



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
ENERGÍA-SOLAR FOTOVOLTAICO

TECNOLOGIAS EN MATERIALES PARA MEJORAR LA EFICIENCIA DE LAS CELDAS SOLARES BASADAS EN  
CALCOGENUROS Y PEROVSKITAS

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
EULISES REGALADO PEREZ

TUTOR PRINCIPAL  
Dr. XAVIER MATHEW, IER-UNAM

COMITÉ TUTOR  
Dra. MOU PAL, IF-BUAP  
Dr. GIUSEPPE PIRRUCIO, IF-UNAM  
Dra. NINI ROSE MATHEWS, IER-UNAM  
Dr. SERGIO ALBERTO GAMBOA SANCHEZ, IER-UNAM

TEMIXCO, MORELOS, ENERO 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dra. Hailin Zhao Hu

Secretario: Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez

1 er. Vocal: Dr. Xavier Mathew

2 do. Vocal: Dr. Arturo Fernández Madrigal

3 er. Vocal: Dra. Mou Pal

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de Energías Renovables, UNAM, Temixco, Morelos.

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. Xavier Mathew



---

**FIRMA**

## **DEDICATORIA**

Quiero dedicar esta tesis a los dos grandes amores de mi vida: mi esposa Evelyn y mi hija Elisa, que me han animado en todos mis esfuerzos y me han brindado su amor y todas las formas de apoyo incondicional. Son una fuente eterna de inspiración.

Mis pensamientos también van para mis padres Juan y Carmen, y para mis hermanos Petty y Juan Carlos, quienes siempre me han apoyado y animado en cada decisión que he tomado.

## **AGRADECIMIENTOS**

Primeramente, a Dios por permitirme culminar este proyecto.

A mi director de tesis, el Dr. Xavier Mathew, y a la Dra. Nini Rose Mathews por sus valiosos consejos y apoyo incondicional.

A mis revisores: Dra. Zhao Hu Hailin, Dra. Mou Pal, Dr. Gamboa Sánchez Sergio Alberto, y Dr. Fernández Madrigal Arturo, por la disponibilidad y sugerencias realizadas para mejorar el presente trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada durante mis estudios de doctorado, CVU 517302.

A los proyectos CeMIE-Sol PY-207450/25, CeMIE-Sol PY-207450/28, y Fronteras de la Ciencia 2016 #2024.

Al Instituto de Energías Renovables de la UNAM, por haberme permitido llevar a cabo este trabajo como un miembro más de su comunidad. Al Mtro. Gildardo Casarrubias Segura por su valioso apoyo técnico en el laboratorio de Celdas Solares del IER-UNAM. A la M.C. Maria Luisa Ramon Garcia, por su colaboración en las mediciones de XRD. Al Ing. Rogelio Moran Elvira, por su apoyo en el análisis de microscopía electrónica. Al Dr. Yogesh Kumar y al M.C. José Juan Jerónimo Rendon, por sus importantes aportaciones a este trabajo.

Agradezco a todos mis amigos y compañeros del laboratorio de Celdas Solares, por todos los buenos momentos de convivencia y aprendizaje.

## RESUMEN

### **TECNOLOGIAS EN MATERIALES PARA MEJORAR LA EFICIENCIA DE LAS CELDAS SOLARES BASADAS EN CALCOGENUROS Y PEROVSKITAS**

Debido a su versatilidad, abundancia y respeto al medio ambiente, la energía solar es una de las fuentes de energías renovables más prometedoras. Las celdas solares convierten la energía solar en energía eléctrica mediante el llamado efecto fotovoltaico. El esfuerzo por mejorar la eficiencia de estas celdas y la reducción de sus costos de producción han sido una gran preocupación durante mucho tiempo. Para mejorar su eficiencia y acercarse al límite teórico, la optimización óptica se vuelve necesaria. La mejora en la captación de luz se puede lograr mediante la implementación de estrategias de aprovechamiento y reciclado de fotones para corregir las debilidades de las celdas solares estándar. Esto puede ser útil por ejemplo para desarrollar celdas más delgadas, lo que implica una menor cantidad de materia prima, pero manteniendo la eficiencia de conversión (PCE) de la celda. Otras estrategias también se basan en la mejora optoelectrónica de algunas de las capas involucradas en el transporte de carga de la celda.

En este trabajo, dos enfoques han sido desarrollados e implementados en dos diferentes tecnologías fotovoltaicas, con el fin de mejorar la eficiencia de conversión. El primer enfoque consiste en el uso de una capa convertidora de luz que se ha probado en celdas solares de telurio de cadmio (CdTe) para mejorar su fotocorriente y eficiencia. El otro enfoque, aplicado en celdas solares de perovskitas, consiste en la optimización de una capa transportadora de electrones basada en óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), para mejorar la eficiencia y estabilidad de la celda.

## **ABSTRACT**

### **MATERIAL TECHNOLOGIES TO IMPROVE THE PERFORMANCE OF SOLAR CELLS BASED ON CALCOGENIDES AND PEROVSKITES**

Solar energy is one of the most promising sources of renewable energy due to its versatility, abundance and environment-friendly nature. Solar cells convert solar light energy into electricity using the photovoltaic effect. The effort to improve the efficiency of these cells and reduce their production costs have long been a major concern. To address this issue and improve the efficiency to a level close to the theoretical limit, optical engineering approaches become necessary. The improvement in light-harvesting can be achieved by implementing photon management and recycling strategies to enhance the spectral response of standard solar cells. This approach can be useful to produce thinner solar cells, which implies less raw material without compromising the conversion efficiency (PCE) of the cell. Other strategies are based on the improvement of the optoelectronic properties of the layers involved in the charge transport.

In this work, two approaches have been developed and implemented in two different photovoltaic technologies, in order to improve the efficiency of the solar cells. The first approach is to use a luminescent down-shifting (LDS) layer to improve the photocurrent and efficiency, which is demonstrated with cadmium tellurium (CdTe) solar cells. The second approach concern to perovskite solar cells, where an optimized electron transport layer (ETL) based on tin oxide (SnO<sub>2</sub>) was used to improve the efficiency and stability of hybrid organic-inorganic device.

## PRODUCTIVIDAD

### Artículos

1. E. Regalado-Pérez, N.R. Mathews, X. Mathew, Eu(III) complex-polymer composite luminescence down-shifting layers for reducing the blue-losses in thin film solar cells, *Solar Energy* 199 (2020) 82-91.
2. Y. Kumar, Teresa Díaz Pérez, Oscar Andrés Jaramillo-Quintero, E. Regalado-Pérez, Paola M. Moreno Romero, N.R. Mathews, E. Pérez-Tijerina, X. Mathew, *Materials Science in Semiconductor Processing* 119 (2020) 105224.
3. Martín G. Reyes-Banda, E. Regalado-Perez, M.I. Pintor-Monroy, C.A. Hernández-Gutiérrez, M.A. Quevedo-López, X. Mathew, Effect of Se diffusion and the role of a thin CdS buffer layer in the performance of a CdSe/CdTe solar cell, *Superlattices and Microstructures* 133 (2019) 106219.
4. Evelyn B. Díaz-Cruz, Lucía González-Espinoza, E. Regalado-Pérez, Omar A. Castelo-González, M.C. Arenas-Arrocena, Hailin Hu, Tuning optoelectronic properties of SnS thin films by a kinetically controllable low temperature microwave hydrothermal method, *Journal of Alloys and Compounds* 797 (2019) 537-547.
5. T.G. Sanchez, E. Regalado-Pérez, X. Mathew, M.F. Sanchez, Y. Sanchez, E. Saucedo, N.R. Mathews, Ge doped  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ : An investigation on absorber recrystallization and optoelectronic properties of solar cell, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 198 (2019) 44-52.
6. Maykel Courel, A. Martinez-Ayala, T.G. Sanchez, E. Regalado-Perez, I. Montoya De Los Santos, N.R. Mathews, X. Mathew, Impact of Cd concentrations on the physical properties of  $\text{Cu}_2(\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x})\text{SnS}_4$  thin films, *Superlattices and Microstructures* 122 (2018) 324-335.
7. G. Angeles-Ordóñez, E. Regalado-Pérez, M.G. Reyes-Banda, N.R. Mathews, X. Mathew, CdTe/CdS solar cell junction activation: Study using  $\text{MgCl}_2$  as an environment friendly substitute to traditional  $\text{CdCl}_2$ , *Solar Energy Materials and Solar Cells* 160 (2017) 454-462.
8. G. Angeles-Ordóñez, E. Regalado-Pérez, M. G. Reyes-Banda, N. R. Mathews and X. Mathew, Junction Activation of CdTe/CdS Solar Cell Using  $\text{MgCl}_2$ , *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, pp. 142-145.

### Patentes:

1. Recubrimiento convertidor de fotones para mejorar la eficiencia de celdas solares y proceso de fabricación del mismo. X. Mathew, Nini Rose Mathews, Eulises Regalado Pérez. Oficina de patentes: Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (IMPI). Número de aplicación: MX/a/2016/001588.



## **Presentaciones en conferencias/congresos:**

1. Análisis de inhomogeneidad en celdas solares de perovskitas a través de fotoluminiscencia resuelta a diferentes profundidades ópticas. E. Regalado-Pérez, E.B Díaz-Cruz, J. Landa-Bautista, N. R. Mathews, X. Mathew, XIV Taller de Física de la Materia Condensada y Molecular, Cuernavaca, Morelos, 28-30 Sep 2020.
2. Propiedades ópticas y eléctricas de películas de SnO<sub>2</sub>, con nanopartículas metálicas de plata incorporadas, Julieta Landa-Bautista, E. Regalado-Pérez, N. R. Mathews, X. Mathew. VII Congreso Nacional de Estudiantes de Energías Renovables (CNEER), 22-24 Oct 2019, Temixco, Morelos.
3. Optimización del tratamiento postdeposito en celdas solares de CdTe/CdS. Marisol Hernández, E. Regalado-Pérez, Xavier Mathew, Tercer congreso “Cosechando Ciencia y Sembrando Innovación”, CeMIESOL, Cuernavaca, Morelos, 15-17 Jan 2019.
4. Effect of Ge in Kesterite: an investigation on film recrystallization, and opto-electronic properties of CdS/CZTGS solar cell, Tenoch Gonzalez Sanchez, Xavier Mathew, Edgardo Saucedo, Yudenia Sánchez, Eulises Regalado Perez, Nini Rose Mathews, Mónica Fabiola Sánchez Ruiz, XXVII International Materials Research Congress, Cancun, Q.R., Mexico, 19-24 Aug. 2018.
5. Study on the activation of CdTe/CdS junction with MgCl<sub>2</sub>, Clara Luz Mendoza González, Martin Gregorio Reyes Banda, Eulises Regalado Perez, José Juan Jerónimo Rendon, Hector Juárez Santiesteban, Xavier Mathew, XXVII International Materials Research Congress, Cancun, Q.R., Mexico, 19-24 Aug 2018.
6. Investigation on the se alloying with CdTe and the effect on the opto-electronic properties of CdTe/CdS solar cell, Martin Gregorio Reyes Banda, Maria Isabel Pintor Monroy, Eulises Regalado Perez, Manuel Quevedo, Xavier Mathew, XXVII International Materials Research Congress, Cancun, Q.R., Mexico, 19-24 Aug 2018.
7. Junction Activation of CdTe/CdS Solar Cell Using MgCl<sub>2</sub>, G. Angeles-Ordóñez, E. Regalado-Pérez, M. G. Reyes-Banda, N. R. Mathews and X. Mathew, IEEE 44<sup>th</sup> Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 25-30 Jun 2017, Washington, DC, USA.
8. A comparative study of CdTe/CdS junction activation using MgCl<sub>2</sub> and CdCl<sub>2</sub>. G. Angeles-Ordóñez, E. Regalado-Pérez, Clara L. Mendoza González, Marisol H. Gutiérrez, José J. Jerónimo Rendón, M.G. Reyes-Banda, N.R. Mathews, X. Mathew. MRS spring meeting, 18-21 Apr 2017, Phoenix, Arizona, USA.
9. Study on the activation of CdTe/CdS junction with MgCl<sub>2</sub>, L. Mendoza-González, M.G. Reyes-Banda, E. Regalado-Pérez, J. J. Jeronimo-Rendón, H. Juárez, M. Pacio, X. Mathew, XXVI International Materials Research Congress, Cancun, Q.R., Mexico, 20-25 Aug 2017.
10. A study on different back contacts for CdTe/CdS solar cell, J. Jeronimo-Rendón, M.G. Reyes-Banda, E. Regalado-Pérez, C. L. Mendoza-González, H. Juárez, M. Pacio, X. Mathew, XXVI International Materials Research Congress, Cancun, Q.R., Mexico, 20-25 Aug 2017.

# CONTENIDO

Página

<b>DEDICATORIA .....</b>	<b>iii</b>
<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>iv</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>vi</b>
<b>PRODUCTIVIDAD .....</b>	<b>vii</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....</b>	<b>1</b>
<i>Energía y Celdas Solares.....</i>	<i>1</i>
<b>2. CAPAS LUMINESCENTES DOWN-SHIFTING (LDS) APLICADAS EN CELDAS SOLARES DE TELURO DE CADMIO .....</b>	<b>8</b>
<i>Conversión de fotones .....</i>	<i>8</i>
<i>Preparación del complejo luminiscente <math>\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}</math> y fabricación de capas LDS.....</i>	<i>12</i>
<i>Incorporación de capas LDS en dispositivos fotovoltaicos de CdTe.....</i>	<i>13</i>
<i>Resultados y discusión .....</i>	<i>15</i>
<b>3. IMPACTO DE LA CAPA TRANSPORTADORA DE ELECTRONES (ETL) Y ANALISIS DE LA EMISIÓN DE LUZ EN LAS CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS .....</b>	<b>33</b>
<i>Introducción .....</i>	<i>33</i>
<i>Fabricación de celdas solares de perovskitas.....</i>	<i>36</i>
<i>Técnicas de caracterización.....</i>	<i>38</i>
<i>Resultados y discusión .....</i>	<i>41</i>
<b>4. CONCLUSIONES GENERALES.....</b>	<b>65</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>67</b>

## CAPITULO 1

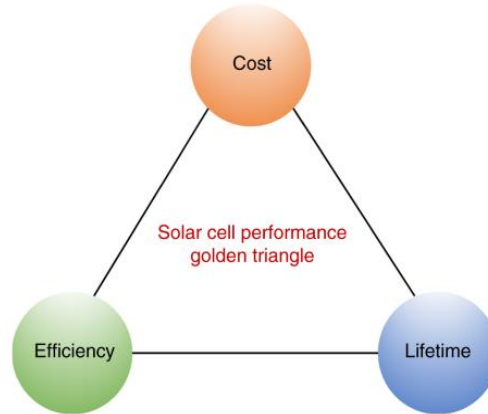
### 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

#### Energía y Celdas Solares

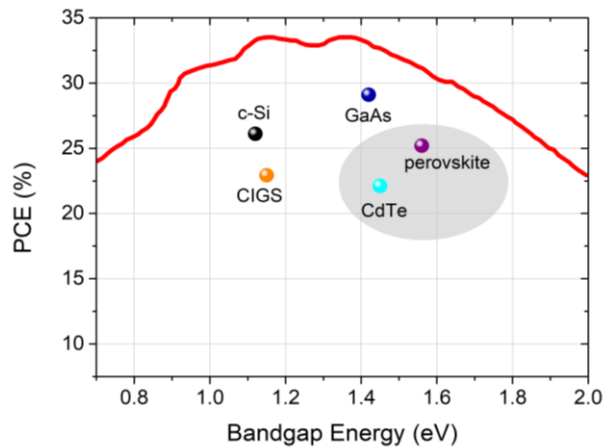
El suministro y uso de la energía tienen poderosos efectos económicos, sociales y ambientales. Existe un doble desafío de producir más energía, con menos emisiones contaminantes, lo que está marcando el futuro de la energía. El consumo de energía mundial aumentó un 1.3% en el último año (2019), según un informe de la compañía británica British Petroleum (BP) [1]. Este aumento fue impulsado principalmente por las energías renovables y el gas natural, que juntos contribuyeron con tres cuartas partes de la expansión. Las energías renovables, incluidos los biocombustibles, registraron un aumento récord en el consumo en términos energéticos ( $3.2 \times 10^{18}$ J) durante el último año. Este también fue el mayor incremento para cualquier fuente de energía. La energía eólica proporcionó la mayor contribución al crecimiento de las energías renovables ( $1.4 \times 10^{18}$ J), seguida muy de cerca por la energía solar ( $1.2 \times 10^{18}$ J). Curiosamente, la energía solar es el recurso energético más abundante de la Tierra. México es uno de los cinco países con mayor potencial de recurso solar en el mundo, pues recibe al día una irradiación solar promedio de  $5 \text{ kWh/m}^2$ , lo que representa un potencial solar bruto de alrededor de 50 veces el total de energía eléctrica generada en el país. En comparación, Alemania, uno de los líderes mundiales en capacidad instalada de energía solar fotovoltaica genera el 8% de su energía total a través de la fotovoltaica, y solo recibe  $3.2 \text{ kWh/m}^2$  en promedio al día, lo que corresponde aproximadamente a la mitad del potencial solar en México. Un reporte de 2009 de la Corporación Alemana para la Cooperación Internacional (GIZ) reveló que México podría generar toda su electricidad requerida con un solo parque solar de  $25 \text{ km}^2$  en el desierto de Chihuahua o Sonora, e incluso le sobraría energía para exportar. Por tanto, un desafío del país será no depender de las tecnologías desarrolladas en otros países para aprovechar la energía solar.

La eficiencia de conversión, la vida útil (o estabilidad) y el costo, son los tres parámetros que forman el “triángulo dorado” (Fig. 1), un estándar para medir la

viabilidad técnica de comercialización de las tecnologías fotovoltaicas. Actualmente, más del 90% del mercado fotovoltaico está ocupado por el silicio cristalino porque ofrece una eficiencia de módulo de 21%, una vida útil de más de 25 años y un costo de 0.32 US\$/W (al cierre del 2018) [2], casi alcanzando la paridad de red. La segunda tecnología más importante del mercado fotovoltaico es el telurio de cadmio (CdTe), que es una solución basada en películas delgadas. Estos paneles están hechos de varias capas con espesores del orden de nanómetros a micras: una capa principal formada de CdTe (absorbedor) y otras capas para la conducción y la recolección de los portadores de carga eléctrica. A diferencia de los módulos basados en obleas de silicio, donde las celdas individuales se ensamblan mecánicamente para formar el módulo, comúnmente los módulos de película delgada se procesan directamente en área grande. Sus eficiencias en celdas de laboratorio (área pequeña) superan el 22% y se encuentran en un nivel ligeramente menor que sus contrapartes de silicio multicristalino. En módulos (área grande) las eficiencias se reducen debido a procesos intrínsecos del escalamiento y a la implementación de la tecnología desde el laboratorio a la fábrica. Los paneles solares basados en CdTe siguen siendo la primera y única tecnología fotovoltaica de película delgada más barata que el silicio, en sistemas fotovoltaicos del orden de kilowatts (kW) Además, basado en el análisis de ciclo de vida, el CdTe produce la menor huella de carbono, y tiene el menor tiempo de retorno energético (Energy Payback Time en inglés) entre las diferentes tecnologías fotovoltaicas actuales. El tiempo de retorno energético del CdTe es de menos de un año, lo que ayuda a reducir la huella de carbono de manera rápida sin pérdida de energía a corto plazo. Además, la tecnología de CdTe tiene un mejor rendimiento bajo variaciones de temperatura y condiciones de sombra [3]. En conclusión, las tecnologías de película delgada son una alternativa valiosa a las tecnologías basadas en silicio porque combinan técnicas de producción de bajo costo y alto rendimiento para la generación de energía fotovoltaica.



**Fig. 1.** Triángulo dorado de las celdas solares, son considerados el costo, la eficiencia y el tiempo de vida. Imagen adaptada de referencia [4].

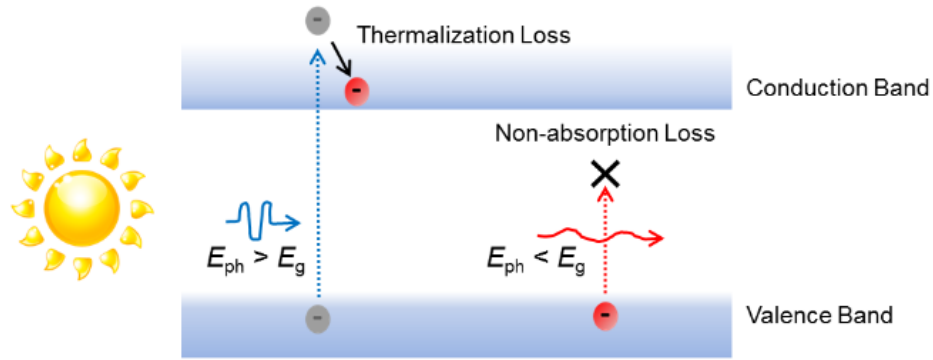


**Fig. 2.** La línea roja indica la eficiencia máxima de una celda solar de unión simple calculada por el modelo Shockley-Queisser como una función de la energía de la banda prohibida o *bandgap* ( $E_g$ ). El espectro solar incidente se aproxima como un espectro de cuerpo negro de 6000 K. Los puntos indican las eficiencias de laboratorio máximas alcanzadas para las 5 tecnologías fotovoltaicas de mayor rendimiento [5].

