportamiento

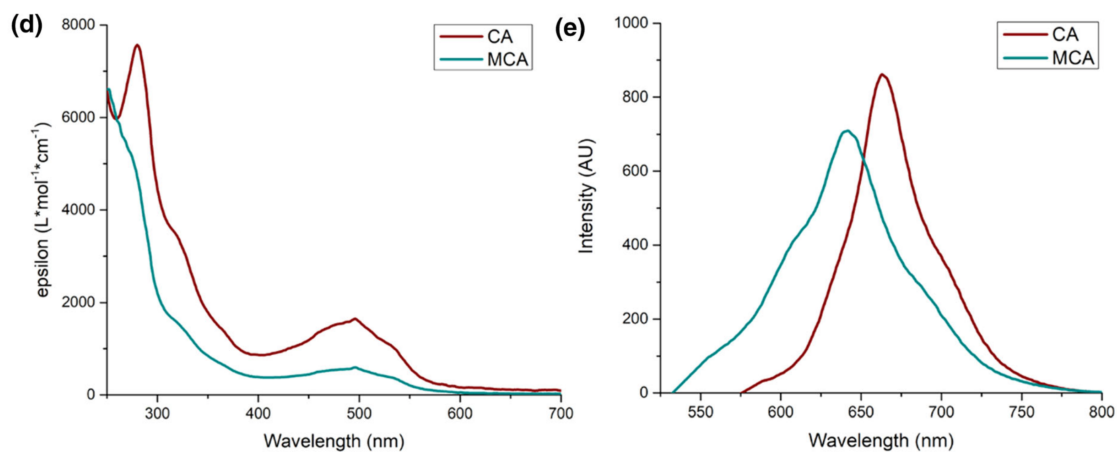


Figura 4.7: (d) Espectros de absorción: absorptividad vs longitud de onda de CA y MCA, (e) espectros de emisión de CA y MCA a la misma concentración.

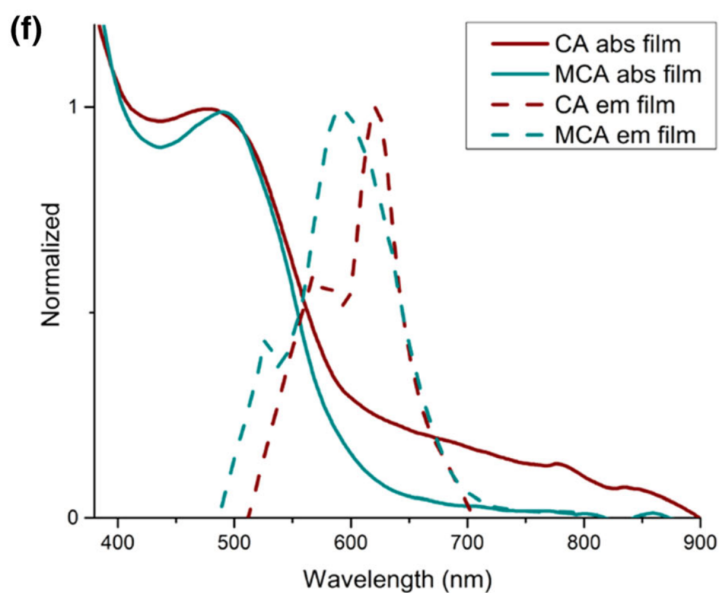


Figura 4.8: (f) Absorción normalizada (línea sólida) y emisión (línea discontinua) espectros CA vs. MCA en película.

de absorbedores saturables, la transmitancia aumenta con el aumento de la intensidad óptica. Ambas muestras muestran un valor negativo β . Una causa probable de este tipo de comportamiento se atribuye a los efectos térmicos causados por la absorción de la radiación láser. La Figura 4.9(b) muestra la transmitancia normalizada obtenida para la caja de apertura cerrada. Es posible observar un valle seguido de un pico. Este

Molecule	Onset reduction (V)	Onset oxidation (V)	I_p HOMO (eV)	E_a LUMO (eV)	Band gap (eV)
CA	1.67	- 1.41	- 6.07	- 2.99	3.08
MCA	2.50	- 0.57	- 6.90	- 3.83	3.07

Tabla 4.6: Propiedades electroquímicas del ácido carmínico y el ácido carmínico funcionalizado.

comportamiento permite interpretar que la muestra tiene un índice de refracción no lineal positivo n_2 . Tanto las moléculas de CA como las de MCA muestran este tipo de comportamiento no lineal.