Particularmente, mejorar la eficiencia de conversión de las celdas solares es una de las estrategias para hacer que la energía solar fotovoltaica sea más competitiva que las fuentes de energía clásicas. En este contexto, las celdas fotovoltaicas aprovechan de manera efectiva únicamente un cierto rango de la luz solar. Esta limitada respuesta espectral (SR) de la celda al espectro solar constituye el mayor

factor de pérdidas en las tecnologías fotovoltaicas (FV), lo que termina limitando la eficiencia de conversión (PCE) máxima teórica para una celda de unión simple (Fig. 2), de acuerdo al límite de Shockley-Queisser (S-Q) [6]. El límite S-Q se calcula examinando la cantidad de energía eléctrica que se extrae por fotón incidente. El cálculo define una eficiencia máxima de 33% y 32% para celdas de silicio y CdTe, respectivamente. Sin embargo, hasta mediados del año 2020, los mejores dispositivos fabricados a nivel laboratorio han logrado una eficiencia máxima de 26.1% para las celdas de silicio cristalino (c-Si) y del 22.1% para las tecnologías de CdTe. Dentro de las tecnologías de películas delgadas, la mayor eficiencia corresponde a las celdas de perovskita (25.2%), una tecnología emergente que también fue explorada en esta tesis.

Diferentes enfoques en la industria y la academia se han centrado en aumentar las eficiencias de las celdas de silicio y de CdTe más cerca del límite S-Q, sin embargo, ninguno de estos enfoques ha logrado superar el límite fundamental de S-Q. Este límite está determinado en gran medida por la utilización ineficaz de fotones dentro de la capa absorbidora. Por una parte, los fotones de baja energía ( $E < E_g$ ) no son absorbidos por la celda solar (pérdida por no absorción) y no pueden contribuir a la corriente de la celda solar (Fig. 3). Por otro lado, los fotones de alta energía ( $E > E_g$ ) tienen un exceso de energía que se pierde en forma de calor a través de la relajación no radiativa de los electrones, proceso conocido como termalización (Fig. 3). Para las celdas de silicio, estas pérdidas por sí solas representan hasta el 50.9% de la energía incidente en condiciones de prueba estándar con un espectro de iluminación AM1.5G. Aproximadamente el 19.2% de estas pérdidas se deben a la no absorción, mientras que el 31.7% se debe a la termalización. Entonces, solo el 49.1% de la energía del espectro AM1.5G puede ser utilizada por una celda de silicio. Para celdas CdTe, la situación es ligeramente diferente porque su  $E_g$  de 1.48 eV es mucho más ancho que del silicio. Bajo el espectro de iluminación AM1.5G, el 18.6% de estas pérdidas ópticas se deben a la no absorción, mientras que el 37.5% se debe a la termalización [7].

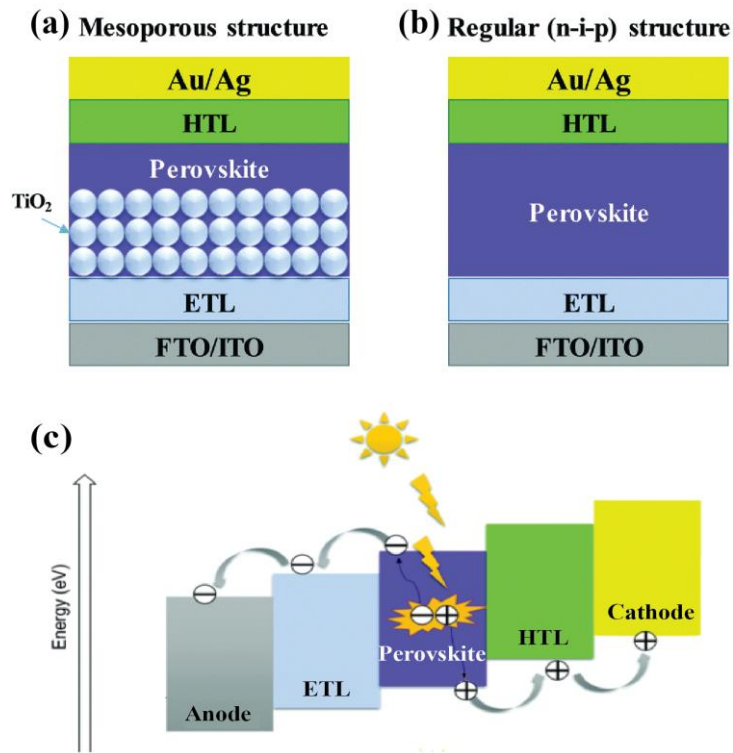


**Fig. 3.** Dos mecanismos principales de pérdida de energía en celdas de unión simple. Imagen adaptada de referencia [7].

En este contexto, la manipulación de la luz representa una oportunidad para mejorar el aprovechamiento de la radiación solar y evitar pérdidas por fotones no convertidos. Por ejemplo, existen dos enfoques para lograr un aprovechamiento más eficiente de los fotones de alta energía. El primero consiste en mejorar las propiedades electrónicas del dispositivo, utilizando conceptos de diseño tales como el adelgazamiento de las capas ventana [8]. Sin embargo, este proceso puede tener efectos perjudiciales en el rendimiento general del dispositivo [8]. También se pueden implementar estructuras de celda más sofisticadas de "tercera generación", como las celdas de múltiples uniones (tándem) [9], o las de bandgap intermedio [10], lo que puede llevar a un mejor aprovechamiento de la luz de longitudes de onda corta. Sin embargo, aún es necesario superar importantes obstáculos técnicos y de costo en estos casos. El segundo enfoque se basa en el *down-shifting* luminiscente (LDS, por sus siglas en inglés). LDS es un método óptico para aumentar la respuesta espectral de una celda solar mediante el uso de materiales luminiscentes que convierten fotones de alta energía en fotones de energía más baja antes de que ocurra la interacción con la celda solar [11]–[15]. Los fotones convertidos tienen longitudes de onda que pueden coincidir mejor con la respuesta espectral de fotosensibilidad de la celda solar. En este método se enfoca la primera parte de esta tesis.

Otra de las tecnologías fotovoltaicas más prometedoras se basa en los compuestos de perovskitas orgánica-inorgánicas (PSCs). La tecnología de perovskita

es actualmente la de mayor eficiencia de conversión (25.5%) en la categoría de celdas de películas delgadas de unión simple (ver Fig. 2), superando a CIGS (23.4%) y a CdTe (22.1%), y ya muy cerca del récord del silicio monocristalino (26.7%). El costo de esta tecnología hasta ahora es un punto a su favor. Sin embargo, el talón de Aquiles de las celdas de perovskitas es su estabilidad a la humedad. A pesar de ello, los avances en la solución de este problema son muy prometedores. En general, una celda solar de perovskita está formada de cinco capas (Fig. 4a): un cátodo (comúnmente Au o Ag), una capa transportadora de huecos (HTL), el absorbedor de perovskita, una capa transportadora de electrones (ETL), y un ánodo (comúnmente FTO). La ETL es donde tiene lugar la extracción de electrones fotogenerados en la perovskita, por lo que juega un papel clave en mejorar la PCE y la estabilidad tanto en celdas con arquitecturas regulares (n-i-p), e invertidas (p-i-n).



**Fig. 4.** Arquitecturas típicas de las celdas solares de perovskita (PSCs): (a) mesoporosa, (b) regular n-i-p; (b) Esquema del transporte de cargas fotogeneradas en una celda de perovskita (imagen modificada de referencia [16] ).



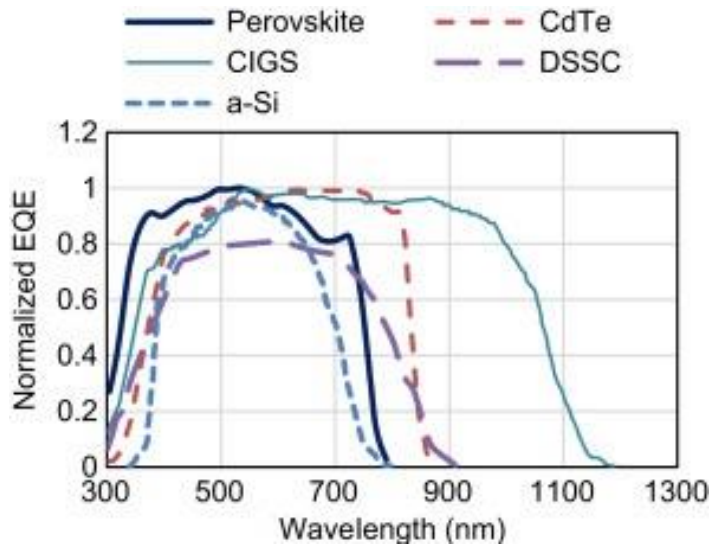
Hasta ahora, los óxidos metálicos son los materiales más utilizados como ETLs en las PSCs. El más común de éstos es el  $\text{TiO}_2$ , que ha permitido obtener eficiencias de hasta 22.1 %. Desafortunadamente, las principales desventajas del ETL basado en  $\text{TiO}_2$  es su alta temperatura de procesamiento (500-550 °C) que impiden el desarrollo de PSCs en sustratos flexibles y su actividad fotocatalítica bajo luz UV que se traduce en menor estabilidad del dispositivo. Otra opción de ETL probada es el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), que ha llevado a eficiencias aceptables, sin embargo, su naturaleza básica produce reacciones de transferencia de protones en la interfaz  $\text{ZnO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , lo que induce una degradación de la perovskita. Una alternativa viable ha sido el uso de  $\text{SnO}_2$  como ETL, cuya incorporación ha resultado en eficiencias mayores al 20%. El  $\text{SnO}_2$  ha surgido como un candidato prometedor, debido a su procesamiento a baja temperatura, alta transmitancia óptica en el rango visible, así como mayor estabilidad a la radiación UV y buena alineación de niveles de energía con la perovskita [17]. Por tanto, el estudio y uso de ETLs basadas en  $\text{SnO}_2$  resulta de vital importancia en el desarrollo de celdas solares basadas en perovskitas híbridas. En este contexto es desarrollada la segunda parte de esta tesis.

## CAPITULO 2

### 2. CAPAS LUMINESCENTES DOWN-SHIFTING (LDS) APLICADAS EN CELDAS SOLARES DE TELURO DE CADMIO

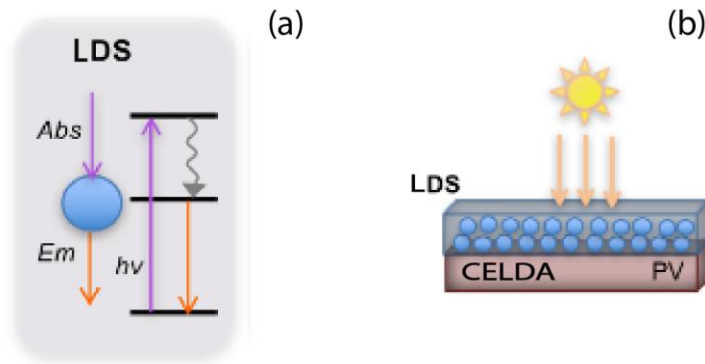
#### **Conversión de fotones**

El rango espectral aprovechado por un dispositivo fotovoltaico puede describirse por su eficiencia cuántica externa (EQE), definida como la relación entre el número de pares electrón-hueco generados y el número de fotones incidentes en la superficie frontal de la celda. La Fig. 5 muestra las EQEs representativas de varias tecnologías fotovoltaicas, en la región de longitudes de onda donde las capas LDS son más relevantes. De estos datos se deduce que las diversas tecnologías fotovoltaicas presentan un diferente rendimiento en todo el espectro. Sin embargo, una tendencia común en todos los casos es la reducción de EQE a longitudes de onda cortas. El funcionamiento ineficiente de los dispositivos en las regiones azul y ultravioleta (UV) del espectro se debe a mecanismos de pérdida adicionales en sus capas frontales, donde se produce la interacción con los fotones incidentes de alta energía. La reducida EQE de los dispositivos de CdTe en la región espectral por debajo de 500 nm es uno de los principales factores limitantes de la eficiencia de la celda de CdTe. En este caso la absorción de fotones de alta energía ocurre en la capa tipo n (sulfuro de cadmio, CdS) y en el contacto frontal transparente (TCO). En las celdas solares de película delgada, como CIGS, CdTe y CZTS, la región azul y ultravioleta del espectro solar es filtrada por la capa de sulfuro de cadmio (CdS), que limita la fotocorriente obtenida de estos dispositivos [18].



**Fig. 5.** EQEs experimentales de las celdas de películas delgadas más importantes. Diselenuro de cobre-indio-galio (CIGSe), telurio de cadmio (CdTe), silicio amorfo (a-Si), perovskita híbrida ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), y sensibilizadas por tintes (DSSC). Imagen reproducida de referencia [19].

Como resultado del proceso luminiscente en una capa LDS, se pueden crear más pares de electrones y huecos en la celda solar para un determinado número de fotones incidentes, y por tanto se genera una mayor densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ). La radiación solar incidente será absorbida y reemitida a una longitud de onda mayor **Fig. 6a**. La capa LDS se acopla a una celda fotovoltaica como se muestra en la **Fig. 6b**. El voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y el factor de llenado (FF) no cambiarán significativamente, ya que no hay cambios en las propiedades electrónicas de los materiales semiconductores o en la resistencia eléctrica del dispositivo. Así, se espera un aumento en la eficiencia de conversión como resultado del aumento de la generación de portadores.



**Fig. 6.** (a) Diagrama de niveles de energía simplificado para el down-shifting luminiscente (LDS). (b) La arquitectura de capa que se utiliza para acoplar el convertidor espectral a una celda solar. La capa LDS se deposita sobre la superficie superior de la celda solar, siendo el primer elemento en recibir la luz solar.

Hay varios enfoques que pueden usarse para aumentar la cantidad de luz azul/UV que llega a la capa absorbidora, y así mejorar la eficiencia del dispositivo. Una posibilidad es minimizar el espesor de la película de CdS [20]–[22], aunque una reducción considerable del espesor puede ser perjudicial para el rendimiento de la celda, ya que pueden producirse micro corto-circuitos entre la capa absorbidora y el óxido conductor transparente (TCO) a través de zonas no cubiertas de CdS, lo que lleva a una reducción del voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) [18], [21], [23]. En las celdas solares de alta eficiencia, se inserta una capa resistiva transparente entre el TCO y el CdS para reducir este posible efecto de micro cortocircuito, pero esto introduce una carga resistiva adicional. Otra estrategia consiste en sustituir el catión  $Cd^{2+}$  en la red del CdS para obtener una capa ventana con bandgap más amplio [24]. Por ejemplo, el reemplazo parcial de  $Cd^{2+}$  con  $Zn^{2+}$  en la red del CdS conduce a un aumento del band gap del CdS, que resulta en una mejora de la respuesta espectral en la región de longitudes de onda de 400-600 nm [25]. De manera similar, se ha informado que la incorporación de oxígeno en el CdS durante su depósito también puede aumentar el bandgap de la película resultante [26]. Sin embargo, la estrategia para mejorar la captación de luz ultravioleta representa un desafío en sí misma. Por ejemplo, la extensión del adelgazamiento de la capa de CdS se produce a costa de los efectos de

cortocircuito; por otro lado, el incremento del bandgap del CdS conlleva a retos en el diseño de los materiales.

Un enfoque alternativo para eludir los problemas mencionados anteriormente y obtener una ganancia en la fotocorriente para longitudes de onda cortas se basa en el *down-shifting* luminiscente (LDS), que permite la absorción de fotones de longitud de onda corta seguida de la reemisión en regiones de longitud de onda larga más favorables para la celda solar. Se han implementado capas LDS en celdas solares de película delgada como CdTe [27]–[32]. Hasta ahora, el colorante Lumogen F (Y083) es el fluoróforo más utilizado en capas LDS para mejorar la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) de las celdas solares de CdTe, logrando un aumento de hasta un 30% [27]. Mientras tanto, la eficiencia de la celda solar de CIGS se ha mejorado en un 7.41% empleando estructuras antirreflejantes y puntos cuánticos (QD) [33], [34]. En general, la investigación sobre LDS se centra en tres materiales luminiscentes: tintes orgánicos, QD e iones lantánidos [35]. Entre ellos, los iones lantánidos presentan algunas ventajas, como largos tiempos de vida de fluorescencia, bandas de emisión estrechas, baja toxicidad a largo plazo y mejor fotoestabilidad, lo que los convierte en buenos candidatos para múltiples aplicaciones ópticas [36]–[40]. En particular, los complejos de europio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) se han utilizado con éxito en capas LDS para mejorar la eficiencia de las celdas solares de CIGS y c-Si [41]–[45]. Por ejemplo, Gavriluta et al. [46] observaron un aumento de  $0.81 \text{ mA/cm}^2$  en la  $J_{sc}$  de un convertidor espectral ideal usando un complejo de  $\text{Eu}^{3+}$ , mientras que la eficiencia de conversión de la celda solar c-Si fue incrementada en  $\sim 3.30\%$  [45]. Entre los diversos complejos de  $\text{Eu}^{3+}$ , el  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  (donde: TTA=2-tenoiltrifluoroacetona y Phen=1,10 fenantrolina) es un complejo luminiscente [47], [48] que exhibe una emisión roja intensa al exponerse a los rayos UV [49] y muestran una alta estabilidad térmica [48]. Además, la emisión roja dominante del  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  a 612 nm se encuentra en la región de respuesta espectral óptima de la celda solar CdTe. Hasta donde sabemos, no hay reportes en la literatura sobre capas LDS con  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  incorporadas en celdas solares de CdTe.

La luminiscencia de los complejos lantánidos es muy sensible al entorno de coordinación del ión metálico, y al medio circundante cuando los complejos se incorporan en una matriz huésped tales como un solvente o un polímero [50]. Con el fin de desarrollar una mejor comprensión sobre el papel del medio circundante en la sensibilización de la luminiscencia del ion lantánido, investigamos las propiedades ópticas del complejo de europio  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  en diferentes solventes, así como en diferentes matrices huésped poliméricas con potencial uso en capas LDS. En particular, analizamos la distribución espacial del complejo de  $\text{Eu}^{3+}$  en diferentes matrices poliméricas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía de fluorescencia, desentrañando y proporcionando nueva evidencia sobre la ganancia en luminiscencia y el *down-shifting* en diferentes matrices poliméricas. También se estudiaron las características de las transiciones f-d y f-f del ion  $\text{Eu}^{3+}$  y los cambios en las estructuras de coordinación alrededor de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  dependiendo del medio circundante. El efecto de sensibilización de los medios líquidos (solventes) y sólidos (polímeros) sobre los iones  $\text{Eu}^{3+}$  se analiza en detalle a través de espectroscopía UV-Vis y de fluorescencia. Además, este trabajo reporta por primera vez la aplicación de una capa LDS optimizada con el complejo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  para mejorar la captación de luz en celdas solares de CdTe.

### **Preparación del complejo luminiscente $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ y fabricación de capas LDS**

A temperatura ambiente, se disolvieron 3 mmol de TTA y 1 mmol de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 20 mL de etanol. El pH de la mezcla se ajustó a 7 añadiendo 3 mmol de NaOH. Luego se agregó 1 mmol de la solución de Phen en etanol, y la mezcla de reacción se calentó a  $65^\circ\text{C}$  durante 2 h. El precipitado obtenido se filtró y se lavó tres veces con etanol. El complejo de  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  resultante se secó a  $60^\circ\text{C}$  durante 12 horas en vacío y luego se almacenó en un desecador.

Para la fabricación de las capas LDS, el complejo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  fue incorporado en tres diferentes matrices poliméricas mediante la siguiente ruta. Primero, los polímeros de interés, PMMA, poli (etileno-co-acetato de vinilo) (EVA) y

polivinil butiral (PVB), se disolvieron en acetona, tolueno y etanol, respectivamente. Posteriormente, se añadieron diferentes cantidades del complejo de europio (0.2, 0.5, 1 y 2% w/w) a las soluciones de polímero, bajo agitación a 60°C durante 2 h. Finalmente, películas LDS se depositaron sobre sustratos de vidrio Corning y sobre los sustratos de las celdas solares, mediante el método de *doctor Blade* y se secaron a 60 ° C en un horno de vacío durante 12 h.

### **Incorporación de capas LDS en dispositivos fotovoltaicos de CdTe**

La fabricación de las celdas solares de CdTe fue como se describe a continuación. Primero, sobre un sustrato comercial de vidrio/SnO<sub>2</sub>:F (FTO, Pilkington, TEC 15) se depositó una película de CdS de 110 nm por el método de baño químico. Después, sobre la capa de CdS se depositó una película de CdTe de 4 μm por el método de sublimación en espacio cercano (CSS)[51] a una temperatura de sustrato de 550 °C en una atmósfera de Ar/O<sub>2</sub> (50/50 v/v) con una presión total de 266.6 Pa. Posteriormente, el proceso de activación con CdCl<sub>2</sub> [52] se llevó a cabo en un horno tubular a 380 °C en una atmósfera de O<sub>2</sub> durante 10 min. Luego, la superficie de la película de CdTe activada fue sometida a un ataque químico o *etching* con ácido nítrico-fosfórico (N-P) durante 10 segundos. Finalmente, se depositaron los contactos posteriores de Cu/Au por evaporación térmica utilizando una mascarilla metálica que define 9 contactos, cada uno con un área de 0.1 cm<sup>2</sup>. Los dispositivos de CdTe/CdS finalizados se recubrieron con capas LDS basadas en diferentes polímeros y diferentes concentraciones del material luminiscente.