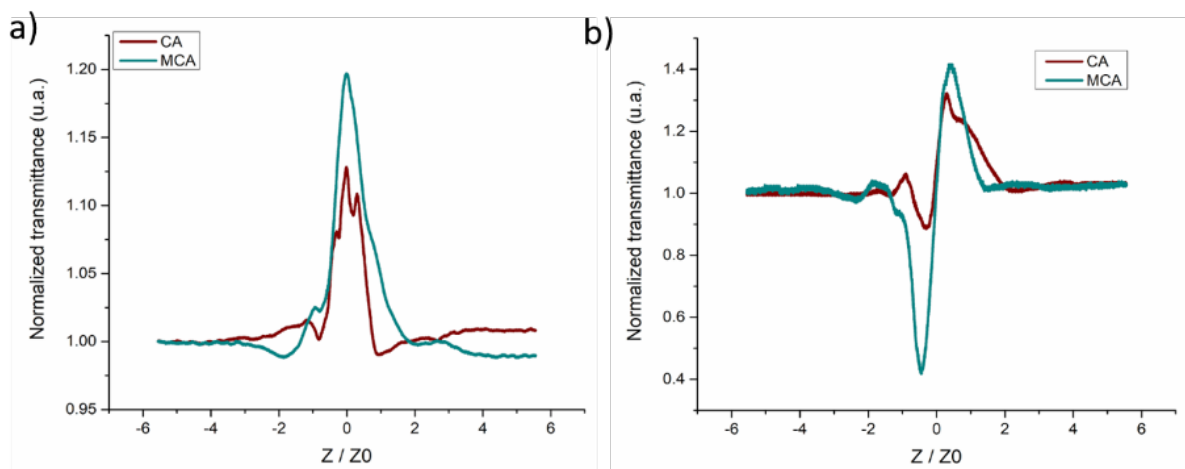


Figura 4.9: Curvas Z-scan de transmitancia normalizada, (a) apertura abierta y (b) apertura cerrada, para muestras CA y MCA.

4.4. Caracterización electroquímica

Las propiedades electroquímicas se evaluaron aplicando la técnica CV en un electrodo de trabajo con una película del compuesto. Los datos electroquímicos se enumeran en la Tabla 4.6 y los voltamperogramas cíclicos se presentan en la Figura 4.10. En la región de reducción, se observa la formación de anión radical π a diferentes potenciales, el de menor energía en el caso del compuesto funcionalizado, también se aprecian procesos redox cuasireversibles.

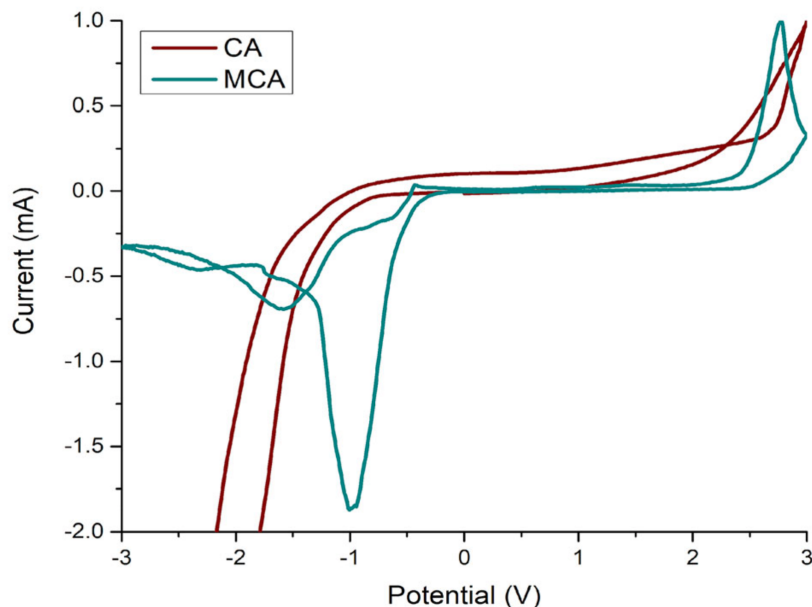


Figura 4.10: Voltamperogramas de CA y MCA vs. SCE.

Para obtener los valores de los orbitales fronteraizos (HOMO, LUMO) se obtienen los potenciales de oxidación y reducción *onset*, que se define como el potencial en el que inicia la inyección de huecos o electrones al orbital HOMO y LUMO, respectivamente. Los valores electroquímicos indican un intervalo de banda de 3.08 eV y 3.07 eV para CA y MCA, respectivamente. Las interacciones intermoleculares se intensifican en estado sólido e impactan fuertemente en las propiedades de estos compuestos. Con base en los valores obtenidos a partir de los niveles de energía HOMO y LUMO, se puede afirmar que MCA es un buen candidato como material de transporte de electrones, ETM [46, 47].

La metilación CA permitió modificar los valores de los orbitales fronteraizos, lo que permite que MCA coincida con los niveles de energía requeridos para ser utilizados como ETL en una celda solar de perovskita, para reemplazar materiales convencionales como PEDOT:PSS, como se puede ver en la Figura 4.11. Los valores experimentales DE HOMO y LUMO son consistentes con los estimados por DFT.

También es importante señalar que la estructura química no saturada de MCA puede contribuir a una transferencia de carga eficiente, reduciendo las trampas y la pérdida de eficiencia debido a la recombinación de carga. Los grupos methoxy, como en el caso de Spiro-OMeotad, tienen la función de interactuar fuertemente con la capa de