Las propiedades químicas y estructurales del complejo de Eu<sup>3+</sup> se analizaron mediante espectroscopia FTIR y difracción de rayos X (XRD). Los datos de XRD del polvo de complejo de Eu se obtuvieron en un difractómetro Rigaku-Dmax 2200 en el rango de 2θ = 5-60°. El análisis de fase y el ajuste del patrón XRD se realizaron utilizando el programa de refinamiento Rietveld MAUD [53]. Se utilizó un espectrómetro Bruker Equinox 55 equipado con un detector DLTGS para obtener los espectros FT-IR en la región 4000–400 cm<sup>-1</sup>. Las imágenes SEM del complejo Eu se obtuvieron en un Hitachi S-5500 FE-SEM. Los estudios de AFM se realizaron con

un sistema Veeco DI Nano-scope IV. Los espectros UV-Vis se registraron en un espectrofotómetro Shimadzu UV-3600 Plus UV-Vis-NIR. Los espectros de excitación y emisión de fluorescencia del complejo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  en polvo y de las capas LDS ( $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}/\text{polímero}$ ) se midieron a temperatura ambiente en un espectrofluorómetro Perkin-Elmer LS55. Además, los espectros de emisión de luminiscencia se obtuvieron a través de un ensamble óptico que incluye, un láser de He-Cd de 325 nm (Kimmon IK3201R-F) como fuente de excitación, un detector Synapse CCD refrigerado por Peltier, un sistema de lentes de captura, y un monocromador iHR550 (Horiba) de 550 mm de distancia focal. El cálculo de la eficiencia cuántica de fotoluminiscencia (PLQY) se realizó siguiendo el procedimiento descrito por de Mello et al. [54]. Este método implica mediciones de fotoluminiscencia dentro de una esfera integradora en tres casos. (1) incidencia del haz de excitación en la esfera integradora sin la muestra, (2) la muestra está dentro de la esfera integradora, pero el haz de excitación no incide de forma directa sobre la muestra (solo por reflexión), y (3) el haz de excitación incide directamente sobre la muestra colocada dentro de la esfera integradora. A partir de estas mediciones, la PLQY se determina mediante la ecuación [54]:

$$PLQY = \frac{M_3 - (1-A) M_2}{L_1 A}, \quad \text{Ec. 1}$$

donde  $A = (L_2 - L_3)/L_2$  es la absorbancia de la muestra,  $L_2$  es la intensidad del láser de excitación capturada en el caso 2 y  $L_3$  es la intensidad en el caso 3.  $L_1$  es la intensidad láser cuando la esfera está vacía (caso 1), es decir, no hay muestra en el interior (intensidad de referencia).  $M_2$  y  $M_3$  son la luminiscencia integrada como resultado de la excitación indirecta y de la excitación directa de la muestra, respectivamente.

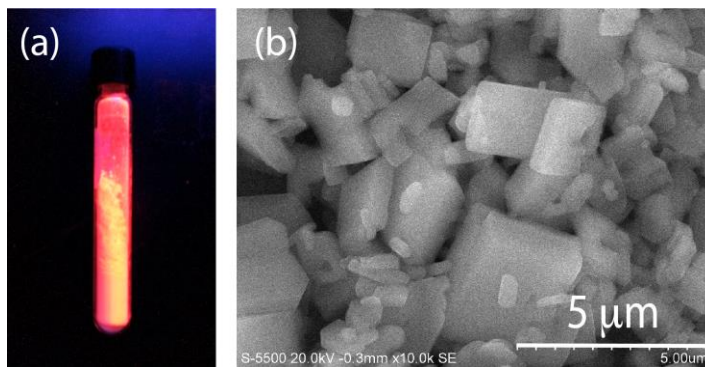
El estudio de microscopía óptica se realizó con un microscopio Olympus BX51 equipado con una cámara CCD. Una lámpara de mercurio de 100 W con líneas en el UV fue acoplada como fuente de excitación. Se capturaron imágenes de campo brillante y de fluorescencia usando una lente de objetivo 20X/0.45NA. Se llevaron a



cabo estudios de microscopia de fuerza atómica (AFM) en modo contacto con un sistema Veeco DI NanoScope IV. El rendimiento de las celdas solares de CdTe/CdS con y sin las capas LDS se evaluaron midiendo curva de corriente-voltaje (J-V) y la eficiencia cuántica externa (EQE) a temperatura ambiente. Las mediciones de J-V se realizaron con un espectro estándar AM 1.5G de un simulador solar de clase AAA (Oriel 94043A, Newport) con una densidad de potencia incidente de 100 mW/cm<sup>2</sup>. El sistema J-V se calibró utilizando una celda de referencia certificada (91150 V, Newport). Los espectros EQE se midieron en un Oriel QEPVSI-B equipado con una lámpara de arco de xenón de 300 W como fuente de luz, un chopper óptico y un amplificador *lock-in*. La intensidad de la luz a diferentes longitudes de onda se calibró usando un fotodetector de Si (71889, Newport).

## **Resultados y discusión**

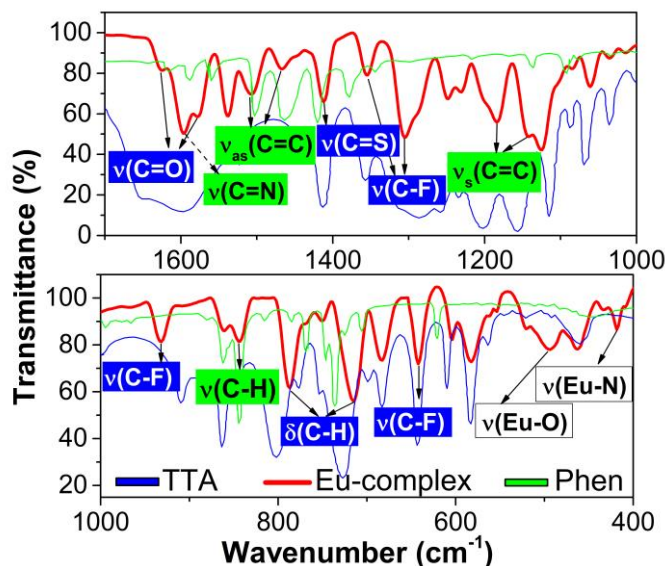
### **Morfología y Coordinación del complejo Eu (TTA)<sub>3</sub>Phen**



**Fig. 7.** (a) Complejo Eu(TTA)<sub>3</sub>Phen bajo luz UV. (b) Imagen SEM del Eu(TTA)<sub>3</sub>Phen en polvo.

El complejo Eu(TTA)<sub>3</sub>Phen en polvo tal cual se obtiene exhibe una intensa luminiscencia roja visible a simple vista bajo excitación con luz UV (Fig. 7a). Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) del complejo Eu(TTA)<sub>3</sub>Phen se presentan en la Fig. 7a. Los microcristales de Eu(TTA)<sub>3</sub>Phen tienen formas

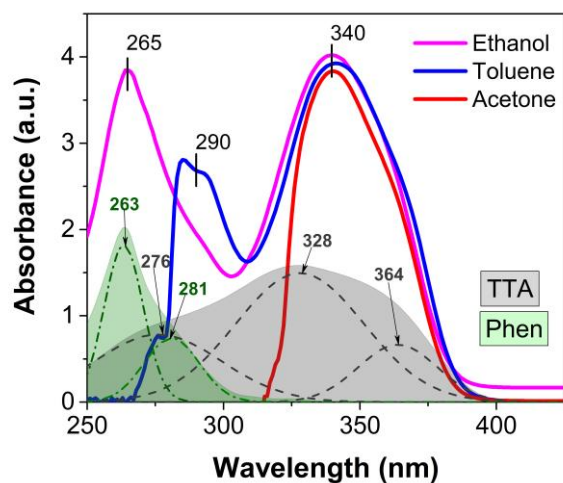
prismáticas bien definidas que se observan de color naranja bajo luz ultravioleta. La formación del complejo de europio es soportada través de espectros de infrarrojos (FTIR), comparando las posiciones de los picos del complejo con aquellos de los ligandos libres Phen y TTA, como se muestra en la Fig. 8. Las bandas observadas en  $1590\text{ cm}^{-1}$  y  $1533\text{ cm}^{-1}$  en el complejo de Eu corresponden a las vibraciones stretching de los enlaces C=N y C=C asociados al ligando Phen [55], [56]. Estas bandas se observan desplazadas a mayores frecuencias de vibración o número de onda (wavenumber) con respecto a las del ligando Phen libre ( $1596\text{ cm}^{-1}$  y  $1538\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente). De forma similar, la banda del ligando de Phen cambia de  $1170\text{ cm}^{-1}$  a  $1184\text{ cm}^{-1}$  cuando se forma el complejo, mientras que la vibración del enlace C-H permanece sin cambios en  $844\text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, para el ligando TTA se observa un desplazamiento significativo de la vibración del enlace C=O de  $1649\text{ cm}^{-1}$  a  $1625\text{ cm}^{-1}$  al formar el complejo de Eu, lo cual es una evidencia de que el ion  $\text{Eu}^{3+}$  se coordina a través de los átomos de oxígeno [57]. El espectro FTIR del complejo de Eu también muestra dos bandas intensas en  $1412\text{ cm}^{-1}$  y  $1355\text{ cm}^{-1}$ , atribuidas a los modos vibracionales de C=S y C-F del TTA, cuyas frecuencias permanecen iguales tanto en el ligando libre como en el complejo. Las bandas de vibración del enlace C-H aparecen en  $802\text{ cm}^{-1}$  y  $727\text{ cm}^{-1}$  para el TTA libre, pero se desplazan a números de onda menores ( $787\text{ cm}^{-1}$  y  $715\text{ cm}^{-1}$ ) en el complejo de Eu, como resultado de la coordinación. Por otro lado, las bandas atribuidas a las vibraciones de Eu-O y Eu-N se ubican a baja frecuencia de vibración (por debajo de  $500\text{ cm}^{-1}$ ) debido a la masa considerable del ion  $\text{Eu}^{3+}$  ( $151.965\text{ u}$ ) [58]. Los modos de vibración en  $418\text{ cm}^{-1}$  y  $494\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los enlaces Eu-N y Eu-O [59], [60], respectivamente.



**Fig. 8.** Espectros de FTIR del complejo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  (línea roja), en comparación con los ligandos libres TTA (línea azul) y Phen (línea verde). Los desplazamientos de los picos de vibración o *wavenumber* de los ligandos orgánicos corroboran la formación del complejo de europio.

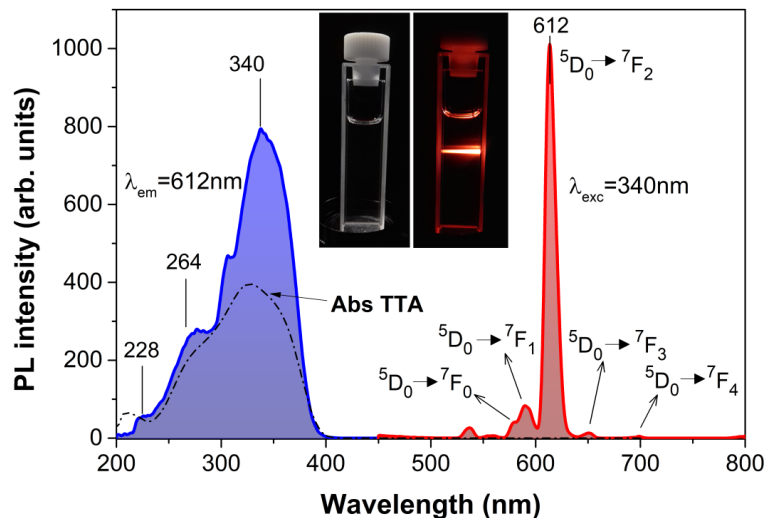
### Propiedades ópticas del complejo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$

Para investigar de qué forma contribuyen los ligandos orgánicos TTA y Phen al comportamiento fotofísico del complejo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ , se realizaron mediciones de absorción UV-Vis y fotoluminiscencia en diferentes solventes orgánicos. Los espectros de absorción del complejo disuelto en tres diferentes solventes (etanol, tolueno, y acetona) se presentan en la **Fig. 9**. Se muestra también las bandas de absorción y su deconvolución correspondientes a los ligandos TTA y Phen. El ligando de TTA libre exhibe tres bandas de absorción en la región UV con máximos a 276 nm, 328 nm y 364 nm, asignados a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  [61]–[63]. Por otro lado, para el ligando Phen libre la deconvolución mostró la presencia de dos bandas gaussianas con máximos a 263 nm y 281 nm, las cuales son asociadas a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  [59], [60], [64].



**Fig. 9.** Espectro de absorción UV-Vis del complejo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  en etanol (línea magenta), tolueno (línea azul) y acetona (línea roja). Los espectros de absorción UV-Vis de los ligandos libres Phen (fondo verde) y TTA (fondo gris) se incluyen a modo de comparación. La deconvolución de los espectros de Phen y TTA libres son representadas por las curvas de línea-punto y de línea discontinua, respectivamente.

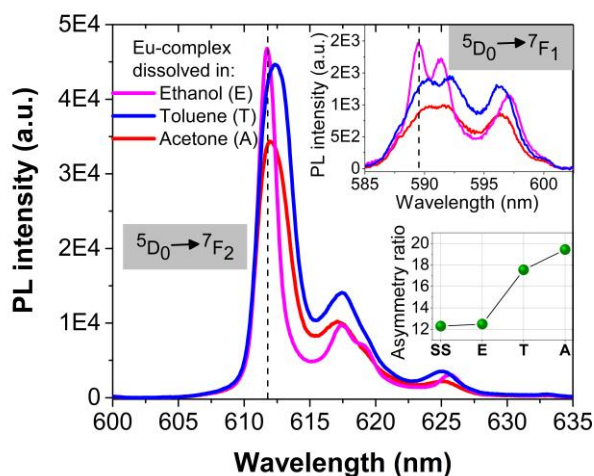
El espectro del  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  en etanol (línea magenta, Fig. 9) puede deconvolucionarse en cinco bandas; las dos primeras en 263 nm y 281 nm asociadas con el ligando Phen, mientras que las otras tres bandas en 276 nm, 328 nm y 364 nm se pueden atribuir al ligando TTA. La contribución del ligando Phen muestra una mayor dependencia sobre el tipo de solvente: la banda de absorción en 263 nm se desplaza hacia una longitud de onda mayor cuando el complejo de Eu se disuelve en tolueno, sin embargo, la banda desaparece cuando se usa acetona como solvente. Por otro lado, las bandas en el complejo asociadas con el TTA observadas en 328 nm y 364 nm demuestran una alta estabilidad del ligando de TTA, lo que sugiere que la transferencia de energía puede darse predominantemente desde el ligando de TTA a los iones  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Fig. 10.** Los espectros de excitación (sombreado en azul,  $\lambda_{em} = 612$  nm) y emisión (sombreado en rojo,  $\lambda_{ex} = 340$  nm) del  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Phen})$  en solución de etanol. Recuadro: fotografías digitales de  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Phen})$  dispersas en etanol antes y durante la irradiación con láser de 325 nm. También se muestran los espectros de absorción del ligando TTA (punteado con rayas negras) para comparar.

Los espectros de excitación y emisión de fluorescencia del complejo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  en etanol se muestran en la **Fig. 10**. El espectro de excitación (sombreado en azul) se obtiene monitoreando la emisión a 612 nm, y el espectro de emisión (sombreado en rojo) monitoreando la emisión durante la excitación a 340 nm. Se observó una superposición significativa entre el espectro de excitación del  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  y los espectros de absorción del ligando TTA libre, lo que apoya la idea de que la transferencia de energía absorbida tiene lugar predominantemente desde el ligando TTA a los iones  $\text{Eu}^{3+}$ . Además, la ausencia de líneas espectrales asociadas con transiciones f-f del  $\text{Eu}^{3+}$  (en el rango de  $\sim 300\text{-}470$ ) confirma que la sensibilización de la fotoluminiscencia a través de la excitación del ligando TTA predomina sobre la excitación directa de los estados 4f del europio [65]. Particularmente en el caso de las celdas solares, la región de absorción del ligando TTA es de gran interés, ya que aprovecha parte del espectro solar no utilizado por las principales tecnologías fotovoltaicas del mercado (Si, CdTe y CIGS) [66]. Esta es la razón principal para estudiar tales materiales como capas descendentes para dispositivos fotovoltaicos. En la **Fig. 10** también se muestra el espectro de emisión del complejo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$

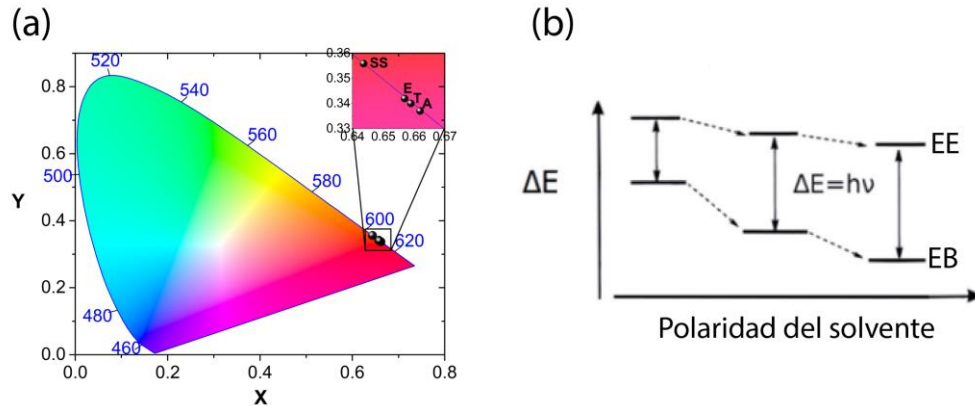
a temperatura ambiente bajo excitación de luz de 340 nm. Los picos a 578, 590, 612, 651 y 700 nm se atribuyen a transiciones de niveles  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0,1,2,3,4$ ) de los iones  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente [65]. El espectro de fotoluminiscencia está dominado por la "transición hipersensible"  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  observada en 612 nm, que es responsable de la emisión de color rojo en este complejo (Fig. 10, recuadro), y cuya intensidad suele ser dependiente del entorno local del ion  $\text{Eu}^{3+}$  [67]. La hipersensibilidad de esta transición se debe a su carácter dipolar eléctrico (ED). La otra transición importante es la  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , observada en 590 nm, que por el contrario, es independiente de la simetría local alrededor de los iones  $\text{Eu}^{3+}$ , y no suele variar con el medio circundante debido a su carácter dipolar magnético (MD) [68]. La relación de intensidades integradas de las transiciones dipolares eléctrica y magnética generalmente es conocida como la relación de asimetría (R), y se puede utilizar como un parámetro para estimar el grado de desorden estructural alrededor de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  [69], [70]. El valor R puede así proporcionar información sobre la interacción entre el complejo de Eu y el medio circundante (un solvente o un polímero). Comúnmente en los complejos lantánidos son esperados valores altos de R para obtener una emisión de alta pureza de color [71].



**Fig. 11.** Transición dipolar eléctrica  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  centrada en 612 nm, para el complejo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  disuelto en etanol (E), tolueno (T) y acetona (A), obtenida bajo excitación de 325 nm. El recuadro superior muestra la transición dipolar magnética  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  centrada en 589 nm y el recuadro inferior muestra la relación de asimetría calculada para los diferentes solventes.

Las relaciones de asimetría  $R$  en diferentes medios líquidos se determinaron a partir de los espectros de fotoluminiscencia del complejo de Eu en etanol (solvente polar), acetona (solvente ligeramente polar) y tolueno (solvente no polar), mostrados en la Fig. 11. Los resultados indican que la polaridad del solvente afecta de forma importante la emisión en el complejo de Eu. Si bien, la relación de asimetría del complejo de Eu en estado sólido (SS) es  $R=12.3$  y no cambia significativamente en la solución polar ( $R=12.5$ ), si incrementa significativamente en soluciones ligeramente polares o no polares alcanzando valores de hasta 19.4. El aumento en el valor de  $R$  sugiere el deterioro de la simetría local alrededor de  $\text{Eu}^{3+}$  con la reducción de la polaridad del disolvente orgánico. Además, observamos que las bandas de emisión relacionadas con las transiciones  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,2}$  se ensanchan (mayor FWHM) cuando el complejo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  se disuelve en solventes de baja polaridad como tolueno y acetona. Ya que la luminiscencia de los lantánidos es sensible al entorno local, el ensanchamiento de las bandas de emisión también sugiere el paso de un estado más ordenado a uno menos ordenado [72], [73]. Este fenómeno puede ser atribuido a un efecto de solvatación [74], que implica una interacción dipolo-ion entre las moléculas del solvente y los iones  $\text{Eu}^{3+}$  [75]. En este escenario, las moléculas de un solvente polar contienen dipolos que pueden orientarse hacia los iones  $\text{Eu}^{3+}$  a través de una atracción electrostática. Esto podría estabilizar y mantener la simetría alrededor de  $\text{Eu}^{3+}$ , lo que explicaría el bajo valor de  $R$  del complejo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  en una solución polar de etanol. En resumen, una mayor polaridad del solvente lleva a una menor distorsión de la simetría local alrededor de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  del complejo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ . Otra observación importante es que los máximos de emisión muestran un corrimiento hacia el azul cuando se aumenta la polaridad del solvente, modificando la pureza de color como se indica por las coordenadas de color CIE ( $x, y$ ) del complejo de Eu puro e inmerso en los diferentes solvente (Fig. 12a). Este corrimiento al azul de la emisión se conoce como solvatocromismo negativo [76], [77] (Fig. 12b), e implica que el momento dipolar en el estado base es mayor que el momento dipolar en el estado excitado en las moléculas absorbedoras (TTA). Entonces, un solvente más polar servirá para estabilizar el estado base (EB, Fig. 12b) en mayor grado que el estado de energía excitado (EE, Fig. 12b), lo que finalmente conducirá a un aumento

en la energía de transición  $\Delta E$  necesaria para la excitación electrónica, y entonces la banda de absorción correspondiente se desplazará hacia el azul.



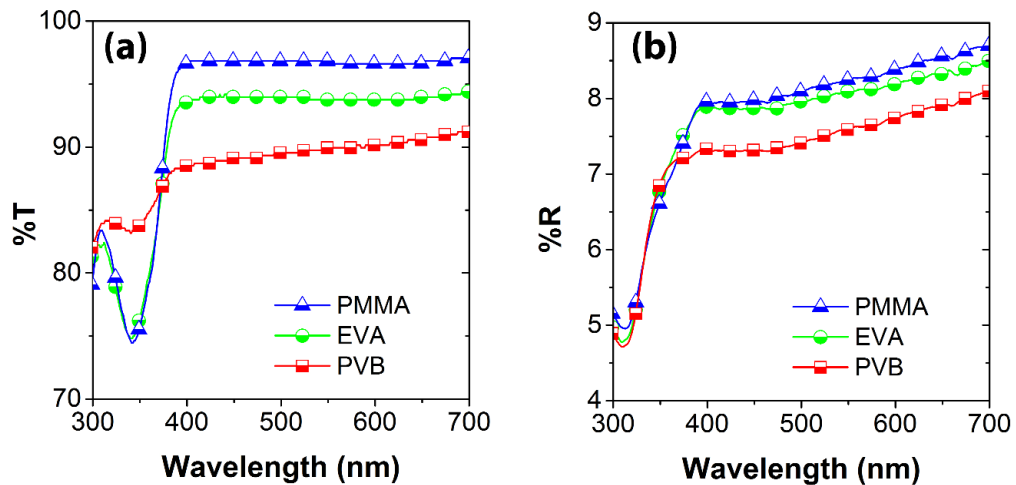
**Fig. 12.** (a) Diagrama de cromaticidad CIE (X, Y) que muestra el color de luminiscencia del complejo de Eu puro (SS) y disuelto en diferentes solventes (E, T, A). (b) Solvatochromismo negativo: la energía de transición incrementa (corrimiento al azul) a medida que aumenta la polaridad del solvente ya que el momento dipolar en el estado base (EB) es mayor que el momento dipolar en el estado excitado (EE).