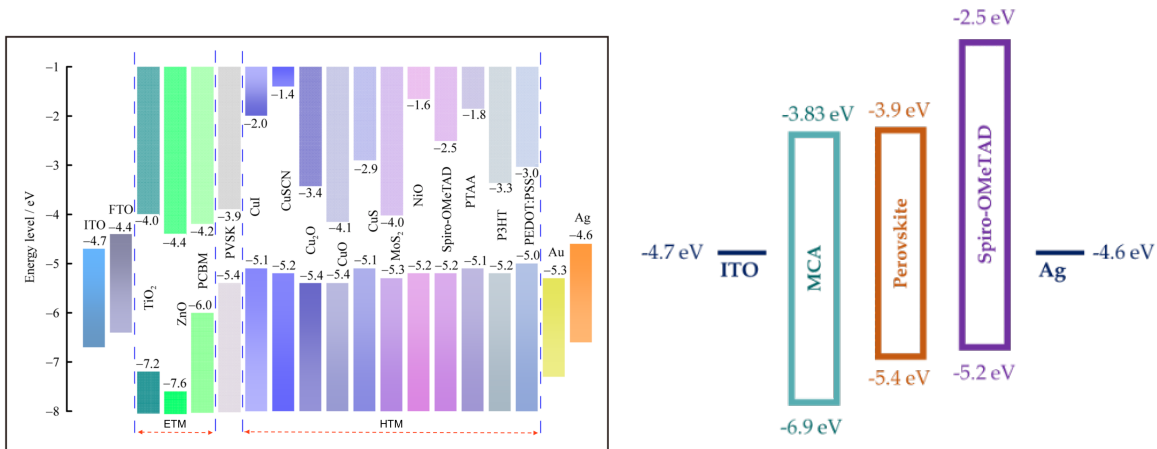


Figura 4.11: Diagramas de nivel de energía de materiales p-i-n estructura plana utilizada en celdas solares de perovskita, colocando MCA como la capa transportadora de electrones

perovskita [48, 49].

4.5. Curvas corriente-voltaje del modelo

Para el análisis de los resultados de la solución numérica del sistema de ecuaciones de continuidad, se utiliza el solver de ecuaciones diferenciales parciales de MATLAB y la herramienta de elemento finito. La discretización vía elemento finito, es una técnica que requiere de una formulación variacional del problema donde se pide que la solución sea continua y diferenciable por pedazos. La formulación variacional facilita el tratamiento de los problemas al usar métodos numéricos para resolver ecuaciones diferenciales parciales. Elemento finito hace uso de una base de funciones de prueba, por lo que es importante definir los espacios adecuados para un análisis teórico, continuo y discreto.

Mencionar que solo se resolvió un caso para un circuito simple con parámetros y condiciones constantes, ya que para un problema más complejo que ya involucra parámetros variables los métodos matemáticos numéricos para encontrar una solución deben ser más rigurosos y no se garantiza una solución a corto plazo, esta investigación para parámetros variables es un trabajo pendiente que se debe seguir para un futuro. Los algoritmos se trabajaron en MATLAB versión 7.14.0.739 (*R2018a*) y se ejecutaron en una laptop con procesador Intel Core i5 Duo, 2.5 GHz y 4 GB de RAM bajo el sistema operativo Mac OS X.

Los parámetros predeterminados en la Tabla 4.7 para una celda solar base perovskita Spiro-OMeTAD/perovskita/TiO₂, son los reportados en la literatura [58]. Considerando los portadores iónicos Spiro-OMeTAD/perovskita/TiO₂ podemos ver la cinética de carga en el dispositivo a través de las curvas corriente(A)-voltaje(V). Los valores de las curvas corriente(A)-voltaje(V) se calcularon con elementos bilineales con un tamaño de malla fina.

Para validar la solución se propuso una solución analítica de las ecuaciones (3.9)-(3.11), con la cual se determinaron las curvas de corriente(A)-voltaje(V). Después de un análisis de la solución analítica del modelo se observa que efectivamente existe el flujo de electrones que ya se había observado de manera experimental a través del band gap teórico en la caracterización electroquímica.

Tipo de capa	Material	Grosor	Phi_EA(HOMO)	Phi_IP(LUMO)	EF0	Et	Nc	Nv	mu_n	mu_p
electrodo					-4.8					
capa	Spiro	2.00E-05	-2.8	-4.9	-4.8	-4.75	1.00E+19	1.00E+19	0.02	0.02
capa activa	MAPICl	4.00E-05	-3.8	-5.4	-4.6	-4.6	1.00E+19	1.00E+19	2.00E+01	2.00E+01
capa	TiO ₂	1.00E-05	-4.1	-6.4	-4.2	-4.25	1.00E+19	1.00E+19	1.00E-01	1.00E-01
electrodo					-4.2					

Tabla 4.7: Parámetros del dispositivo, capas semiconductoras y bandas de energía.

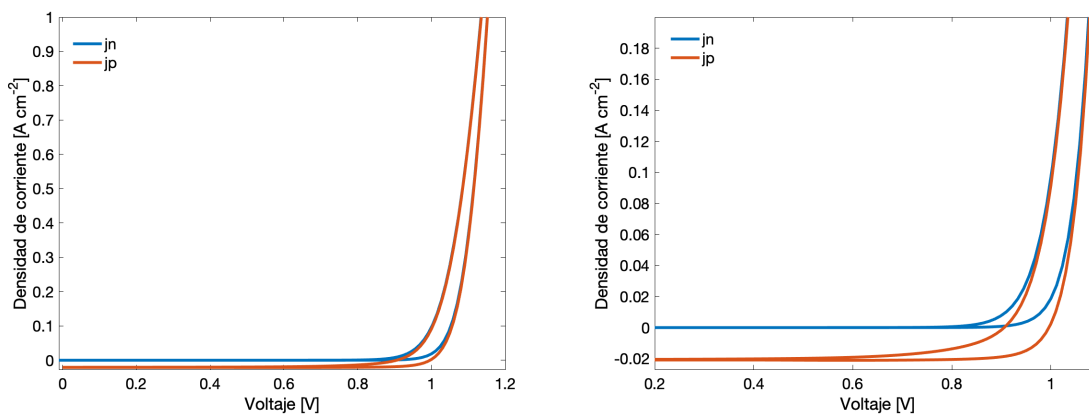


Figura 4.12: Curvas corriente-voltaje de la solución analítica, en celdas solares Spiro-OMeTAD/perovskita /TiO₂, para $V_0 = 0.2 V$.

En la Figura 4.12 las curvas corriente(A)-voltaje(V) del modelo para un circuito con una unión de 2 capas de electrones y huecos tipo p-i-n, en un dispositivo solar base perovskita estructurado con capas Spiro-OMeotad/perovskita/TiO₂. La solución analítica del modelo se obtiene con condiciones dadas en la Tabla 4.7 para un voltaje inicial $V_0 = 0.2 V$. En este caso el modelo junto con la ecuación de Poisson se resuelve aplicando una concentración de portadores $p(x) = p_0 = 1 \times 10^6$ y $n(x) = n_0 = 2 \times 10^6$ en $t = 1 s$, esto es, condiciones iniciales y condiciones de frontera tipo Dirichlet para una zona de agotamiento tipo n y p .

La solución muestra que existe flujo de electrones y huecos, portadores tipo n y p , Figura 4.12. Los valores de los parámetros que generan las condiciones en el dispositivo donde los electrones alcanzan la energía suficiente para superar la barrera energética y hacen que ocurra la difusión.

Tipo de carga	Material	Grosor	Phi_EA(HOMO)	Phi_IP(LUMO)	EFO	Et	Nc	Nv	mu_n	mu_p
electrodo					-4.8					
Capa	Spiro	2.00E-05	-2.5	-5.2	-4.8	-4.75	1.00E+19	1.00E+19	0.02	0.02
Capa activa	MAPICl	4.00E-05	-3.8	-5.4	-4.6	-4.6	1.00E+19	1.00E+19	2.00E+01	2.00E+01
Capa	MCA	1.00E-05	-3.83	-6.9	-4.2	-4.25	1.00E+19	1.00E+19	1.00E-01	1.00E-01
electrodo					-4.2					

Tabla 4.8: Parámetros del dispositivo, con capa de electrones MCA y bandas de energía.

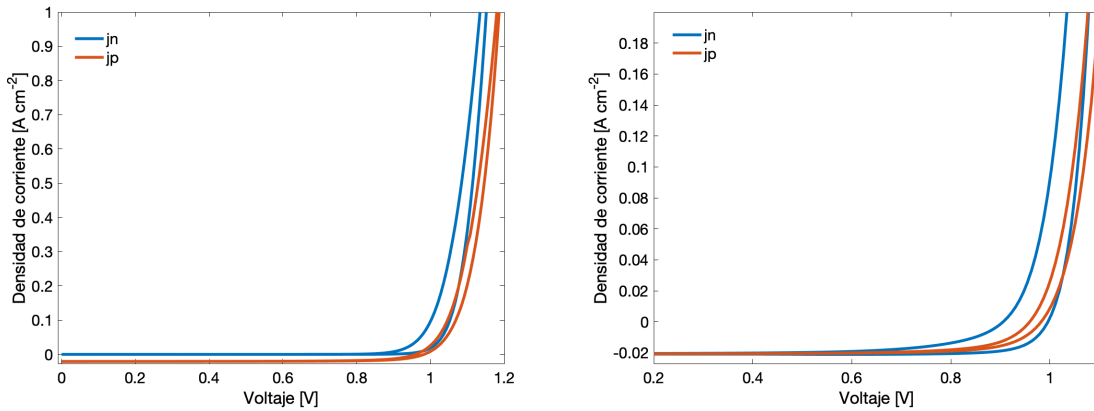


Figura 4.13: Curvas corriente-voltaje, Spiro-OMeTAD/perovskita /MCA, $V_0 = 0.2 V$.

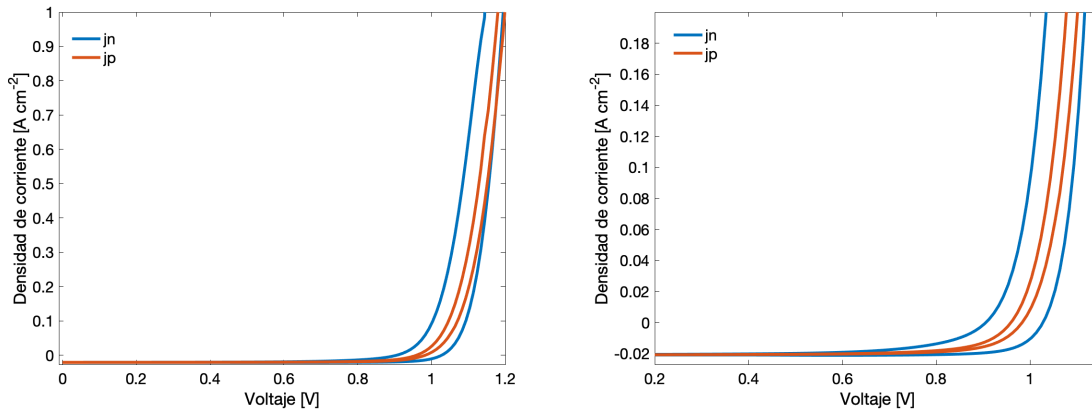


Figura 4.14: Curvas corriente-voltaje, Spiro-OMeTAD/perovskita /MCA, $V_0 = 0.4 V$.