### Efecto de la matriz polimérica en la fluorescencia del complejo Eu (TTA)<sub>3</sub>Phen

Una capa LDS para aplicaciones fotovoltaicas deben exhibir tanto una alta transmitancia como una baja reflectancia de luz. Por lo tanto, las propiedades ópticas de las capas LDS fabricadas se analizan a continuación. Tres diferentes polímeros (EVA, PMMA, y PVB) fueron explorados como potenciales matrices para capas LDS. Establecimos el grosor de la capa LDS en 80  $\mu\text{m}$  depositadas sobre un sustrato de vidrio y en las celdas solares de CdTe, ya que este grosor permite un equilibrio entre los fotones absorbidos por el complejo de Eu (transmisión  $<1$  en el rango de 200 a 400 nm) y una buena transmitancia de luz visible de la matriz polimérica. Se encontró que el PMMA exhibe una mejor transmitancia ( $\sim 96\%$ ) y una baja reflectancia en la región visible e infrarroja cercana (hasta 1000 nm), como se muestra en la Fig. 13. La



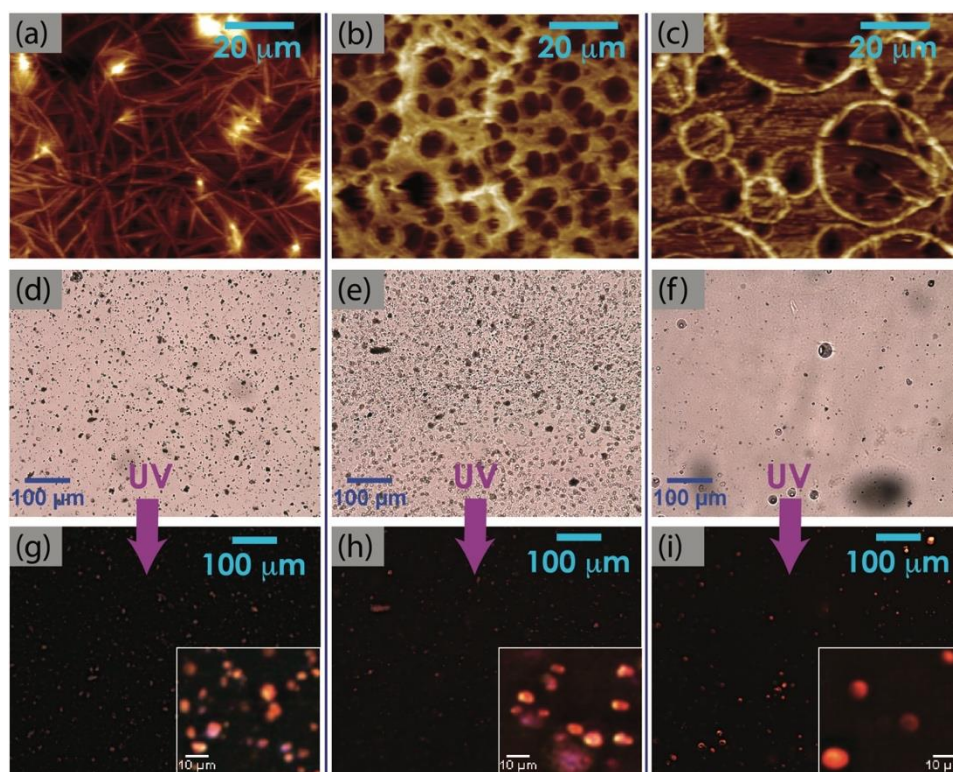
más baja reflectancia es observada en el polímero PVB; sin embargo, debido a su baja transmitancia de la luz esta matriz puede provocar pérdidas de corriente en el dispositivo fotovoltaico.



**Fig. 13.** (a) Espectros de transmitancia y (b) reflectancia óptica de las películas LDS formadas de diferentes matrices poliméricas y el complejo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ .

Las pérdidas ópticas en una capa LDS provienen principalmente de la reflexión de la luz en la superficie del polímero, y por dispersión de luz y escape de fotones a través de sus bordes. Estas pérdidas pueden analizarse considerando el índice de reflexión del polímero y su morfología. En principio, los tres polímeros estudiados son reportan con un índice de refracción de 1.49 a 612 nm [78]–[80], lo que implicaría en los tres casos una igual contribución al desacople de índices de refracción en las interfaces aire/LDS/substrato de vidrio, donde  $n_{\text{aire}} = 1.00$  y  $n_{\text{vidrio}} = 1.52$  a 612 nm [81]. Esto llevaría a un similar grado de reflexión de luz en las interfaces de acoplamiento. Sin embargo, nuestros resultados muestran diferencias importantes en la reflexión y transmitancia de la luz en las capas LDS, altamente dependientes del tipo de matriz polimérica. Tales cambios pueden explicarse a través de la morfología del polímero, así como la distribución y tamaño de los aglomerados del complejo de

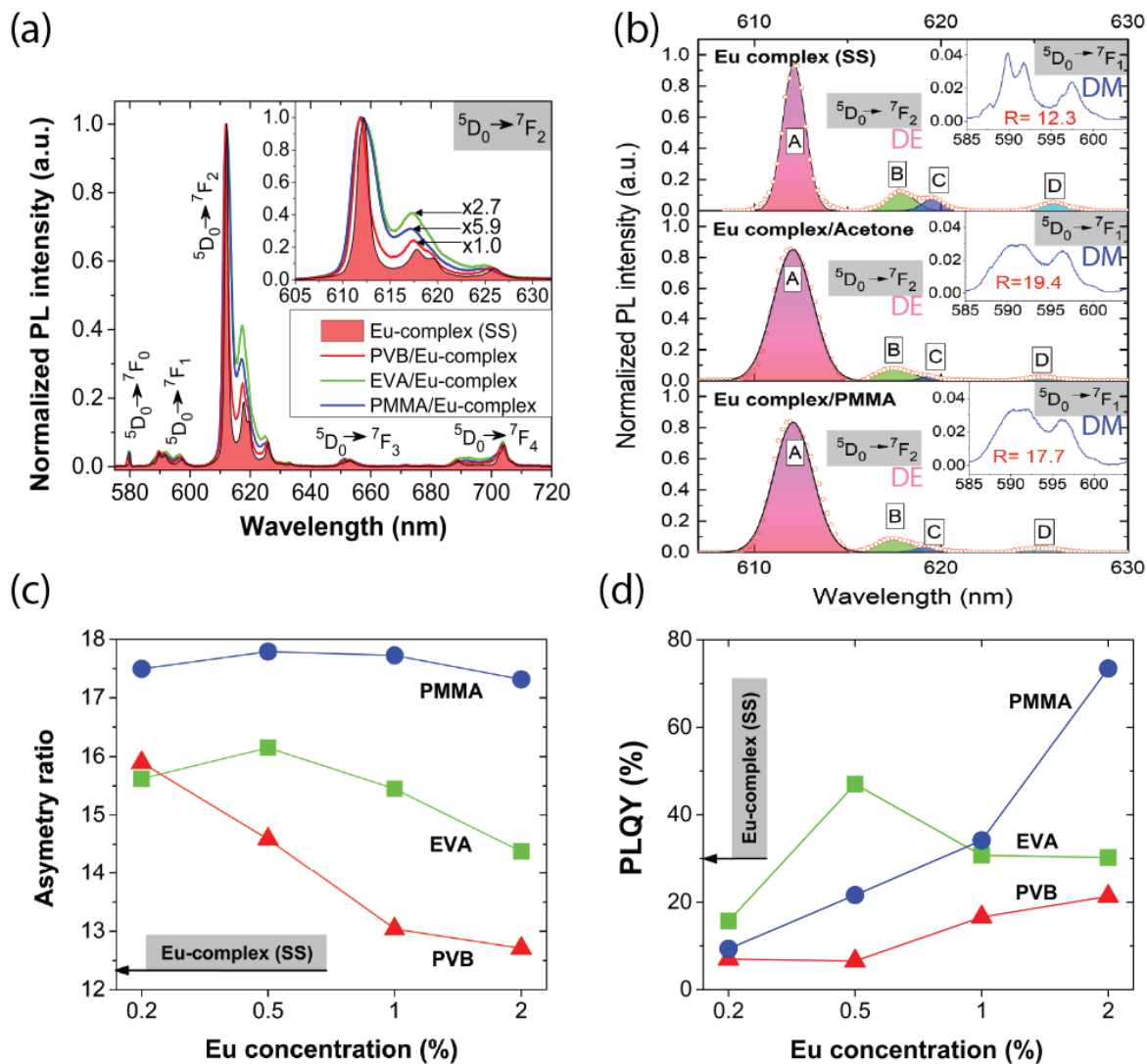
Eu dentro del polímero. Como se observa en las imágenes AFM (Fig. 14a-c), las películas de PVB se caracterizan por una baja rugosidad ( $R_a = 37$  nm;  $R_q = 54$  nm), en comparación con las películas de PMMA ( $R_a = 111$  nm;  $R_q = 140$  nm) y de EVA ( $R_a = 260$  nm;  $R_q = 319$  nm). Estos valores son consistentes con las mediciones de reflectancia (Fig. 13b) porque una mayor planaridad de la superficie permite minimizar la dispersión de luz en la interfaz aire/polímero. Por otro lado, la distribución y el tamaño de los aglomerados del complejo de Eu son determinados por la naturaleza macroporosa de la matriz polimérica, ya que no se observaron aglomerados con tamaños mayores que el dominio de poro (Fig. 14). Además, los mismos aglomerados de complejo de Eu dentro de la matriz polimérica pueden incrementar la dispersión de luz, lo que puede conducir a un aumento de las pérdidas por reflexión y fuga a través de los bordes. Una forma de reducir potencialmente esta dispersión en las capas LDS es incrementando el tamaño de los aglomerados luminiscentes [82]. En consecuencia, se considera que las micropartículas luminiscentes de gran tamaño exhiben menos dispersión, produciendo así una mayor transmisión de luz al dispositivo [83], [84]. Este fenómeno de dispersión de luz es particularmente válido para partículas esféricas y puede explicarse mediante la teoría de Mie [85]. En nuestro caso, la distribución de la luminiscencia en las capas LDS fue analizada por microscopía de fluorescencia (Fig. 14g-i), confirmando la formación de aglomerados esféricos del complejo de Eu en la matriz de PMMA, con un tamaño de partícula de hasta 12  $\mu$ m (Fig. 14i, recuadro). Esto implica que para cierta concentración del complejo de Eu, la fotoluminiscencia de aglomerados más grandes se puede modular más eficientemente. El análisis de microscopía de fluorescencia indica que el PMMA permite unas condiciones óptimas de aglomeración, tamaño y forma de las partículas luminiscentes, que conducen a una eficiente emisión. Estos resultados constituyen un medio para mejorar la eficiencia de emisión de fluoróforos incorporados en matrices porosas.



**Fig. 14.** Imágenes AFM de superficie de películas de (a) PVB, (b) EVA, (c) PMMA. (d)-(f) Imágenes de microscopía óptica de campo oscuro y (g)-(i) de fluorescencia de las capas LDS basadas en PVB, EVA, y PMMA, respectivamente, que contienen 1% (w/w) de complejo de Eu. Los recuadros muestran una vista ampliada de cada muestra.

Los espectros de fotoluminiscencia del complejo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  en las tres diferentes matrices poliméricas se muestran en la **Fig. 15a**. En estos espectros de emisión no aparecen transiciones de emisión debidas a los ligandos TTA y Phen, lo que corrobora que la energía absorbida por los ligandos es transferida al ion  $\text{Eu}^{3+}$  [67]. Como se ilustra en la **Fig. 15a**, una mayor intensidad de emisión se obtuvo en capas LDS usando PMMA como matriz huésped, donde la fotoluminiscencia aumentó sin *quenching* (desactivación de la emisión) hasta una concentración del complejo de Eu del 2% (w/w). Por otra parte, se observó un *quenching* de la fluorescencia en la capa LDS basada en EVA, ya que el polímero induce un efecto de saturación a concentraciones del complejo de Eu mayores a 0.5%. En el caso de la capa LDS basada

en PVB, el aumento en la intensidad de la luminiscencia fue significativamente menor respecto a los dos casos anteriores.



**Fig. 15.** (a) Espectros de emisión de capas LDS basadas en diferentes matrices poliméricas y el complejo de Eu al 1%, comparados con la emisión del complejo de Eu en polvo (sombreado en rojo). El recuadro muestra la transición dipolar eléctrica (DE)  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . (b) Deconvolución de los espectros de emisión de la transición dipolar eléctrica  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  en 610-630 nm, y las transiciones dipolares magnéticas (DM)  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  en 590-600 nm (recuadro) del complejo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  puro, en solvente acetona y en la matriz de PMMA. (c) Variación de la relación de asimetría en función de la concentración de Eu en los polímeros PMMA, EVA y PVB, y (d) Dependencia de la eficiencia cuántica de fotoluminiscencia (PLQY) sobre la concentración de Eu en PMMA, EVA y PVB.

La Fig. 15b muestra las transiciones dipolar magnética (DM) y dipolar eléctrica (ED) del complejo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  puro así como disuelto en acetona e incorporado en PMMA. La deconvolución gaussiana de la transición ED permite identificar cuatro bandas de emisión: A ( $\sim 612$  nm), B ( $\sim 617$  nm), C ( $\sim 619$  nm) y D ( $\sim 626$  nm). La banda dominante A es asimétrica y su FWHM incrementa cuando el complejo de Eu se incorpora en el solvente o en la matriz polimérica, lo que puede asociarse con una reducción de la simetría local alrededor del ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Generalmente, en los complejos lantánidos esto se ha atribuido a cambios en el poliedro de coordinación de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  [86]–[89]. Estas diferencias de sitio a sitio en el poliedro de coordinación pueden producir variaciones en la intensidad del campo cristalino que experimentan los iones de europio, lo que lleva a un desdoblamiento Stark de los niveles de energía y, en consecuencia, al efecto de ensanchamiento de la banda de emisión [90].

Las relaciones de asimetría  $R$  calculadas para las diferentes capas LDS sugieren que cuando el complejo Eu se incorpora a las microcavidades de una matriz polimérica (Fig. 15c), los iones  $\text{Eu}^{3+}$  muestran un entorno local diferente debido a la influencia del polímero circundante. Específicamente, la simetría del poliedro de coordinación para los iones  $\text{Eu}^{3+}$  se reduce en las películas LDS. Sin embargo, se ha reportado que la reducción de simetría en las estructuras moleculares y el campo de ligandos es efectiva para mejorar la solubilidad y las intensidades de emisión de los complejos lantánidos [91]. En el caso de la capa LDS de PMMA/Eu, la relación  $R$  fue de 17.7. Un valor tan alto es típica del ion  $\text{Eu}^{3+}$  sin simetría de inversión [72]. Los valores  $R$  no cambian significativamente con la concentración de Eu en las capas LDS con PMMA, sin embargo,  $R$  se reduce significativamente en el caso de las capas LDS de EVA/Eu y PVB/Eu.

Se observa además que el aumento en la concentración de complejo de Eu en el polímero genera cambios en la PLQY, lo que sugiere una modificación del quenching de luminiscencia en el sistema complejo-ligandos. Los valores de PLQY calculados para las diferentes capas LDS fabricadas se muestran en la Fig. 15d. El PLQY se estimó en aproximadamente 30% para el complejo de Eu puro (muestra de

polvo, o SS) y alcanzó un valor máximo de 73% en la capa LDS de PMMA/Eu. El valor de PLQY fue del 47% y 21% en las matrices de EVA y PVB, respectivamente.

Para examinar la calidad de los composites polímero/Eu(TTA)<sub>3</sub>Phen como materiales LDS, se calcularon los valores de eficiencia LDS ( $\eta_{LDS}$ ) utilizando la ecuación [92]:

$$\eta_{LDS} = PLQY (1 - L_{esc})(1 - L_{reabs})(1 - L_{other}), \quad \text{Ec. 2}$$

donde, la fracción de fotones perdidos a través del cono de escape frontal ( $L_{esc}$ ) se eligió por convención en 12.2%, y se asume una matriz polimérica y una emisión isotrópica [93]. Además, se considera que la fracción perdida por autoabsorción ( $L_{reabs}$ ) del complejo Eu(TTA)<sub>3</sub>Phen es cero, debido a nulo traslape entre las bandas de absorción y emisión (Fig. 10). Por otra parte, las pérdidas por reflectancia de la capa LDS se consideran en el término  $L_{other}$  de la ecuación (2); y su valor varía de 8.02% a 8.75% según nuestras mediciones (Fig. 13b). Considerando todos estos posibles mecanismos de pérdidas en la Ec. 2, en la Tabla 1 se resumen nuestros resultados y algunos valores reportados en la literatura para capas LDS con complejos lantánidos. Es evidente que la  $\eta_{LDS}$  de las capas LDS es determinada principalmente por el aumento en la PLQY, por lo que la capa LDS de PMMA/Eu muestra el valor más alto de  $\eta_{LDS}$  (58.48%), mientras que la capa de PVB/Eu exhibe el más bajo (16.96%). Aunque en la literatura se reportan fluoróforos con un PLQY más grande, comúnmente las pérdidas por reflectancia no se incluyen en la estimación de  $\eta_{LDS}$ . En conclusión, los valores pequeños de  $\eta_{LDS}$  se pueden atribuir a pérdidas de absorción de luz debido a la matriz y a considerables niveles de aglomeración de las partículas luminiscentes, cerca de o en su saturación volumétrica. Aunado a esto, los procesos de desactivación no radiativa podrían ocurrir de manera más efectiva en un polímero con mayor porosidad (o menor rigidez) [94]. La morfología y el tamaño de los poros de las diferentes películas de polímero mostradas en las imágenes AFM apoyan esta hipótesis (Fig. 14a-c).

**Tabla 1.** Eficiencia de las capas LDS estudiadas en este trabajo, y comparados con valores reportados en la literatura para materiales similares.

<b>Capa LDS</b>	<b>PLQY(%)</b>	<b><math>\eta_{LDS}</math>(%)</b>	<b>Referencia</b>
Eu(TTA) <sub>3</sub> Phen/PMMA	73	58.5	Este trabajo*
Eu(TTA) <sub>3</sub> Phen/EVA	47	37.8	Este trabajo*
Eu(TTA) <sub>3</sub> Phen/PVB	21	17.0	Este trabajo*
Eu(HFAD) <sub>3</sub> (DPFBPO) <sub>2</sub> /PMMA	78	68.2	(Hasegawa et al., 2003)
CdSe-ZnS/PMMA	58	50.7	(Ahmed et al., 2016)
CdSe-ZnS/EVA	50	25.0	(Rothemund et al., 2011)

\*Publicado, referencia [95]

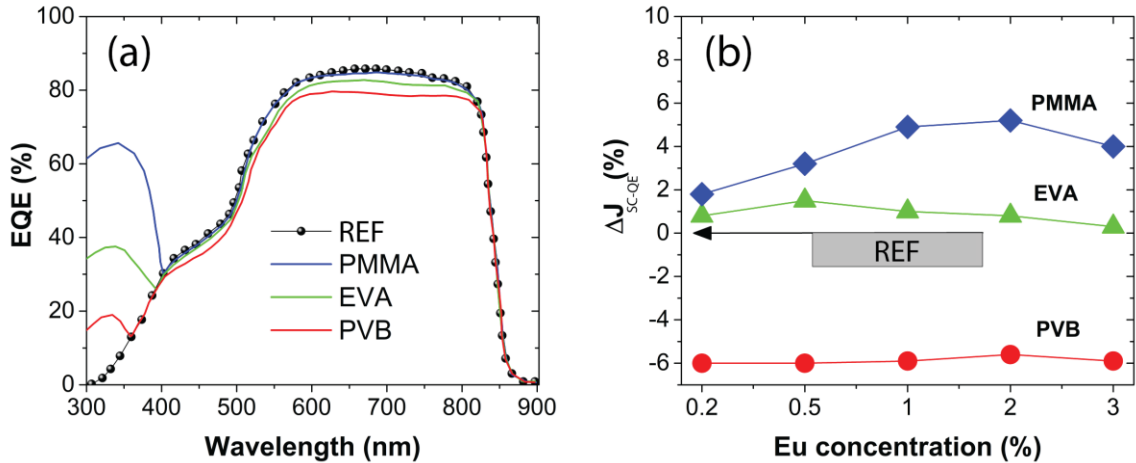
### Capa LDS incorporada en una celda solar de CdTe

El siguiente paso fue determinar cómo las capas LDS basadas en Eu impactan en el rendimiento de la celda solar. El concepto de ingeniería espectral se demostró aplicando la capa LDS sobre celdas solares de CdTe, luego midiendo la EQE y los parámetros eléctricos del dispositivo con y sin capa LDS.