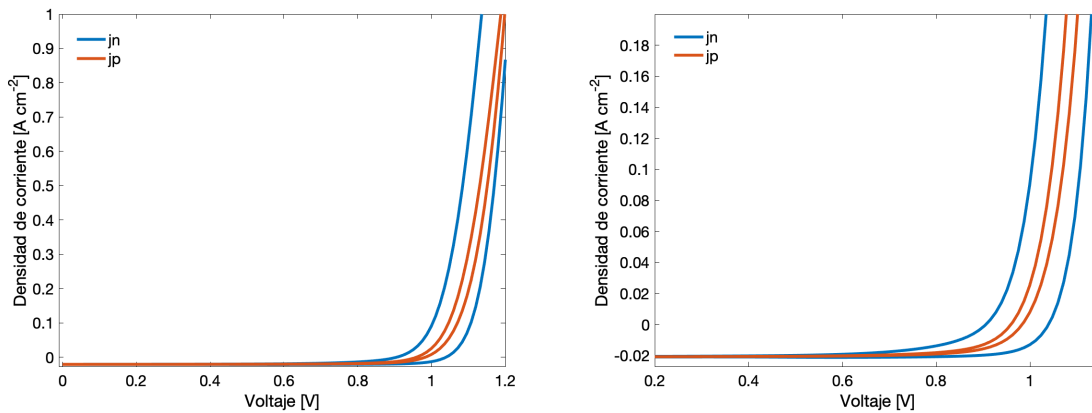


Figura 4.15: Curvas corriente-voltaje, Spiro-OMeTAD/perovskita /MCA, $V_0 = 0.6 V$.

Ahora analizamos el modelo para el material en estudio, el ácido carminíco funcionalizado (MCA) con su valor del band gap se calcularon nuevos parámetros, ver Tabla 4.8 para el dispositivo solar con estructura Spiro-OMeTAD/perovskita/MCA. De las pruebas y estudios experimentales se observó que el material orgánico MCA presenta mejores propiedades para ser usado como capa de electrones en lugar de una capa portadora de huecos, por esta razón se reemplaza el material con la capa portadora de electrones TiO₂.

Al reemplazar la capa de electrones con el material semiconductor MCA, podemos ver el

comportamiento de la cinética de carga a través de las curvas corriente(A)-voltaje(V) para diferentes valores de voltaje (V) inicial. En las Figuras 4.13 - 4.15 con capa MCA se observa que existe una mayor fracción de electrones que se mueven en la capa activa en relación a la fracción de huecos.

El flujo de electrones cambia con la variación del voltaje aplicado, lo cual es lo que se esperaría en las curvas corriente(A)-voltaje(V) para diferentes valores de voltaje (V). La voltamperometría cíclica brinda información sobre el flujo o concentración de cargas de un sistema, donde observamos en las Figuras 4.13 - 4.15 que hay un valor significativo de flujo de electrones j_n cada vez que se varía el valor del voltaje.

Conclusiones

Se obtuvo con éxito la metilación del ácido carmínico. CA y MCA presentaron respuestas ópticas no lineales, relacionadas con la naturaleza polar de ambas estructuras moleculares; esta respuesta no lineal puede estar asociada con un comportamiento de absorbedores saturables. CA y MCA presentaron valores similares de propiedades ópticas de (2.0 eV) y band gaps electroquímicos de (3.0 eV).

Sin embargo, la MCA presenta diferencias en el espectro de emisión que se relaciona con un aumento en el proceso de relajación vibracional, también en los valores de los niveles de energía HOMO y LUMO, lo que permite que la MCA sea de un interés atractivo para ser utilizado como material para la capa de transporte de electrones en una celda solar de base perovskita.

La funcionalización de moléculas como el ácido carmínico es una forma prometedora de obtener materiales con interesantes propiedades ópticas, pigmentos extraídos de fuentes naturales, que implican un proceso más económico y sostenible. A través de los resultados obtenidos, es posible proponer la evaluación de los derivados de MCA para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

En la solución del modelo para el caso de un circuito simple que describe al dispositivo solar fotovoltaico con parámetros, condiciones de frontera y región activa constante; se concluye que el material semiconductor MCA permite un flujo significativo de electrones en la capa activa, con igual o mayor concentración de portadores que los materiales altamente dopados de electrones como el TiO₂. Así mismo, la evaluación de MCA como ETM en la fabricación y optimización de un dispositivo fotovoltaico tipo perovskita, se vuelve altamente atractivo y rentable debido a sus características intrínsecas

En el planteamiento del problema matemático se presentaron algunas dificultades en la estructuración del modelo, entre otras la definición de las condiciones de frontera y la elección de un método de solución numérica adecuado. Es importante mencionar, que para tener resultados aplicables en la vida real se debe tener un modelo matemático bien planteado y consistente. En el caso considerado, en el que se tienen condiciones que pretenden simular la realidad, el efecto de considerar un problema complejo de una región de capas y parámetros variables, ocasiona que el problema presente inestabilidades numéricas. Para reducir las inestabilidades numéricas se debe optar por métodos numéricos más rigurosos como *Crank-Nicholson* y *Mínimos Cuadrados* para la discretización del problema por elemento finito.