Una figura de mérito para evaluar la calidad de las capas LDS en una celda solar es la *coincidencia espectral de emisión* (ESM), que es una medida de coincidencia entre la emisión de fotoluminiscencia (PL) de la capa LDS y el espectro EQE de la celda solar. Así, la ESM puede expresarse como [96]:

$$ESM = \frac{\int PL(\lambda) * EQE(\lambda) d\lambda}{\int PL(\lambda) d\lambda}.$$

**Ec. 3**



**Fig. 16.** (a) EQE de celdas solares de CdTe incorporando capas LDS basadas en PMMA, EVA y PVB. La celda de referencia (REF) se refiere al dispositivo sin capa LDS. (b) Cambio relativo en la  $J_{sc}$  calculada a partir de la curva de EQE ( $\Delta J_{sc-QE}$  %) de las celdas de CdTe con capa LDS, en función de la concentración del complejo de Eu.

Para capas LDS donde la emisión de fotoluminiscencia se superpone o coincide perfectamente con la EQE de la celda solar, ESM sería igual a 1. Los valores absolutos (i.e., no normalizados) de la PL y la EQE fueron utilizados en la ecuación (3). Los ESM calculados para las celdas solares de CdTe incorporando diferentes capas LDS (PMMA, EVA y PVB) fue de 0.843 en todos los casos, lo que indica que los corrimientos o ensanchamientos del espectro de emisión como los observados aquí no impactan considerablemente el valor del ESM. El valor aquí reportado es mayor que los observados en celdas de silicio policristalino ( $EMS > 70$ ), y comparable con los de celdas de CIGS y silicio monocristalino ( $EMS > 80$ ) [92].

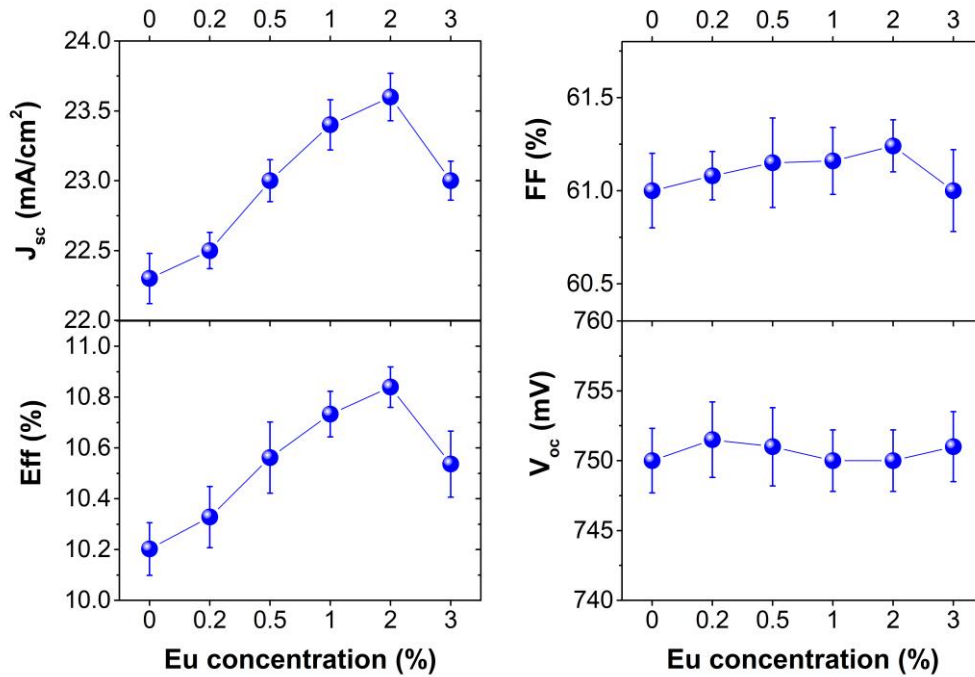
El espectro EQE de los dispositivos fotovoltaicos mostró un aumento evidente entre 300 y 400 nm con la incorporación de las capas LDAS basadas en PMMA y en EVA (Fig. 16a). La capa basada en PMMA con concentración optimizada de Eu resultó en más del doble de EQE en la región de longitudes de onda corta en comparación con la celda solar de referencia (REF). Las pérdidas ópticas en la región de 550-800 nm son causadas principalmente por la absorción parásita del polímero. Sin embargo, los efectos de interferencia, dispersión y difracción asociados a la morfología del polímero también pueden contribuir a reducir la cantidad de luz visible que llega a la



celda [46], como fue discutido en el análisis de imágenes de fluorescencia (Fig. 14). La densidad de corriente de corto circuito ( $J_{SC-QE}$ ) de las celdas solares se calculó integrando las curvas EQE sobre el espectro AM1.5G en el rango espectral de 300-1100 nm, y el cambio relativo en la  $J_{SC-QE}$  (i.e.,  $\Delta J_{SC-QE}$ ) versus la concentración de complejo de Eu se ilustra en la Fig. 16b. Con el aumento de la concentración de Eu,  $\Delta J_{SC-QE}$  aumenta gradualmente, alcanza un valor máximo a 2% de concentración de Eu, y luego disminuye. La ley de Beer-Lambert puede proveer una explicación para esta variación observada en  $\Delta J_{SC-QE}$ . Primero, a mayor concentración de Eu en las capas LDS, se absorben más fotones de longitud de onda corta (300-400nm) que se convierten en fotones de luz roja, aumentando así el  $\Delta J_{SC-QE}$ . Sin embargo, dado que la absorbancia es una función exponencial de la concentración, un aumento excesivo en la concentración del complejo de Eu puede llevar a una excesiva absorción de la luz visible incidente, limitando el número de fotones que alcanzan la celda. El incremento máximo en  $\Delta J_{SC-QE}$  para películas LDS basadas en matrices de PMMA y EVA fue de 5.2% (con 2% Eu) y de 1.4% (con 0.5% Eu), respectivamente. Para la capa LDS basada en PVB, el  $\Delta J_{SC-QE}$  negativo (menor a la celda de referencia) es causado por la baja transmitancia de luz visible del polímero PVB, que es al menos 10% menor que la capa basada en PMMA. Aunado a esto, el bajo PLQY de la capa basada en PVB limita considerablemente su eficiencia de conversión de fotones del UV al visible, lo cual exhibe una correlación importante entre la PLQY y la generación de fotocorriente en la celda solar.

La celda de CdTe con mayor incremento de la fotocorriente y eficiencia se obtuvo con la capa LDS basada en PMMA y 2% de complejo de Eu. La Fig. 17 muestra la evolución de los parámetros fotovoltaicos de la celda solar de CdTe en función de la concentración del complejo de Eu en la capa LDS. El valor de  $J_{sc}$  incrementa de 22.3 a 23.6 mA/cm<sup>2</sup> al aumentar la concentración de complejo de Eu al 2% (w/w), lo cual representa un aumento relativo de 5.5%, comparable al valor estimado por EQE. Por otro lado, el factor de llenado (FF) varía muy ligeramente al aumentar la concentración de Eu, mientras que el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) resulta independiente de la concentración de Eu en la capa LDS. Finalmente, la eficiencia de

los dispositivos optimizados con un 2% de Eu en la capa LDS aumentó relativamente en un 5.8% en comparación con el dispositivo de referencia. Por tanto, la ganancia de eficiencia de la celda solar es directamente relacionada al incremento de  $J_{sc}$ . Los resultados obtenidos indican que la capa LDS optimizada puede mejorar la  $J_{sc}$ , sin reducir significativamente las pérdidas ópticas, lo que conduce a un aumento de la eficiencia de la celda solar. Una ganancia adicional de usar una capa LDS es que permite proteger a la celda solar del ambiente, funcionando como un encapsulante.



**Fig. 17.** Evolución de parámetros fotovoltaicos de la celda solar de CdTe incorporando una capa LDS basada en PMMA, en función de la concentración del complejo de Eu. Los valores mostrados son el promedio y la incertidumbre estadística de nueve dispositivos analizados en cada caso. La temperatura de los dispositivos se mantuvo a 25 °C durante las mediciones.

## CAPITULO 3

### 3. IMPACTO DE LA CAPA TRANSPORTADORA DE ELECTRONES (ETL) Y ANALISIS DE LA EMISIÓN DE LUZ EN LAS CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS

#### **Introducción**

Las perovskitas híbridas (orgánica-inorgánicas) de halogenuros fabricadas a partir de soluciones exhiben propiedades optoelectrónicas muy interesantes, como un alto coeficiente de absorción, portadores de carga con tiempos de vida y longitudes de difusión largos, y una alta fotoluminiscencia (PL), que las hacen particularmente interesantes para aplicaciones fotovoltaicas [97]–[99]. Actualmente, las celdas solares basadas en perovskitas (PSCs) han logrado eficiencias de conversión de energía (PCE) superiores al 25% [100], y una de las principales razones de esto es su alto voltaje de circuito abierto, que se relaciona directamente con su alta capacidad para emitir luz [99]. La emisión de luz a través de la recombinación radiativa es un proceso inherente requerido por la relación de reciprocidad absorción-emisión [101], lo que implica que una celda solar ideal debe trabajar en el límite radiativo, i.e. donde no hay pérdidas por recombinación no radiativa. Curiosamente, en muchos casos la recombinación radiativa, también definida como luminiscencia, se considera más una pérdida de energía que un indicador de una conversión de energía eficiente. La controversia tiene su origen en la condición en la que la celda solar es analizada. Por ejemplo, en una celda solar iluminada en condición de circuito abierto (OC) no hay una corriente eléctrica extraída, así que todos los portadores de carga fotogenerados deben recombinarse dentro de la celda solar al ser ésta la única opción. Así, bajo circuito abierto es deseable una alta emisión de luminiscencia del absorbedor ya que esto indica menores pérdidas por recombinación no radiativa debida a estados de defectos. Por el contrario, en un dispositivo iluminado bajo condiciones de cortocircuito (SC) la corriente extraída es máxima, así que una buena celda solar deberá emitir la menor luminiscencia posible, ya que todos los fotones

absorbidos deberían convertirse idealmente en cargas libres que puedan fluir a través de un circuito externo [99]. Basado en lo anterior, la fotoluminiscencia de una celda solar bajo condición de OC proveerá información del grado de recombinación del dispositivo, mientras que la condición de SC permitirá conocer la calidad de la extracción de carga. Por lo tanto, la emisión de luz de un dispositivo se puede usar para monitorear cualitativamente los cambios de calidad optoelectrónica en función de las condiciones de procesamiento [102], para así optimizar el rendimiento de la celda.

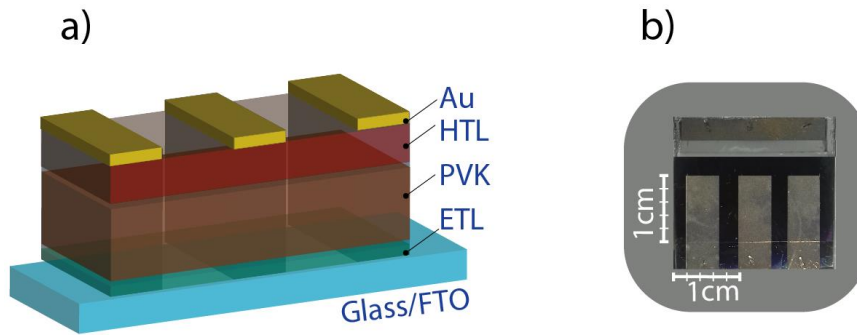
En muchos materiales, incluidos las perovskitas híbridas de halogenuros, las trampas debidas a defectos en las fronteras de grano (GB) y en las interfaces actúan como centros de recombinación no radiativos, que limitan el Voc de la celda solar [103], [104]. La existencia de recombinación asistida por trampas es inherente a la capa de perovskita, ya que los cristales de perovskita crecen dependiendo de la morfología de la capa subyacente [105]. En principio, las películas de perovskitas con granos más grandes, típicas de las arquitecturas planares, exhiben una mayor movilidad de carga y una recombinación vía trampas más lenta en comparación con las arquitecturas mesoporosas [106]. Además, el exceso de yodo (I) en las GBs de la perovskita llevan a la formación de defectos intersticiales, que producen granos distorsionados y no homogéneos [107]. Por lo tanto, la morfología es un factor clave que controla la homogeneidad de las películas de perovskita, lo que a su vez está relacionado con la intensidad de la luminiscencia [108] y el rendimiento del dispositivo [109]. Existen numerosos reportes sobre morfología y cristalinidad de películas de perovskitas, así como de luminiscencia de perovskitas en monocristales o películas policristalinas [110]. En estos casos, la variación de las propiedades del material dependientes de la morfología se atribuyen a la difusión de portadores de carga, la pasivación de defectos y la migración de iones inducida por la luz [111]. Sin embargo, en el caso de los dispositivos de perovskita completos, la relación entre los cambios morfológicos a través del espesor de la capa de perovskita y los procesos de luminiscencia, tal como la extracción de carga, aún no se ha estudiado a detalle. A pesar de que la electroluminiscencia (EL) se mide en dispositivos completos porque se requiere inyectar una corriente, la fotoluminiscencia se mide comúnmente en

forma de película depositada sobre sustrato de vidrio [112], con lo cual se limita la capacidad de evaluar el impacto directo de la PL en la eficiencia de conversión de dispositivos completos. Por otro lado, el análisis de fotoluminiscencia con múltiples longitudes de onda de excitación se puede utilizar de forma eficaz para analizar la homogeneidad de la película y distinguir entre las contribuciones del volumen y las contribuciones de las interfaces a la eficiencia del dispositivo [113].

En este capítulo se analizan y discuten los resultados de dos técnicas complementarias, PL y EL, obtenidos en celdas de perovskitas basadas en dos diferentes capas de transporte de electrones (ETL): SnO<sub>2</sub> planar y TiO<sub>2</sub> mesoporoso (mp). El uso de láseres de excitación con diferentes longitudes de onda ha permitido generar distintos volúmenes de excitación, y así explorar selectivamente las contribuciones de emisión del *bulk* de la perovskita y de sus interfaces con las capas de transporte de carga (ETL o HTL). La emisión es recolectada desde la parte frontal (sustrato de vidrio) o posterior (Spiro-OMeTAD) de las PSCs. Los resultados permiten identificar la inhomogeneidad vertical de la capa de perovskita en términos de morfología, desorden estructural y procesos de transporte, basándose en los cambios en la posición del pico de luminiscencia, la intensidad de emisión y la forma de la línea, que es monitoreada a lo largo de la profundidad de la capa de perovskita. Con el fin de cuantificar el grado de inhomogeneidad de la perovskita en dispositivos completos, desarrollamos un método analítico basado en una relación entre la posición del pico de PL y la energía de excitación, que permite comparar la homogeneidad vertical en diferentes estructuras de dispositivos. La capacidad de extracción de carga se deriva de la eficiencia de *quenching* (desactivación) de la PL medida en condiciones de circuito abierto y de corto circuito. Los resultados de luminiscencia se corroboraron con mediciones optoelectrónicas de los dispositivos fabricados. Este trabajo proporciona una comprensión más amplia del impacto de la inhomogeneidad vertical en la eficiencia de extracción de carga y presenta una metodología para estudiar cuantitativamente la inhomogeneidad de las películas de perovskita dentro de dispositivos completos.

## **Fabricación de celdas solares de perovskitas**

La arquitectura de las celdas fabricadas es de tipo vidrio/FTO/ETL/MAPbI<sub>3</sub>/Spiro-MeOTAD/Au (Fig. 18a), donde la ETL es SnO<sub>2</sub> planar o TiO<sub>2</sub> mesoporoso. Se utilizaron sustratos comerciales de vidrio y SnO<sub>2</sub>:F (FTO Pilkington-TEC15) como capa conductora transparente. Los sustratos fueron grabados (etching del SnO<sub>2</sub>:F) en sus bordes utilizando Zn en polvo y una solución acuosa de HCl a una concentración de 1 M. Los sustratos FTO grabados se limpiaron ultrasónicamente durante 10 min en cada uno de los siguientes: detergente neutro, agua desionizada, acetona y alcohol isopropílico. Los sustratos se secaron con flujo de nitrógeno a presión y se sometieron a tratamiento de plasma de oxígeno durante 15 minutos.



**Fig. 18.** (a) Esquema de la arquitectura de la celda estudiada. Los tres contactos de la celda fueron aislados a través de rayado mecánico, definiendo un área activa de 0.5 cm<sup>2</sup> para cada uno de ellos. (b) Fotografía de una celda solar de perovskita fabricada.

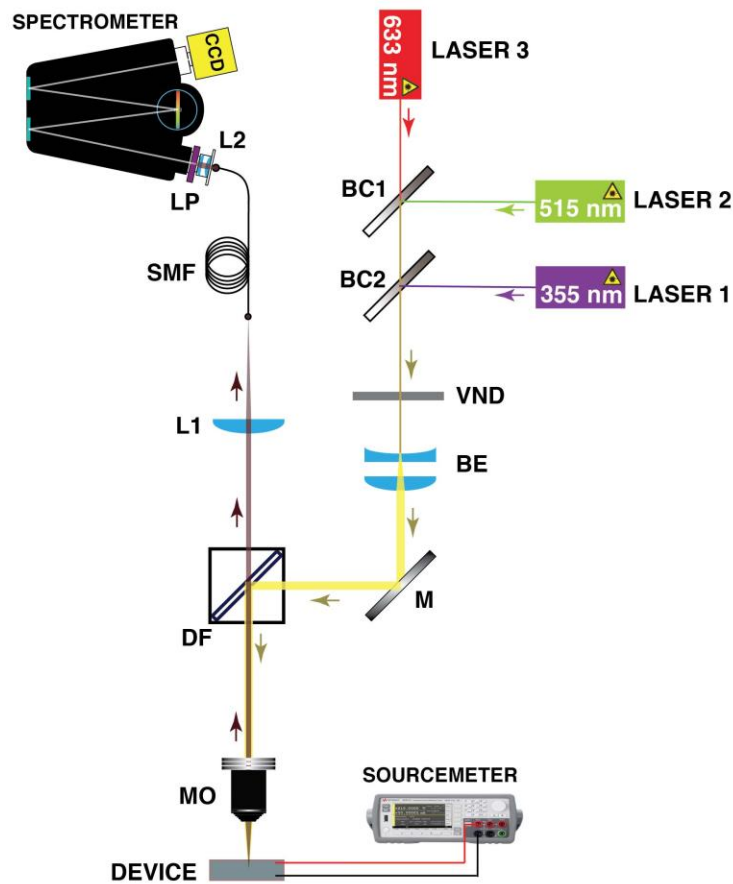
La ETL de TiO<sub>2</sub> se depositó como sigue. Primero la capa de TiO<sub>2</sub> compacto (c-TiO<sub>2</sub>) se depositó por la técnica de *spin-coating* sobre el sustrato vidrio/FTO a 3000 rpm por 30 s. En este caso, la solución de TiO<sub>2</sub> se preparó usando 3 ml de butóxido de titanio (IV), 2.5 ml de agua desionizada, 55 ml de etanol y 0.8 ml de HCl, como se reportó previamente [114]. La película de c-TiO<sub>2</sub> se llevó a tratamiento térmico a 450°C durante 30 min en una mufla. Posteriormente, se depositó la capa de TiO<sub>2</sub> mesoporoso (mp-TiO<sub>2</sub>) a partir de una pasta comercial de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (Dyesol 18NR-T) diluida en etanol (relación en peso 1:2). Esta capa también fue

depositada por spin-coating sobre la capa compacta de  $\text{TiO}_2$  a 3500 rpm por 30 segundos y luego se trató térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Por otra parte, el ETL de  $\text{SnO}_2$  fue obtenido por la técnica de baño químico (CBD) basado en un proceso reportado por Anaraki et al. [115], con algunas modificaciones. En resumen, se preparó una solución acuosa de urea al 0.02 M, seguido se agregaron 10  $\mu\text{l}$  de ácido tioglicólico y 0.5 ml de HCl. Luego se añadió 0.1 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y la mezcla se agitó durante 5 min bajo calentamiento hasta alcanzar  $80^\circ\text{C}$ . Los sustratos vidrio/FTO se sumergieron en la mezcla durante 4 h bajo agitación magnética, luego se lavaron con agua desionizada y se secaron con flujo de nitrógeno a presión. Finalmente, las películas se trataron térmicamente a  $180^\circ\text{C}$  durante 30 min en una mufla. Los sustratos con  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SnO}_2$  recién depositados se trataron con plasma de oxígeno durante 15 min antes de ser transferidos a la caja de guantes (*glovebox*) con atmósfera de  $\text{N}_2$  para el depósito de la capa de perovskita.

La solución precursora de perovskita  $\text{MAPbI}_3$  se preparó mezclando 922 mg de  $\text{PbI}_2$ , 318 mg de ioduro de metilamonio (MAI) y 156 mg de dimetil sulfóxido (DMSO) en 1200 mg de dimetil formamida (DMF) con agitación durante 1 h. La película de perovskita  $\text{MAPbI}_3$  se depositó a partir de 70  $\mu\text{l}$  de la solución precursora, usando spin-coating programado a 2000 rpm durante 10s seguido de 4000 rpm durante 20s. Mientras el sustrato gira a 4000 rpm, se dejan caer 200  $\mu\text{l}$  de clorobenceno (CB) sobre el sustrato, 5s antes de terminar el programa. La muestra se trata térmicamente en una parrilla eléctrica a  $100^\circ\text{C}$  durante 30 min. Posteriormente, la capa transportadora de huecos (HTL) se preparó también por spin-coating a 4000 rpm durante 30s, a partir de una solución de Spiro-MeOTAD (80 mg en 1 ml de CB), Li-TFSI (520 mg en 1 ml de acetonitrilo) y 43.6  $\mu\text{L}$  de TBP. Finalmente, a los dispositivos se les depositó por evaporación térmica una capa de Au de 70 nm como electrodo, con contactos individuales de 0.5  $\text{cm}^2$  de área activa (Fig. 18b). Para realizar un análisis estadístico, se fabricaron 12 dispositivos de cada tipo de ETL estudiada.