Bibliografía

- [1] Brandsrud M.A., Seima E., Lukacs R., Kohler A., Marstein E.S., Olsena E., Blümel R. (2019) Exact ray theory for the calculation of the optical generation rate in optically thin solar cells. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 105. 25-138.
- [2] Bartholazzi G., Pacheco R., Menezes A., Pinheiro W. A., Cruz L. R. (2020) Influence of substrate temperature on the chemical, microstructural and optical properties of spray deposited $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite thin films. *Journal of Materials Research and Technology*, 9. 3411-3417.
- [3] Idígoras J., Aparicio F. J., Contreras-Bernal L., Ramos Terrón S., Alcaide M., Sánchez-Valencia J. R., Borrás A., Barranco A., Anta J. A. (2018) Enhancing Moisture and Water Resistance in Perovskite Solar Cells by Encapsulation with Ultrathin Plasma Polymers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10. 11587-11594.
- [4] Sun X., Asadpour R., Nie W., Mohite A. D., and Alam M. A. (2015) A Physics-Based Analytical Model for Perovskite Solar Cells, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5. 1389-1394.
- [5] Wang D., Wright M., Elumalai N. K., and Uddin A. (2016) Stability of perovskite solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 147. 255-275.
- [6] Park N. G. (2015) Perovskite Solar Cells: An Emerging Photovoltaic Technology, *Mater. Today*, 18. 65-72.

-
- [7] Zheng L., Mac Y., Wang Y., Xiao L., Zhang F. and Yang. H. (2017) Hole Blocking Layer-Free Perovskite Solar Cells with over 15 % Efficiency, *Energy Procedia*, 105. 188-193.
- [8] Contreras-Bernal L., Aranda C., Valles-Pelarda M., Ngo T. T., Ramos-Terrón S., Gallardo J. J., Navas J., Gerrero A., Mora-Seco I., Idígoras J. and Anta J. A. (2018) Homeopathic Perovskite Solar Cells: Effect of Humidity during Fabrication on the Performance and Stability of the Device, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122. 5341-5348.
- [9] Contreras L. , Idígoras J., Todinova A., Salado M., Kazim S., Ahmad S. and Anta J. (2016) A. 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.
- [10] Li, C. Han C., Zhang Y., Zang Z., Wang M., Tang X., Du J. (2017) Enhanced photoresponse of self-powered perovskite photodetector based on ZnO nanoparticles decorated *CsPbBr₃* films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 172. 341-346.
- [11] Kulbak M., Gupta S., Kedem N., Levine I., Bendikov T., Hodes G. and Cahen D. (2016) Cesium Enhances Long-Term Stability of Lead Bromide Perovskite-Based Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, 7. 167-172.
- [12] Malek F.H., Alaridhee T., Hussein A.A., Al-Saeed A.H.M. (2021) Effects of static magnetic field on dye extracted from *Anchusa-Italica* through optimization the optoelectronic properties, *Int. J. Nonlinear Anal. Appl.*, 12. 949.
- [13] Vohra V. (2018) Computational Predictions and Microwave Plasma Synthesis of Superhard Boron-Carbon Materials, *Materials (Basel)*, 11(12). 2579.
- [14] Guillermin D., Debrouse T., Trigueiro P., Viguerie L., Rigaud B., Morlet-Savary F., Balme S., Janot J.M., Tielens F., Michot L., Lalevee J., Walter P., Jaber M. (2019) Dye-Sensitized Solar Cells Prepared with Mexican Pre-Hispanic Dyes, *Dyes Pigments*, 160. 97.
- [15] Choubey R.K., Trivedi R., Das M., Sen P.K., Sen P., Kar S., Bartwal K.S., Ganeev R.A., Cryst J. (2009) Growth and study of nonlinear refraction and absorption in Mg doped LiNbO₃ single crystals, *Growth*, 311. 2597.
- [16] Patra S.K., Dadhich B.K., Bhushan B., Choubey R.K., Priyam A. (2021) Nonlinear Absorption and Refraction of Highly Monodisperse and Luminescent ZnTe