## Técnicas de caracterización

Los espectros de PL, EL y Raman se midieron a temperatura ambiente utilizando un sistema óptico confocal construido en el laboratorio (Fig. 19). La excitación de PL a diferentes profundidades ópticas ( $Z_{op}$ ) se logró con el uso de tres diferentes láseres con longitudes de onda 355 nm, 515 nm, y 633 nm. La reproducibilidad de las mediciones se verificó monitoreando la emisión en diferentes zonas de las PSCs, y los datos mostrados son el promedio de 10 mediciones. La potencia de incidencia del haz



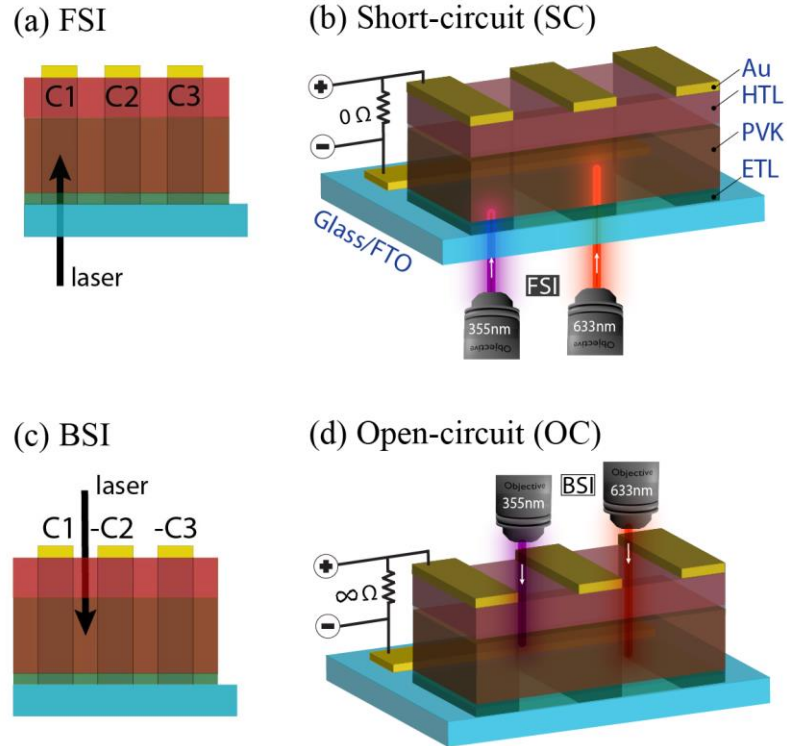
**Fig. 19.** Esquema del ensamble óptico utilizado para estudiar la inhomogeneidad vertical de los dispositivos de perovskita en condiciones de cortocircuito y circuito abierto. BC: beam combiner; VND: variable neutral density filter, BE: beam expander, M:mirror, DF: dichroic filter, L: plano-convex lens, SMF: single-mode fiber, LP: long-pass edge filter, CCD: CCD camera, MO: microscope objective.



láser fue de 0.5 mW en las mediciones de PL, y de 1 mW en las mediciones Raman. El haz láser fue enfocado en la muestra a través de un objetivo de microscopio de 60X (0.85 N.A., Newport). La emisión de luminiscencia de la muestra se capturó a través del mismo objetivo y se registró utilizando un espectrómetro Horiba iHR550 con detector CCD Synapse. Las rejillas de difracción del espectrofotómetro utilizadas en las mediciones PL y Raman son de 600 líneas/mm y de 1800 líneas/mm, respectivamente, lo que proporciona una resolución espectral por debajo de 1 nm (0.002 eV) y de  $1 \text{ cm}^{-1}$ , según el caso.

La PL se estudió bajo dos distintas configuraciones experimentales, denominadas incidencia del lado frontal (FSI) e incidencia del lado posterior (BSI) (ver Fig. 20b&c). En la primera configuración, la incidencia del láser (y la detección de PL) se hace a través del lado del vidrio con el dispositivo operando en condición de cortocircuito (SC). En la segunda configuración, el haz láser ingresa al dispositivo a través del Spiro-MeOTAD y excita la región de perovskita entre dos contactos de Au. Esta región se aisló mediante rayado mecánico para evitar la recolección de carga. Así el dispositivo se encuentra en condición de circuito abierto (OC). En ambos casos, las mediciones se realizaron en 10 muestras de cada tipo de celda solar, con diferente ETL, para asegurar la confiabilidad de los resultados. En los experimentos de EL, un voltaje se aplicó a los dispositivos de perovskita utilizando una unidad Keysight B2901A.

La obtención de imágenes SEM de alta resolución de sección transversal se realizó con un Hitachi S-5500 FE-SEM. Los decaimientos de los transitorios de fotovoltaje (TPV) de las celdas se monitorearon utilizando un osciloscopio Tektronix TDS-430A con una impedancia de entrada de  $1 \text{ M}\Omega$ , que mantiene al dispositivo en condición de circuito abierto. El dispositivo se mantuvo iluminada con luz blanca ( $1000 \text{ W/m}^2$ ) mientras se expone a un pulso de excitación de un láser Navigator 532-4Y con pulsos de 70 ns y una longitud de onda de 532 nm, una frecuencia de repetición de 1 kHz y una energía de pulso de 0.1 mJ. El incremento en el  $V_{oc}$  debido al pulso de excitación,  $\Delta V_{oc}(t=0)$ , es pequeño ( $<10 \text{ mV}$ ) en comparación con el  $V_{oc}$  generado por la luz blanca. Por lo tanto, el cambio en la densidad



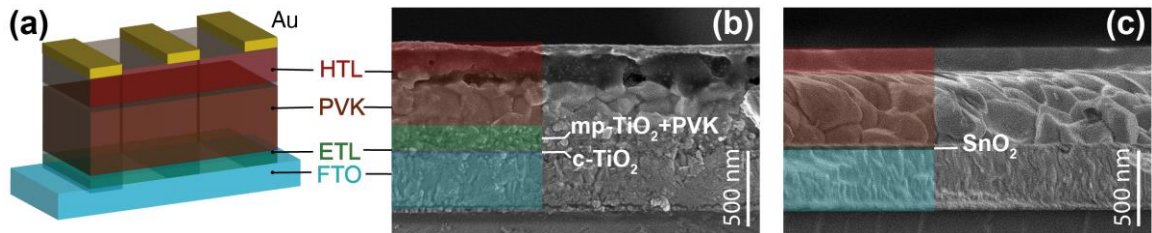
**Fig. 20.** (a)&(c) Esquema de los dispositivos mostrando los dos tipos de incidencia láser para el análisis de fotoluminiscencia: incidencia del lado frontal (FSI) e incidencia del lado posterior (BSI). (b)&(d) Ilustraciones de las mediciones bajo corto circuito (SC) y circuito abierto (OC). Los tres contactos de la celda fueron aislados a través de rayado mecánico, definiendo un área activa de  $0.5 \text{ cm}^2$  para cada uno de ellos. La sombra de los contactos de Au se muestra a través del dispositivo para indicar la zona activa.

de portadores fotogenerados es proporcional al aumento en el fotovoltaje (i.e.,  $\Delta n \sim \Delta V_{oc}$ ), y por lo tanto, el decaimiento de  $\Delta V_{oc}(t)$  después del pulso inicial se puede ajustar con una función monoexponencial,  $\Delta V_{oc}(t) = \Delta V_{oc}(0) \exp(-t/\tau)$ , donde  $t$  es el tiempo transcurrido después del pulso y  $\tau$  es el tiempo necesario para que  $\Delta V_{oc}$  decaiga [116].

Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron bajo iluminación AM1.5, con voltaje de polarización positiva, usando un potenciostato VSP (Biologic Science Instruments). Los datos de impedancia se ajustaron utilizando el software EC Lab. Las características de corriente-voltaje (J-V)

de las celdas se midieron con una iluminación AM1.5G de un simulador solar (Sol3A Clase AAA, Oriel Instruments). La potencia de la luz incidente se ajustó a  $1000 \text{ W/m}^2$  utilizando una celda de referencia de Si calibrada (91150V, Newport). El posible error en la  $J_{sc}$  debido a portadores difundidos se minimizó delimitando mecánicamente cada contacto de la celda [117], que definen un área activa de  $0.5 \text{ cm}^2$ . La velocidad de barrido del voltaje en las curvas J-V fue de  $10 \text{ mVs}^{-1}$  y no se aplicó ningún acondicionamiento del dispositivo antes de comenzar la medición J-V. La eficiencia cuántica externa (EQE) fue medida utilizando un sistema QEPVSI-B (Newport) en un rango de longitud de onda de  $300 \text{ nm}$  a  $1100 \text{ nm}$ . La intensidad de la luz a las diferentes longitudes de onda se calibró usando un fotodetector de Si (71889, Newport).

## Resultados y discusión

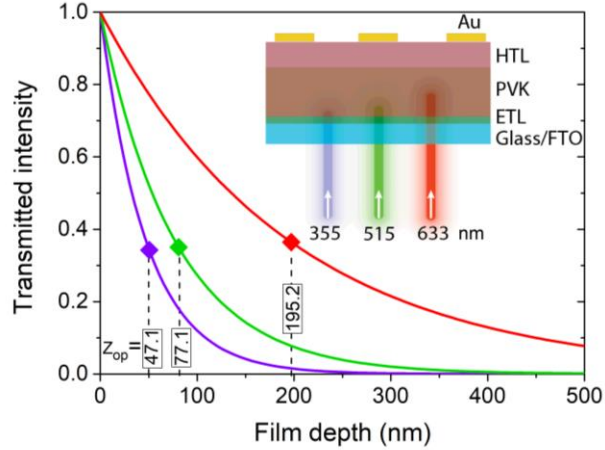


**Fig. 21** (a) Esquema de la arquitectura de celda analizada por SEM. Los tres contactos de la celda fueron aislados a través de rayado mecánico, definiendo un área activa de  $0.5 \text{ cm}^2$  para cada uno de ellos. (b) y (c) Imágenes SEM transversales de dispositivos completos basados en estructura mesoporosa ( $\text{mp-TiO}_2$ ) y estructura planar ( $\text{SnO}_2$  compacto), respectivamente.

La morfología de las capas e interfaces de los dos tipos de PSCs (Fig. 21a) a lo largo de su sección transversal fueron analizadas por SEM (Fig. 21b&c). Se observan diferencias significativas en la morfología de la perovskita depositada sobre las dos diferentes ETL. En el caso de la celda con estructura mesoscópica, la capa de  $\text{mp-TiO}_2$

sirve como una matriz para el crecimiento de la perovskita, permitiendo que la perovskita se difunda en solución y luego forme nanocristales dentro los poros de la capa de mp-TiO<sub>2</sub> [118], [119]. Básicamente, esto forma una capa de nanocomposito de mp-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> de ~200 nm de espesor. Esto, a su vez, lleva al crecimiento de una capa de recubrimiento (capping) de perovskita de ~300 nm de espesor sobre el mp-TiO<sub>2</sub>, con tamaño de grano promedio de ~150 nm (Fig. 21b). En contraste, en la celda con estructura planar, la ETL de SnO<sub>2</sub> compacto (Fig. 21c) permite crecer una capa de perovskita continua y densa de ~500 nm de espesor con granos de 200 a 300 nm de tamaño. Las diferencias en el crecimiento de los cristales de MAPbI<sub>3</sub> sobre las dos diferentes ETLs se pueden explicar por diferentes condiciones de nucleación. En principio, se forman centros de nucleación dentro de los poros del mp-TiO<sub>2</sub>, y entonces existe una menor disponibilidad de material de perovskita para crecer sobre la película de mp-TiO<sub>2</sub>. Por otro lado, sobre la ETL de SnO<sub>2</sub> compacto crecen cristales de perovskita más grandes ya que todo el material de perovskita está disponible y no hay difusión del material a otra capa [120]. Una película de perovskita con mayor tamaño de grano tendrá también menos fronteras de grano, y por tanto menos defectos y estados de trampas, lo que puede dar como resultado una mayor movilidad y tiempo de vida de los portadores de carga [121]. Además, los granos grandes pueden dispersar la luz incidente de forma más eficiente, aumentando la eficiencia del reciclaje de fotones y, por lo tanto, mejorando la absorción óptica [122], [123].

También observamos que la interfaz de Spiro-MeOTAD(HTL)/perovskita es continua y libre de huecos en el dispositivo basado en SnO<sub>2</sub>, a diferencia del dispositivo basado en TiO<sub>2</sub> donde la presencia de huecos y la falta de uniformidad en la interfaz pueden incrementar las pérdidas por recombinación. Una posible razón para la formación de huecos podría ser el gran número de fronteras de grano e irregularidades en la capa de perovskita. Estas mediciones se repitieron en tres pares de muestras preparadas en idénticas condiciones, y en todos los casos los resultados son similares.



**Fig. 22.** Decaimiento exponencial de la luz transmitida según la ley de Beer-Lambert, para tres longitudes de onda diferentes (355 nm, 515 nm y 633 nm) transmitidas a través de una capa de perovskita MAPbI<sub>3</sub>. Los símbolos de diamante indican la profundidad de penetración óptica (Z<sub>op</sub>) en cada caso, definida como la distancia a la cual la cantidad de luz se ha reducido a 1/e (es decir, 36.79%) de su valor inicial. Recuadro: dispositivo de perovskita donde se esquematiza el Z<sub>op</sub> para las tres longitudes de onda mencionadas.

La **Fig. 22** muestra el decaimiento exponencial de luz de tres distintas longitudes de onda (355 nm, 515 nm y 633 nm) dentro de una película de perovskita MAPbI<sub>3</sub> como función de la profundidad (z) dentro de la película. Esta relación es comúnmente conocida como Ley de Beer-Lambert, expresada como:

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z), \tag{Ec. 4}$$

donde I (z) es la intensidad de la luz a la profundidad z,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción e I<sub>0</sub> es la intensidad de la luz incidente. El coeficiente de absorción se determinó a partir de los espectros de transmisión y reflexión, de acuerdo con el método reportado previamente [124]. A partir de esto se calculó la profundidad de penetración óptica (Z<sub>op</sub>), definida como la profundidad en el material a la cual un haz de luz incidente se atenúa a 1/e (aproximadamente a un 37%) de su valor inicial en la superficie. En la Ec. 4, esto sucederá cuando Z<sub>op</sub>= 1/α. La **Tabla 2** resume los valores de Z<sub>op</sub> para las tres longitudes de onda de excitación utilizadas en este estudio, comparados con los valores calculados a partir de datos reportados en la literatura.

**Tabla 2.** Profundidad de penetración óptica,  $Z_{op}$ , calculada a partir de los coeficientes de absorción ( $\alpha$ ) de perovskita MAPbI<sub>3</sub> como se informa en la literatura y se determina en este trabajo.

<b>Coeficiente de absorción, <math>\alpha</math> (cm<sup>-1</sup>), para longitudes de onda: 355, 515, y 633 nm (ordenados en ese mismo orden)</b>	<b>Longitud de penetración óptica, <math>Z_{op}</math> (nm), para longitudes de onda: 355, 515, y 633 nm (ordenados en ese mismo orden)</b>	<b>Referencia</b>
3.053x10 <sup>5</sup> 97013 62145	32.76 103.08 160.91	[125]
4.117x10 <sup>5</sup> 1.846 x10 <sup>5</sup> 83535	24.29 54.17 119.71	[126]
5.931x10 <sup>5</sup> 85964 24779	16.86 116.33 403	[127]
2.122x10 <sup>5</sup> 1.298 x10 <sup>5</sup> 51240	47.13 77.05 195.16	Este trabajo*

\*Bajo revisión en revista internacional, referencia [128] .

La extracción y la recombinación de portadores de carga en las PSCs se analizaron a través del estudio de PL en dos configuraciones ópticas, FSI y BSI , como se describió en la sección Caracterización. Los espectros de PL se midieron en función de la longitud de onda, pero los datos de PL se presentan y analizan en función de la energía, ya que este enfoque proporciona una mejor interpretación física. La intensidad de la emisión de PL fue escalada de longitudes de onda a unidades de energía mediante una transformación Jacobiana [129]. Se encontró que un perfil Voigtiano es más adecuado para ajustar los espectros de PL, ya que el ensanchamiento de la emisión es una combinación de ensanchamiento homogéneo (perfil Lorentziano) y no homogéneo (perfil gaussiano) [130]. La **Tabla 3** resume los cálculos del ajuste de los espectros de PL utilizando el programa Fityk [131].

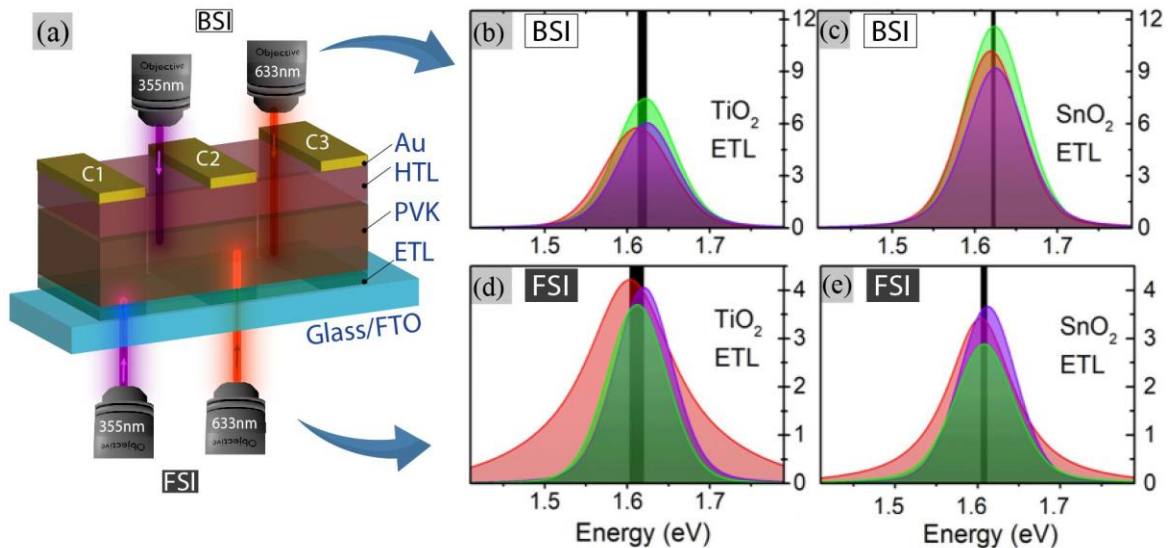
**Tabla 3.** Resultados del ajuste con perfil Voigtiano de los espectros de PL de las PSCs basadas en TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>, medidos en configuraciones FSI y BSI. Los valores corresponden a promedios de doce mediciones independientes y la incertidumbre estadística se indica entre paréntesis.

Dispositivo (tipo de ETL)	Longitud de onda de excitación	Condición de operación*	Posición del pico de PL (eV)	Área del pico x10 <sup>6</sup>	Altura del pico x10 <sup>6</sup>	FWHM del pico (meV)
SnO <sub>2</sub>	355	OC/BSI	1.623(2)	0.419(8)	4.321(5)	87(2)
	515	OC/BSI	1.622(3)	0.522(6)	5.455(7)	87(2)
	633	OC/BSI	1.618(2)	0.466(6)	4.815(4)	86(3)
SnO <sub>2</sub>	355	SC/FSI	1.611(3)	0.160(8)	1.748(6)	83(2)
	515	SC/FSI	1.606(3)	0.138(7)	1.384(6)	86(2)
	633	SC/FSI	1.602(2)	0.160(8)	1.649(5)	96(2)
TiO <sub>2</sub>	355	OC/BSI	1.623(3)	0.275(6)	2.838(7)	85(3)
	515	OC/BSI	1.620(3)	0.342(8)	3.509(7)	86(2)
	633	OC/BSI	1.611(4)	0.290(6)	2.753(5)	96(2)
TiO <sub>2</sub>	355	SC/FSI	1.619(4)	0.180(7)	1.917(8)	85(2)
	515	SC/FSI	1.611(3)	0.167(6)	1.768(5)	83(2)
	633	SC/FSI	1.601(4)	0.332(7)	2.037(5)	139(3)

\* OC: circuito abierto, SC: corto circuito. BSI: incidencia posterior, FSI: incidencia frontal.

En la medición FSI, la excitación de la perovskita se realiza independientemente con láseres de 355 nm, 515 nm y 633 nm sobre las áreas activas (C1, C2 y C3, Fig. 23a) de cada dispositivo en condición de cortocircuito. Así, es posible analizar la extracción de los portadores de carga y la PL dependiente de la profundidad óptica. La densidad de corriente eléctrica ( $J_{sc}$ ) es monitoreada durante la medición para corroborar la condición de cortocircuito. De la Ec. 4, la  $Z=Z_{op}$  del haz de excitación de 355 nm es de 47.13 nm, lo que permite explorar selectivamente la región de perovskita cercana a la ETL y así estudiar el transporte de carga en esta interfaz. Por tanto, en el caso del dispositivo con ETL de TiO<sub>2</sub>, la mayoría de los portadores de carga son fotogenerados en los nanocristales de perovskita formados en la matriz de TiO<sub>2</sub> mesoporoso. Por otra parte, en el caso del dispositivo con ETL de SnO<sub>2</sub> la medición FSI permite explorar la capa de perovskita cercana a la ETL

compacta. Cuando la longitud de excitación es mayor, i.e. utilizando excitación láser de 633 nm, la luz puede penetrar más en la capa de perovskita ( $Z_{op}= 195.16$  nm, [Tabla 2](#)), produciendo entonces portadores fotogenerados en el *bulk* de la perovskita ([Fig. 23a](#)). Un caso intermedio ocurre con una excitación de 515 nm, donde  $Z_{op}= 77.05$  nm ([Tabla 2](#)).



**Fig. 23.** (a) Ilustración esquemática de los dos tipos de incidencia láser en las mediciones de PL: incidencia del lado posterior (BSI) e incidencia del lado frontal (FSI). La sombra de las zonas activas se muestra a través del dispositivo para indicar la trayectoria del láser de excitación. Espectros de PL de los dispositivos de mejor rendimiento medidos en: (b) y (c) BSI (circuito abierto), y (d) y (e) FSI (cortocircuito) utilizando tres distintas longitudes de onda de excitación (355 nm, 515 nm, y 633 nm) tomadas sucesivamente sobre la misma región. Las barras de fondo sombreadas en los espectros de PL representan el grado de desplazamiento del pico de PL respecto a la longitud de onda de excitación.

Para las tres diferentes longitudes de onda de excitación, bajo condición de cortocircuito, se observó una menor intensidad de emisión en el dispositivo con ETL de SnO<sub>2</sub> ([Fig. 23e](#)), lo que indica una más eficiente extracción de portadores de carga. En particular, bajo excitación con 355 nm la reducción en la PL sugiere una menor recombinación asistida por trampas en la interfaz SnO<sub>2</sub>/perovskita. Mientras tanto,

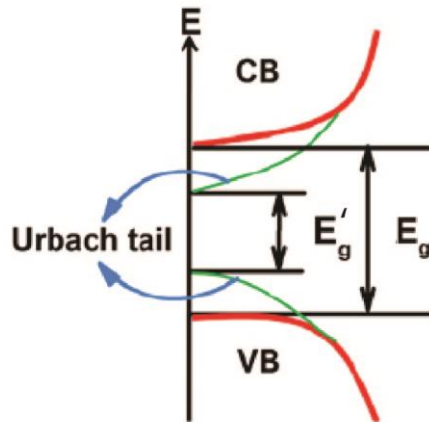


bajo excitación de 633 nm la reducción de la PL puede asociarse a una menor densidad de GBs en la película de perovskita. Esto último significa un menor número de canales de recombinación, lo que contribuye a reducir la recombinación bimolecular en el dispositivo basado en SnO<sub>2</sub>. Aunque existe consenso en la literatura de que las intensidades de luminiscencia más débiles se pueden relacionar con una mayor recombinación, la acumulación de defectos cargados negativamente en los GB también pueden crear una barrera de potencial para los electrones[132], lo que podría reducir el transporte de portadores a través de la perovskita. Específicamente, las vacancias de metilamonio (V<sub>MA</sub>) y los defectos intersticiales de yodo (I<sub>i</sub>) tienen la tendencia a acumularse en las GBs debido a su menor energía de formación[133]. Por lo tanto, los granos más grandes observados para la película de perovskita depositada sobre SnO<sub>2</sub> pueden llevar a una menor acumulación de defectos cargados en las GBs y, en consecuencia, a una reducción de la barrera de potencial. Esto puede ser particularmente importante en los dispositivos sometidos a pruebas de cortocircuito, donde se cumplen las condiciones para la extracción de carga. Otra observación importante es el corrimiento hacia el rojo de los espectros de PL: el dispositivo basado en TiO<sub>2</sub> exhibe una emisión de PL con una posición espectral que cambia de 1.619 eV (766 nm) a 1.601 eV (775 nm) cuando la longitud de onda de la excitación láser cambia de 355 nm a 633 nm (ver el ancho de las barras verticales en la Fig. 23d). Esto sugiere una mayor inhomogeneidad a lo largo del espesor de la capa MAPbI<sub>3</sub> depositada sobre la capa mp-TiO<sub>2</sub>. Esto puede ser causado por la variación de tamaños de granos a lo largo del espesor de la perovskita como se observa por SEM (Fig. 21b), y que puede ser monitoreada por PL debido a la diferencia en penetración óptica entre la luz de 355 nm y de 633 nm. Esto demuestra el potencial uso de la PL medida a diferentes profundidades para explorar la distribución morfológica y de composición de un material absorbedor en una celda solar terminada. Como es de esperar, la capa de perovskita depositada sobre SnO<sub>2</sub> exhibe un menor desplazamiento al rojo de la PL (~ 0.009 eV) a diferentes longitudes de onda de excitación (Fig. 23e y Tabla 3), en virtud de su mayor uniformidad en la distribución de tamaño de grano. La dependencia observada entre el corrimiento de la emisión de PL y el tamaño de grano puede ser relacionada fundamentalmente con el coeficiente

de recombinación radiativa y el *strain* de la red cristalina del MAPbI<sub>3</sub> [134]. La variación en el FWHM de los espectros de PL también soporta esta conclusión. Se observa que al aumentar la longitud de onda de excitación de 355 nm a 633 nm, el FWHM incrementa de 0.085 eV a 0.139 eV en dispositivos basados en TiO<sub>2</sub> (Tabla 3), lo que representa un 63.5% de incremento. En el caso del dispositivo basado en SnO<sub>2</sub>, el cambio en FWHM es solo de 15.7%, lo que está relacionado con una mayor homogeneidad en el tamaño de grano de la perovskita [135], [136].

En el segundo experimento, las mediciones de PL bajo configuración BSI se monitorean en las regiones comprendidas entre pares de contactos posteriores de Au (C1-C2 y C2-C3, Fig. 23a). En tal caso, la condición de operación es de circuito abierto (ver detalles en sección Caracterización). En consecuencia, la PL emitida por la celda se puede reducir únicamente mediante procesos de recombinación no radiativa. La emisión de PL del dispositivo basado en TiO<sub>2</sub> muestra una banda única cuyo máximo se desplaza de 1.623 eV (764 nm) a 1.611 eV (770 nm) cuando la excitación cambia de 355 nm a 633 nm (Fig. 23b y Tabla 3). Una menor  $Z_{op}$  del haz de 355 nm nos permite en este caso analizar el impacto de la interfaz HTL/perovskita sobre el grado de recombinación en el dispositivo. En comparación con la celda que incorpora mp-TiO<sub>2</sub>, el dispositivo basado en SnO<sub>2</sub> muestra una mayor intensidad de PL para las tres longitudes de onda de excitación, lo que sugiere una supresión de la recombinación no radiativa en las GBs de la perovskita y en la interfaz HTL/perovskita [137], [138]. Por otra parte, se observa que el pico de PL bajo configuración BSI muestra un desplazamiento hacia el rojo de  $\sim 0.012$  eV en el caso del dispositivo basado en TiO<sub>2</sub> (Fig. 23b y Tabla 3) y un reducido corrimiento de  $\sim 0.005$  eV para el dispositivo basado en SnO<sub>2</sub> (Fig. 23c y Tabla 3). Es importante destacar que el desplazamiento hacia el rojo resulta menor en la medición BSI que en la de FSI, lo que se espera ya que la uniformidad de tamaño de grano es mejor en la parte posterior de la capa de perovskita. Específicamente, el pico de PL en la medición BSI tiene un corrimiento adicional de hasta 0.016 eV, que puede atribuirse a la pasivación de las GBs de perovskita debido a la difusión del Spiro-MeOTAD [139]. Este proceso de pasivación se explica basado en lo siguiente. Primero, la existencia de estados de trampas en las interfaces y GBs de la perovskita pueden llevar a doblamientos de los bordes de las

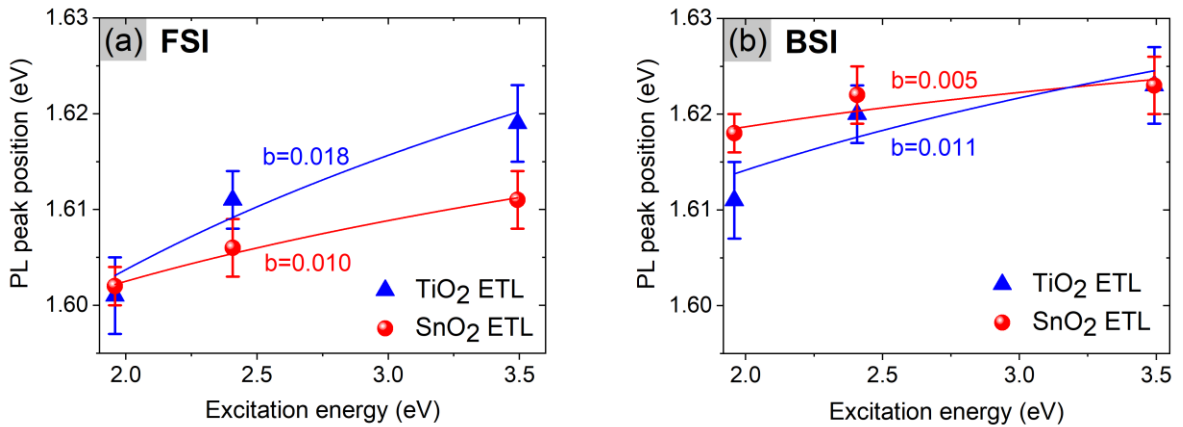
bandas de conducción (CB) y de valencia (VB), formando así *Urbach tails* (Fig. 24) y con ello un band gap menor ( $E_g'$ ). Segundo, la pasivación de estos estados con el Spiro-MeOTAD permite la recuperación de la banda prohibida ( $E_g$ ), lo que lleva a un corrimiento al azul del máximo de PL [140]. Este comportamiento ha sido también observado en otras moléculas orgánicas utilizadas para pasivar la perovskita [141].



**Fig. 24.** Doblamiento de los bordes de las bandas de conducción (CB) y de valencia (VB) por presencia de defectos de trampas, y formación de *Urbach tails*.

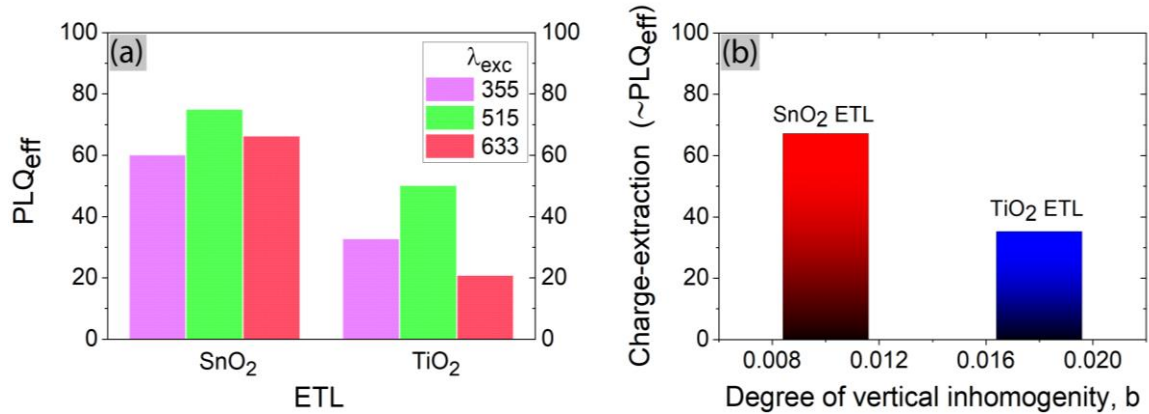
Basado en las discusiones anteriores, se propone un método cuantitativo para evaluar el grado de inhomogeneidad vertical en la capa de perovskita dentro de una celda solar. En esta propuesta, las posiciones de los picos de PL se grafican en función de la energía de excitación del láser. De acuerdo con nuestros datos, esta relación puede describirse por una ley de potencias tipo  $Y = aX^b$ , donde  $X$  es la energía de excitación del láser (en eV),  $Y$  es la posición del pico de PL (en eV) y " $a$ " es una constante. El exponente  $b$  de la ley de potencias se usa frecuentemente para estudiar relaciones de escala como por ejemplo la distribución de tamaño de partícula [142]–[144], lo que a su vez es relacionada con la inhomogeneidad del material. A partir del ajuste de la curva (Fig. 25), encontramos que el parámetro  $b$  puede cuantificar el grado de inhomogeneidad vertical. Primero, la concavidad de las curvas de ajuste (líneas continuas, en Fig. 25) indica que  $b$  debe tener un valor positivo y menor a 1. En particular, si  $b$  es igual a 0, entonces la posición del pico de PL es constante, lo que corresponde al caso ideal de una capa de perovskita perfectamente homogénea. Así,

se espera que el valor de  $b$  sea bajo para películas de perovskita muy homogéneas. Si bien en ambos tipos de celdas estudiadas se observa que los espectros de PL se desplazan al azul con el aumento de la energía de excitación, sin embargo, en comparación con el dispositivo basado en  $\text{TiO}_2$ , el dispositivo con  $\text{SnO}_2$  mostró una  $b$  más pequeña en las mediciones FSI y BSI (Fig. 25), lo que sugiere una mejor homogeneidad en la capa de perovskita depositada sobre  $\text{SnO}_2$ .



**Fig. 25.** Posición del pico de PL en función de la energía de excitación del láser para PSCs basadas en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SnO}_2$ , medidas bajo configuración (a) FSI y (b) BSI, respectivamente. Las barras de error indican la incertidumbre estadística y las líneas continuas muestran el mejor ajuste para la función de ley de potencias  $Y = aX^b$ . Valores más pequeños del exponente " $b$ " indican una menor inhomogeneidad vertical en la capa de perovskita.

Los dispositivos con mejor rendimiento deben presentar una alta emisión de PL bajo circuito abierto ( $\text{PL}_{\text{OC}}$ ) y una baja intensidad de PL en cortocircuito ( $\text{PL}_{\text{SC}}$ ). Por lo tanto, una *figura de mérito* útil para medir la capacidad de extracción de carga de una celda solar es la eficiencia de quenching de fotoluminiscencia ( $\text{PLQ}_{\text{eff}}$ ), que se define como el cambio relativo en la intensidad de PL en condiciones de circuito abierto y en cortocircuito, es decir,  $\text{PLQ}_{\text{eff}} = (\text{PL}_{\text{OC}} - \text{PL}_{\text{SC}}) / \text{PL}_{\text{OC}}$  [138]. Esta diferencia relativa evita la necesidad de comparar las intensidades de PL absolutas entre dispositivos, que pueden verse influenciadas por la reflectancia óptica de cada dispositivo. Los valores

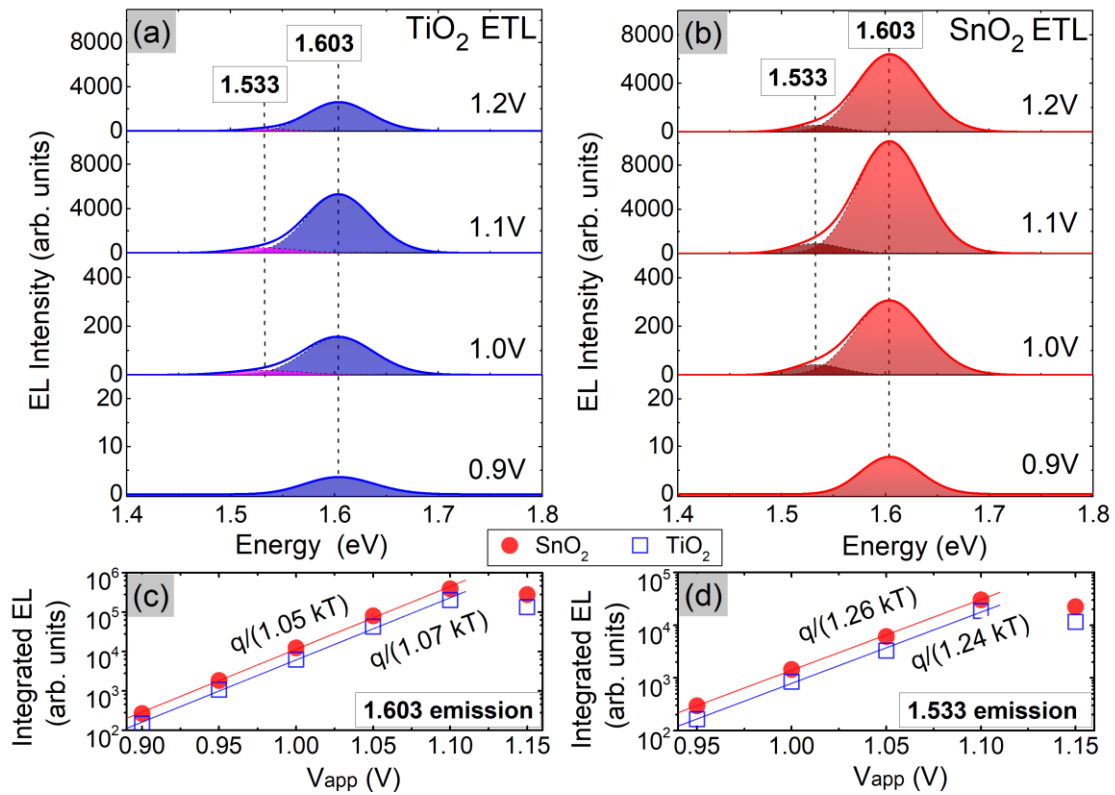


**Fig. 26.** (a) Valores de la eficiencia de *quenching* de la fotoluminiscencia (PLQ<sub>eff</sub>) determinados para los dispositivos basados en TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>, con tres diferentes longitudes de onda de excitación láser (355 nm, 515 nm y 633 nm). Dependencia del grado de inhomogeneidad vertical sobre la capacidad de extracción de carga o PLQ<sub>eff</sub>.

de PLQ<sub>eff</sub> calculados para las tres longitudes de onda de excitación se resumen en la **Fig. 26a**. En todos los casos se obtuvo una mayor eficiencia de *quenching* para el dispositivo basado en SnO<sub>2</sub>, lo que corrobora la discusión anterior sobre su mejor transporte de carga. En ambos tipos de celdas, observamos una PLQ<sub>eff</sub> máxima con excitación de 515 nm, lo que se puede atribuir a la fotorrespuesta dependiente de la longitud de onda, como se detalla más adelante con mediciones de EQE (**Fig. 32a**). Si bien existen trabajos recientes que demuestran propiedades optoelectrónicas y estabilidad superiores para la ETL de SnO<sub>2</sub> en comparación con la tradicional ETL de TiO<sub>2</sub> [145], una correlación cuantitativa entre la extracción de carga y la inhomogeneidad vertical de la capa de perovskita no se ha planteado hasta la fecha. A la luz de nuestros resultados, aquí se propone una correlación entre la capacidad de extracción de carga y el grado de inhomogeneidad vertical de las películas de perovskita en dispositivos que utilizan TiO<sub>2</sub> o SnO<sub>2</sub> como ETL. Se sugiere que la acumulación de defectos iónicos con carga negativa comúnmente acumulados en las GBs puede inducir campos eléctricos locales que impactan el transporte de carga y que los granos de perovskita más grandes y uniformes con menos límites de grano podrían reducir las variaciones tanto en la química de la perovskita como en el campo

eléctrico local, lo que resultará en una reducción del atrapamiento de portadores y en una mejor extracción de carga. Como se muestra en la Fig. 26b, la capacidad de extracción de carga para el dispositivo basado en SnO<sub>2</sub> aumenta en un factor de ~2 en relación con el caso del dispositivo basado en TiO<sub>2</sub>.

Los espectros de electroluminiscencia (EL) de los dispositivos basados en TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>, respectivamente, fueron medidos a diferentes voltajes de polarización directa (Fig. 27a&b). La señal de EL se capturó del lado del sustrato de vidrio, utilizando la misma configuración experimental que en las mediciones de PL con FSI.



**Fig. 27.** (a) y s(b) Espectros de EL de las PSCs basadas en TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>, respectivamente, medidos a diferentes voltajes de polarización directa. Las intensidades de EL de las bandas de emisión en función de la polarización directa se muestran en: (c) emisión banda-banda en 1.604 eV, y (d) emisión de defectos en 1.533 eV. Los datos en estas últimas gráficas están en escala semilogarítmica, y el mejor ajuste de los datos se muestra junto con el valor de la pendiente.

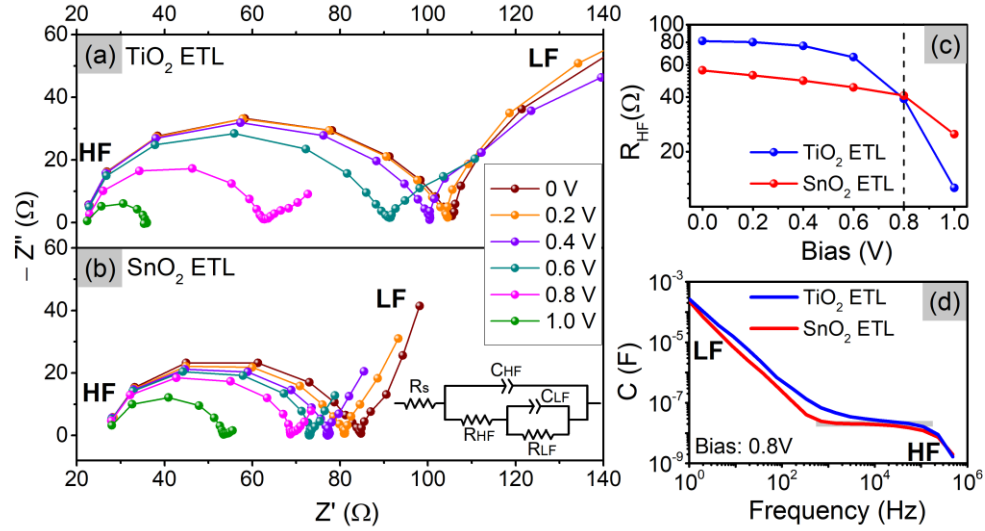
Los espectros de EL fueron deconvolucionados en dos bandas, con picos en 1.603 eV (~773 nm) y en 1.533 eV (~809 nm). La emisión principal en 1.603 eV coincide con la detectada por PL bajo excitación de 633 nm y configuración FSI (Tabla 3), lo que sugiere que la emisión de EL se origina de estados ubicados en el borde de banda de la perovskita MAPbI<sub>3</sub> [99]. Además, esta emisión principal de EL coincide con el borde ascendente de los espectros EQE (ver Fig. 32a) lo que indica que el MAPbI<sub>3</sub> es un semiconductor de banda prohibida directa con energía de transición de banda a banda igual a la emisión de EL [99].