- Quantum Dots and Their Self-Assembled Nanostructures: Implications for Optoelectronic Devices, ACS Omega, 6 (46). 31375-31383.
- [17] Favaro G., Miliani C., Romani A., Vagnini M., Chem J. (2002) Role of protolytic interactions in photo-aging processes of carminic acid and carminic lake in solution and painted layers, Soc. Perkin Trans, 2(2). 192.
- [18] Ramadan A. J., Rochford L. A., Fearn S., and Snaith H. J. (2017) Processing Solvent Dependent Electronic and Structural Properties of Cesium Lead Triiodide Thin Films, J. Phys. Chem. Lett., 8. 4172-4175.
- [19] Todinova A., Idígoras J., Salado M., Kazim S. and Anta J. A. (2015) Universal Features of Electron Dynamics in Solar Cells with TiO_2 Contact: From Dye Solar Cells to Perovskite Solar Cells, J. Phys. Chem. Lett., 6. 3923-3939.
- [20] Jin Z., Guo Y., Yuan S., Zhao J, Liang X., Qin Y., Zhang J. and Ai X. (2020) Modification of NiO_x hole transport layer for acceleration of charge extraction in inverted perovskite solar cells, RSC Adv., 10. 12289-12296.
- [21] Gil B., Kim J., A. Yun J., Park K., Cho J., Park M. and Park B. (2020) $CuCrO_2$ Nanoparticles Incorporated into PTAA as a Hole Transport Layer for 85°C and Light Stabilities in Perovskite Solar Cells, Nanomaterials, 10. 1669.
- [22] Singh A. K., Pilz P., Kalbacher M. Z., Gorke T. (2012) Numerical simulation of tracer transport in the Altmark gas field, Environmental Earth Sciences, 67 (2). 537-548.
- [23] Krc J., Zeman M., Luxemburg S. L. (2009) M. Topic. Modulated photonic-crystal structures as broadband back reflectors in thin-film solar cells, Appl. Phys. Lett., 94. 153501.
- [24] Spinelli P., Polman A. (2014) Light trapping in thin crystalline si solar cells using surface mie scatterers, IEEE J. Photovolt, 4 (2). 554-559.
- [25] Klaus J., Olindo I., Arno H. M., Smets R., René A. CMM., Zeman S. M. (2014) Energy. Klaus J., Olindo I., Arno H. M., Smets R., René A. CMM., Zeman S. M. Solar Energy (first ed. Delft University of Technology, 4-11).
- [26] Romero D., Maldonado J. L., Barbosa O., Rodríguez M., Pérez E., Fuentes R., de la Rosa G. (2015) Polymer Solar Cells Based on P3HT:PC71BM Doped at Different Concentrations of Isocyanate-Treated Graphene, Synthetic Met, 200. 91-98.

- [27] Portela D. (2014-2015) Síntesis y Caracterización de Materiales Fotovoltaicos Para Paneles Solares de Bajo Coste y Alta Eficiencia. Portela D. Memoria del trabajo de fin de grado en química (Universidade da Coruna, 20-50).
- [28] Grandidier J., Callahan D. M., Munday J. N., Atwater H. A. (2011) Light absorption enhancement in thin-film solar cells using whispering gallery modes in dielectric nanospheres, *Adv. Mater.*, 23 (10). 1272-1276.
- [29] Ogawa K. T. H., Ichimura Y., Chihara T., Teratani S. (1986) Methylation of alcohols, phenols, and carboxylic acids, and selective monomethylation of diols and dicarboxylic acids with dimethyl sulfate by use of alumina, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 59. 2481.
- [30] Li S., Cao Y. L., Li W. H., Bo Z. S. (2021) A brief review of hole transporting materials commonly used in perovskite solar cells, *Rare Met.*, 40. 2712.
- [31] Frisch D. J., Trucks M. J., Schlegel G. W., Scuseria H. B., Robb G. E., Cheeseman M. A., Scalmani J. R., Barone G., Petersson V., Nakatsuji G. A., Li H., Caricato X., Marenich M., Bloino A., Janesko J., Gomperts B. G., Mennucci R., Hratchian B. (2016) Gaussian 09w, *J. Am. Chem. Soc.*, 137. 3811.
- [32] Afolabi S. O., Semire B., Idowu M. A. (2021) Electronic and optical properties' tuning of phenoxazine-based $D - A_2 - \pi - A_1$ organic dyes for dye-sensitized solar cells. DFT/TDDFT investigations, *Heliyon*, 7. e06827.
- [33] Hamam K. J., Alomari M.I. (2017) study of the optical band gap of zinc pht-halocyanine nanoparticles using UV-Vis spectroscopy and DFT function, *Appl. Nanosci.* 7. 261.
- [34] Cardona C. M., Li W., Kaifer A. E., Stockdale D., Bazan G. C. (2011) Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell, *Adv. Mater.*, 23. 2367.
- [35] Shahzad N., Shah S.M., Munir S., Hana A., Jabeen U., Nosheen E., Habib B., Khan A.U., Hassan Z., Siddiq M., Hussain H. (2015) Charge-transfer complexation at carminic acid-CdS interface and its impact on the efficiency of dye-sensitized solar cells, *J. Electron. Mater.*, 44. 1167.
- [36] Yang M., Chen X., Zou Y., Pan C., Liu B., Zhong H. (2013) A solution-processable D-A-D small molecule based on isoindigo for organic solar cells, *J. Mater. Sci.*, 48. 1014.

- [37] Saboor A. , Shah S.M., Hussain H. (2019) Band gap tuning and applications of ZnO nanorods in hybrid solar cell: Ag-doped verses Nd-doped ZnO nanorods, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 93. 215.
- [38] Li Y., Qi D., Song P., Ma F. (2015) Fullerene-based photoactive layers for heterojunction solar cells: Structure, absorption spectra and charge transfer process, *Materials (Basel)*., 8. 42.
- [39] Arulmozhi S., Raj M. V. A., Madhavan J. (2011) HOMO, LUMO analysis and first order hyperpolarizability of 2-amino-5-chloro benzophenone using computational methods, *Der Chem. Sin.*, 2. 158.
- [40] Wang H., Shen Z., Ye J., Wang H., Qiu Y. (2019) DFT Studies on Second-order Nonlinear Optical Response of Ir (C^N)₂ (pic) Complexes, *Chem. Res. Chin. Univ.*, 35. 333.
- [41] Ye J.T., Wang L., Wang H.Q., Pan X.M., Xie H.M., Qiu Y.Q. (2018) Effective impact of dielectric constant on thermally activated delayed fluorescence and nonlinear optical properties: through-bond/-space charge transfer architectures, *J. Phys. Chem. C.*, 122. 18850.
- [42] Pielak K. , Bondu F., Sanguinet L., Rodriguez V. , Castet F., Champagne B. U. (2019) Acido-triggered switching of the second-order nonlinear optical properties of a ferrocenyl-containing indolino-oxazolidine derivative, *Dyes Pigments.*, 160. 641.
- [43] Beaujean P., Bondu F., Plaquet A., Garcia-Amoros J., Cusido J., Raymo F.M., Castet F., Rodriguez V., Champagne B., Am J. (2016) Oxazines: a new class of second-order nonlinear optical switches, *Chem. Soc.*, 138. 5052.
- [44] Hamam K.J., Alomari M.I. (2017) A study of the optical band gap of zinc phthalocyanine nanoparticles using UV-Vis spectroscopy and DFT function, *Appl. Nanosci.*, 7. 261.
- [45] Fournier F., Viguerie L., Balme S., Janot J.M., Walter P., Jaber M. (2016) Physico-chemical characterization of lake pigments based on montmorillonite and carminic acid, *Appl. Clay Sci.*, 130. 12.
- [46] Lin L., Jones T.W., Yang T.C., Duffy N.W., Li J., Zhao L., Chi B., Wang X., Wilson G.J. (2020) Inorganic electron transport materials in perovskite solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, 31. 2008300.

- [47] Lian J., Lu B., Niu F., Zeng P., Zhan X. (2018) Electron transport materials in perovskite solar cells, *Small Methods.*, 2(10). 1800082.
- [48] Mahmood K., Sarwar S., Mehran M.T. (2017) Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties, *RSC Adv.*, 7. 17044.
- [49] Pan H., Zhao X., Gong X., Li H., Ladi N.H., Zhang X.L., Huang W., Ahmad S., Ding L., Shen Y., Wang M., Fu Y. (2020) Advances in design engineering and merits of electron transporting layers in perovskite solar cells, *Mater. Horizons*, 7. 2276.
- [50] Poortmans J., Arkhipov V. (2006) *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications* (first ed. USA, 1-09).
- [51] Santiago F. F., Kulbak M., Zohar A., Vallés-Pelarda M., Hodes G., Cahen D., and Mora-Seró I. (2017) Deleterious effect of negative capacitance on the performance of halide perovskite solar cells, *Energy Letters*, 7. 9.
- [52] Wang T., Chen J., Wu G. and Li M. (2016) Optimal design of efficient hole transporting layer free planar perovskite solar cell, *Science China Materials*, 59. 703-709.
- [53] Wang S., Cabrerós A., Yang Y., Hall A. S., Valenzuela S., Luo Y., Correa-Baena J. P., Kim M., Fjeldberg S., Fenning D. P., Meng Y. S. (2020) Impacts of the Hole Transport Layer Deposition Process on Buried Interfaces in Perovskite Solar Cells, *Cell Reports Physical Science*, 1. 7.
- [54] Chrzanowski M., Kuchowicz M., Szukiewicz R., Sitarek P. (2020) Enhanced efficiency of quantum dot lightemitting diode by sol-gel derived $Zn_{1-x}Mg_xO$ electron transport layer, *Organic Electronics*, 80. 105656.
- [55] Hou M., Xu Y., Tian Y., Wu Y., Zhang D., Wang G., Li B., Ren H., Li Y., Huang Q., Ding Y., Hou G., Zhao Y., Zhang X. (2021) Synergistic effect of MAI and DMF towards efficient perovskite solar cells, *Organic Electronics*, 88. 106005.
- [56] Bachelet A., Chabot M., Ablat A., Akimiya K., Hirsch L., Abbasa M. (2021) Low voltage operating organic light emitting transistors with efficient charge blocking layer, *Organic Electronics*, 88. 106024.
- [57] Ledwon P. (2019) Recent advances of donor-acceptor type carbazole-based molecules for light emitting applications, *Organic Electronics*, 75. 105422.

-
- [58] Hirschl C., Biebl-Rydlo M., DeBiasio M., Muehleisen W., Neumaier L., Scherf L., Oreski G., Eder G., Chernev B., Schwab W., Kraft M. (2013) Determining the degree of crosslinking of ethylene vinyl acetate photovoltaic module encapsulants- A comparative study, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 116. 203-218.
- [59] Minemoto T., Murata M. (2014) Impact of work function of back contact of perovskite solar cells without hole transport material analyzed by device simulation, *Current Applied Physics*, 14. 1428-1433.
- [60] Minemoto T., Murata M. (2015) Theoretical analysis on effect of band offsets in perovskite solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 133. 8-14.
- [61] D'Innocenzo V., Grancini G., Alcocer M., Kandada A. R., Stranks S., Lee M., Lanzani G., Snaith H. And Petrozza A. (2014) Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites, *Nature Communications*, 5. 3586.
- [62] Nelson J. A. (2003) *The physics of solar cells*, World Scientific Publishing Company (first ed. UK, 41-75).