Por otra parte, la emisión de EL en 1.533 eV se puede atribuir a la recombinación radiativa de los fotoportadores localizados en las *Urbach tails*, cerca de los bordes de banda de la perovskita [146]. Esto ocurre debido por la periodicidad rota del cristal en las GBs, lo que genera estados electrónicos dentro de la banda prohibida de la perovskita [147]. Esto explica la emisión sub-banda prohibida observado en 1.533 eV. La Fig. 27 c&d muestran las intensidades de EL para las componentes en 1.603 eV y en 1.533 eV como función de la polarización directa (0.9-1.2 V). En ambos tipos de dispositivos estudiados se encontró un incremento exponencial de la emisión de EL con el voltaje aplicado,  $I_{EL} \propto \exp(qV/kT)$ , de acuerdo a la generalización de Würfel de la ley de Planck [148]. Los factores exponenciales  $q/(CkT)$  difieren dependiendo del tipo de dispositivo, donde C idealmente debe ser igual a 1 [149]. Se observó una mayor intensidad de EL y mayor factor exponencial  $q/(1.05kT)$  para la emisión del dispositivo basado en SnO<sub>2</sub> con máximo en 1.603 eV. Esto implica que, además de una menor acumulación de defectos cargados en las GBs, una mayor cantidad de portadores inyectados están alcanzando la capa de perovskita debido a la reducción de la recombinación interfacial en las interfaces entre la perovskita y las capas de transporte. Esta observación coincide con los resultados de PL discutidos anteriormente. La emisión de EL alcanza un máximo a ~1.1V y para voltajes mayores disminuye. Este comportamiento puede deberse a la migración de iones a través de la capa de perovskita y a su acumulación en las interfaces entre las capas de transporte y la perovskita. Esta acumulación de carga puede inducir un campo eléctrico interno que “apantalla” el campo eléctrico aplicado [150], reduciendo el transporte de carga y explicando en ciertos casos el fenómeno de histéresis.

Además, el campo eléctrico debido a las cargas acumuladas puede influir en el estado excitado de la perovskita, lo que puede llevar a un quenching de la luminiscencia [151]. Con respecto a la emisión de EL en 1.533 eV (Fig. 27c&d), el dispositivo basado en TiO<sub>2</sub> exhibe un factor de crecimiento exponencial mayor  $q/(1.24kT)$  comparado con el del dispositivo basado en SnO<sub>2</sub>, lo que sugiere un mayor desorden estructural y estados de Urbach en la perovskita depositada sobre TiO<sub>2</sub> como consecuencia de una mayor densidad de GBs. Además, considerando que el pico en 1.533 eV no es observado en los espectros PL, se sugiere que los mecanismos de recombinación en el dispositivo pueden ser dependientes del potencial aplicado (o campo eléctrico). Y el efecto del campo aplicado es dependiente de la migración y acumulación de iones [151], lo que puede resultar en una modificación de la estructura y los estados excitados de la perovskita.

Las mediciones de impedancia electroquímica (EIS) en dispositivos completos se utilizaron para el análisis de los procesos electrónicos en la interfaz ETL/perovskita. La Fig. 28a&b muestra las gráficas de EIS (gráficas Nyquist) como una comparativa entre los dispositivos basados en TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>, respectivamente. Estas mediciones fueron realizadas a diferentes voltajes de polarización bajo iluminación estándar AM1.5G. Las gráficas Nyquist se ajustaron con el modelo de circuito equivalente que se muestra en el recuadro de la Fig. 28b, donde  $R_s$  es la resistencia en serie a la que contribuye la resistencia de contacto FTO/ETL. La resistencia  $R_{HF}$  y la capacitancia  $C_{HF}$  explican el comportamiento de alta frecuencia, mientras que los elementos  $R_{LF}$  y  $C_{LF}$  corresponden a los componentes de baja frecuencia. Se utilizó un elemento de fase constante en lugar de un condensador ideal para modelar la típica inhomogeneidad espacial inducida por defectos e impurezas en las interfaces [152]. Se observaron dos arcos capacitivos en las gráficas Nyquist, lo que indica dos procesos cinéticos que ocurren en diferentes escalas de tiempo; el tamaño del primer arco correspondiente al componente de alta frecuencia y refleja la eficiencia de recolección de carga [153], mientras que el tamaño del segundo arco que corresponde a la baja frecuencia puede atribuirse a la recombinación de los portadores de carga (e/h) y a la migración de iones en la capa de perovskita [154]-[156]. Los resultados del ajuste del modelo EIS propuesto se resumen en la Tabla 4.



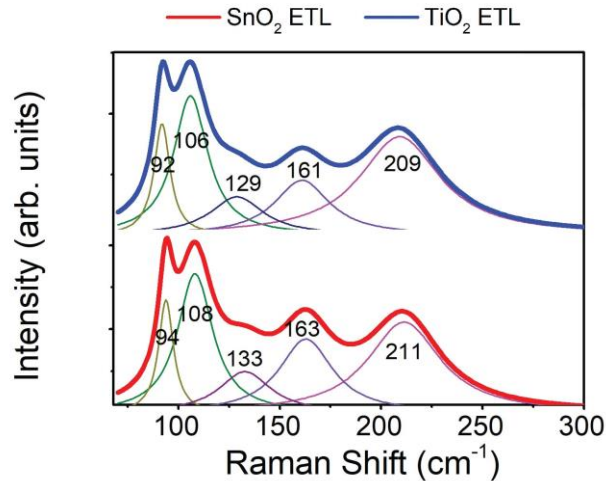


**Fig. 28.** Gráficas Nyquist de PSCs basadas en (a)  $\text{TiO}_2$  y (b)  $\text{SnO}_2$  medidas a diferentes voltajes bajo iluminación AM1.5G. Recuadro: modelo de circuito equivalente empleado para el ajuste de las gráficas Nyquist; (c) La resistencia de alta frecuencia  $R_{HF}$  en función del voltaje de polarización y (d) La capacitancia en función de la frecuencia para ambos tipos de dispositivos medidos a 0.8 V.

**Tabla 4.** Parámetros EIS de PSCs incorporando  $\text{TiO}_2$  o  $\text{SnO}_2$  como ETL.  $V_{app}$  es el voltaje aplicado.  $R_s$  es la resistencia en serie.  $R_{HF}$  y  $R_{LF}$  son la resistencia de alta y baja frecuencia, respectivamente.  $C_{HF}$ : capacitancia de alta frecuencia y  $C_{LF}$ : capacitancia de baja frecuencia.

Dispositivo (ETL)	$V_{app}$ (V)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{HF}$ ( $\Omega$ )	$C_{HF}$ (nF)	$R_{LF}$ (k $\Omega$ )	$C_{LF}$ (mF)
$\text{SnO}_2$	1	27.85	24.97	59.66	0.950	56.21
	0.8	27.56	40.76	57.04	1.580	37.47
	0.6	27.82	45.18	53.15	1.929	19.25
	0.4	27.26	49.23	74.30	2.440	11.29
	0.2	27.35	52.63	84.90	2.869	7.54
	0	27.27	56.07	85.34	3.210	5.55
$\text{TiO}_2$	1	22.94	12.68	109.9	0.036	35.12
	0.8	23.10	39.09	91.67	0.049	20.12
	0.6	22.32	66.24	91.14	0.097	13.87
	0.4	21.79	76.44	103.20	0.179	3.20
	0.2	21.92	80.08	110.20	0.234	1.91
	0	21.70	81.24	113.70	0.269	1.71

Como se resume en la **Tabla 4**, el dispositivo con ETL de SnO<sub>2</sub> mostró una menor resistencia de alta frecuencia, R<sub>HF</sub>, mientras mantiene un valor alto para la resistencia de baja frecuencia, R<sub>LF</sub>, lo que sugiere un transporte de carga más eficiente y un menor grado de recombinación de los portadores, respectivamente. En el rango de 0 a 0.6 V, la R<sub>HF</sub> de ambos dispositivos disminuye monótonamente con el voltaje aplicado, sin embargo, con un aumento adicional de voltaje hasta 0.8 V, la R<sub>HF</sub> cae significativamente para los dispositivos basados en TiO<sub>2</sub> (**Fig. 28c**). El voltaje de 0.8 V coincide con la región donde domina la recombinación de carga, como se discutirá más adelante con mediciones de corriente-voltaje (J-V) en oscuridad. Estas dos regiones observadas en R<sub>HF</sub> versus voltaje aplicado sugieren la existencia de dos diferentes procesos eléctricos que ocurren en una misma escala de tiempo [157]. La **Fig. 28d** muestra las correspondientes gráficas de capacitancia en función de la frecuencia (C-f). Se observaron tres regiones capacitivas distintas en ambos tipos de dispositivos. La capacitancia de baja frecuencia (1-200 Hz), C<sub>LF</sub>, está asociada con la acumulación iónica y electrónica en las interfaces entre la perovskita y las capas de transporte [158]. Por tanto, la C<sub>LF</sub> puede contribuir a la histéresis de las PSCs. Los resultados muestran un C<sub>LF</sub> ligeramente menor para los dispositivos basados en SnO<sub>2</sub>, lo que puede deberse a menor acumulación de portadores mayoritarios principalmente en la interfaz ETL/perovskita. A frecuencias intermedias (0.2-200 kHz) la capacitancia es casi constante, y corresponde a la capacitancia geométrica (C<sub>g</sub>) del dispositivo. C<sub>g</sub> es relacionada con la polarización de la capa de perovskita, dependiente en gran medida de la reorientación de los octaedros PbI<sub>6</sub> y los defectos iónicos [158]. Con el aumento del voltaje aplicado, la C-f alcanza una meseta a frecuencias intermedias para la celda basada en SnO<sub>2</sub>, lo que sugiere una fase más ordenada de MAPbI<sub>3</sub>. Finalmente, la capacitancia de alta frecuencia (>200 kHz) está dominada por la resistencia en serie de los contactos, la cual es aproximadamente igual en ambos dispositivos. Estas tres regiones capacitivas se observaron en todos los casos, a diferentes voltajes (**Fig. 28d**).



**Fig. 29.** Espectros Raman de la capa de perovskita depositada sobre ETL de  $\text{TiO}_2$  y ETL de  $\text{SnO}_2$ . Los espectros se deconvolucionaron utilizando funciones Lorentzianas, que contemplan el ensanchamiento típico de los espectros Raman de perovskitas híbridas.

La **Fig. 29** muestra los espectros Raman de películas de  $\text{MAPbI}_3$  depositadas sobre ETLs de  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{SnO}_2$ , respectivamente. Los cálculos de DFT reportados para el  $\text{MAPbI}_3$  asignan bandas Raman con bajo número de onda (wavenumber  $<100 \text{ cm}^{-1}$ ) a las vibraciones de los enlaces Pb-I en la estructura octaédrica inorgánica ( $\text{PbI}_6$ ) [159], [160]. Particularmente, la banda observada en  $92\text{-}94 \text{ cm}^{-1}$  puede deberse al estiramiento de Pb-I (simetría  $A_g$ ) o a modos libracionales de los cationes orgánicos (simetría  $B_{3g}$ ) [160]. Por otro lado, las bandas Raman en  $106\text{-}108 \text{ cm}^{-1}$  y  $129\text{-}133 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a los modos libracionales de los cationes metilamonio (MA) [160], [161]. La banda en  $209\text{-}211 \text{ cm}^{-1}$  es asociada al modo torsional de los cationes MA, y es un indicador del orden de orientación de los cationes orgánicos MA en el cristal de perovskita [160]. Las películas de  $\text{MAPbI}_3$  depositadas sobre ETLs de  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{SnO}_2$  muestran estas bandas, pero con algunas diferencias en la frecuencia de vibración. Por ejemplo, la banda Raman en  $94 \text{ cm}^{-1}$  de la muestra de  $\text{MAPbI}_3$  sobre  $\text{SnO}_2$  exhibe una mayor intensidad y un menor FWHM en comparación con la perovskita depositada sobre  $\text{TiO}_2$  (**Tabla 5**), lo que sugiere una coordinación octaédrica de  $\text{PbI}_6$  más ordenada. Por otro lado, la banda en  $210 \text{ cm}^{-1}$  observada en la  $\text{MAPbI}_3$  depositada

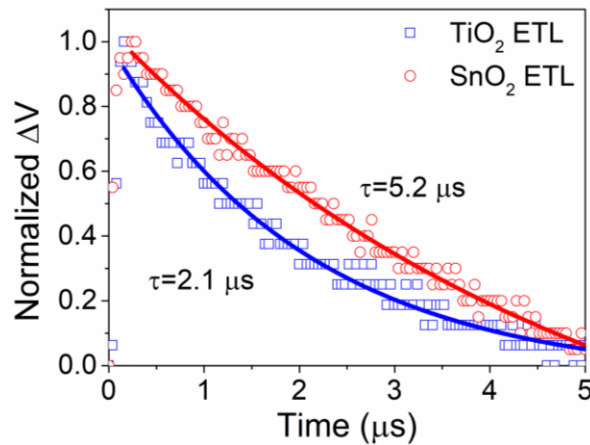
sobre SnO<sub>2</sub> está desplazada hacia el azul y tiene un FWHM menor respecto a la muestra de MAPbI<sub>3</sub> depositada sobre TiO<sub>2</sub> (Tabla 5). Estos hallazgos resumen una estructura más ordenada en la perovskita depositada sobre SnO<sub>2</sub> planar. Se ha observado una correlación similar entre los espectros Raman y el orden estructural en MAPbI<sub>3</sub> depositado en superficies planas de vidrio y en superficies mesoporosas de alúmina [162]. Esto también sugiere que el desorden estructural de la capa de perovskita puede estar relacionado con una mayor densidad de GBs, como se ha propuesto aquí a través de los resultados de PL y EL.

**Tabla 5.** Deconvolución de los espectros Raman de PSCs basadas en TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>. El ajuste de los espectros fue realizado con funciones Lorentzianas.

Dispositivo (ETL)	Posición del pico (cm <sup>-1</sup> )	Área	Altura	FWHM (cm <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub>	92	139687	9186.5	9.7
	106	369313	11468.5	20.5
	129	159400	3158.6	32.1
	161	234445	4511.9	33.1
	209	612528	8100.2	48.1
SnO <sub>2</sub>	94	189982	13492.4	8.9
	108	550231	16618.7	21.1
	133	242633	4954.44	31.2
	163	445918	8827.62	32.2
	211	741817	10865.1	43.5

Para investigar el tiempo de vida de la recombinación de carga, se llevaron a cabo mediciones de transitorios de fotovoltaje (TPV). Estas mediciones se realizan en condiciones de circuito abierto, por lo que el decaimiento del fotovoltaje representa la dinámica de recombinación de los portadores de carga. Los datos de TPV normalizados de los dispositivos basados en TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> se muestran en la Fig. 30. Los datos fueron ajustados con una función exponencial simple en lugar de una función exponencial doble, lo que sugiere la presencia de un único mecanismo que

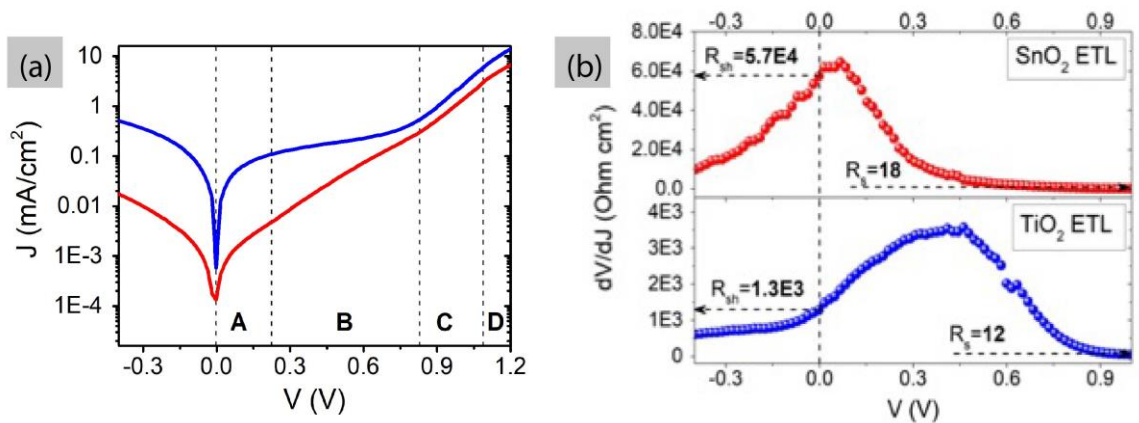
domina los procesos de recombinación. Asociamos este proceso a la recombinación no radiativa a través de estados de trampa en las GBs. Esta hipótesis se basa en las observaciones anteriores: un  $PLQ_{\text{eff}}$  más alto que conduce a una mayor extracción de carga, una mayor cristalinidad y granos más grandes que pueden reducir efectivamente el número de GBs y disminuir así la densidad de las trampas cargadas en las GBs. En consecuencia, el dispositivo basado en  $\text{SnO}_2$  exhibió un decaimiento más lento ( $\tau = 5.2 \mu\text{s}$ ) en comparación con el dispositivo basado en  $\text{TiO}_2$  ( $\tau = 2.1 \mu\text{s}$ ), lo que es atribuido a una menor densidad de trampas en las GBs. Esta conclusión es congruente con los resultados de PL bajo condición de circuito abierto, discutidos anteriormente (Fig. 23c).



**Fig. 30.** Transitorios de fotovoltaje (TPV) medidos en las PSCs basadas en ETLs de  $\text{TiO}_2$  y en  $\text{SnO}_2$ .

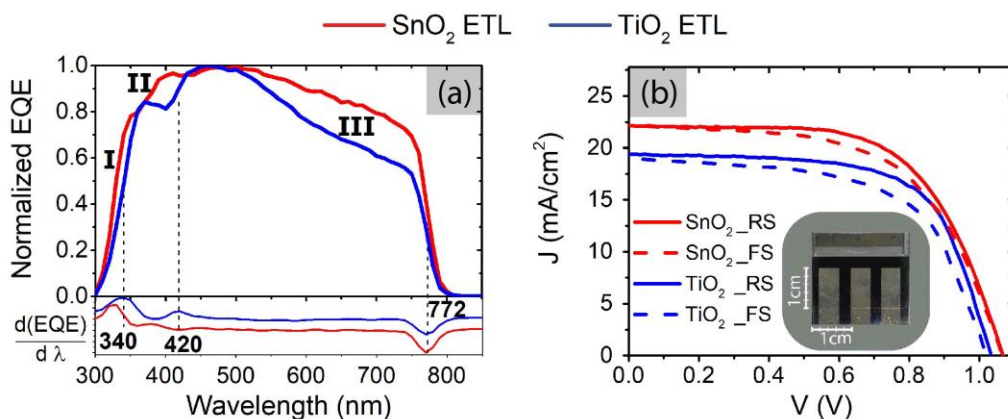
La Fig. 31a muestra las curvas de J-V en oscuridad de las PSCs basadas en  $\text{SnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . Se identificaron cuatro regiones (A-D), en concordancia con un estudio previo [163]. En la región A ( $<0.23 \text{ V}$ ), la curva JV se ve afectada principalmente por la resistencia en paralelo ( $R_{\text{sh}}$ ), mientras que la región B ( $0.23\text{-}0.83 \text{ V}$ ) es controlada por la corriente de recombinación y la región C ( $0.83\text{-}1.08 \text{ V}$ ) por la difusión. A voltajes superiores a  $1.08\text{ V}$  (región D), la resistencia en serie ( $R_{\text{s}}$ ) domina la curva J-V en oscuridad. La diferencia más importante entre las curvas J-V de los dos tipos de dispositivos ocurre en la región B, donde además domina el régimen del diodo o

régimen exponencial. Esto indica que diferentes procesos de recombinación de portadores controlan el comportamiento de diodo de las PSCs tipo mesoporosa y tipo planar, respectivamente. Específicamente, puede verse que la corriente de saturación inversa ( $J_0$ ) del dispositivo basado en  $\text{SnO}_2$  es significativamente menor que la del dispositivo basado en  $\text{TiO}_2$ , lo que sugiere una mejor interfaz ETL/perovskita. A su vez, una  $J_0$  es asociado a una  $R_{sh}$  más alta y, por lo tanto, a una reducción de la recombinación, lo que es consistente con los resultados de EIS. Los valores de  $R_s$  y  $R_{sh}$  fueron estimados a partir de las curvas J-V en oscuridad graficando la resistencia diferencial ( $R_{diff} = \delta V / \delta J$ ) como una función del voltaje aplicado (V), como se muestra en la Fig. 31b. En comparación con el dispositivo basado en  $\text{TiO}_2$ , el dispositivo basado en  $\text{SnO}_2$  exhibe un aumento tanto en  $R_s$  como en  $R_{sh}$  de 12 a 18  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  y de  $1.3 \times 10^3$  a  $5.7 \times 10^4$   $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , respectivamente. Esto indica que la capa de  $\text{SnO}_2$  da lugar a una mayor resistencia de contacto pero también a una mejor transferencia de carga interfacial con la perovskita.



**Fig. 31.** (a) Curvas en escala logarítmica J-V en oscuridad, (b) Resistencia diferencial ( $R_{diff} = dV/dJ$ ) obtenida de curvas J-V oscuras para dispositivos basados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SnO}_2$ . La resistencia en derivación,  $R_{sh}$ , se determinó mediante la resistencia diferencial a voltaje cero. El valor de la resistencia en serie,  $R_s$ , se calculó mediante la extrapolación de la curva en voltajes positivos hacia la intercepción con el eje  $dV/dJ$  [164].

La Fig. 32 compara los espectros de EQE normalizados para PSCs basadas en  $\text{TiO}_2$  y en  $\text{SnO}_2$ . A longitudes de ondas cortas (regiones I y II), la EQE mejorada en el dispositivo basado en  $\text{SnO}_2$  se debe a una banda prohibida más amplia del  $\text{SnO}_2$  respecto al  $\text{TiO}_2$ . En la región de longitudes de ondas largas (región III), la EQE del dispositivo basado en  $\text{SnO}_2$  se puede atribuir a un mayor tamaño de grano, lo que conduce a menor número de fronteras de grano y de estados de trampas [165], aumentando así la  $J_{sc}$ . Además de esto, de acuerdo con la teoría de la dispersión de Mie [166], los granos más grandes pueden favorecer la dispersión de la luz en la región de longitudes de ondas largas [167], [168], lo que proporciona una mayor longitud de camino óptico y así una mayor probabilidad de extracción de carga. La colección mejorada de portadores de carga en la región III es consistente con la discusión planteada en los resultados de PL, que indican una extracción de portadores de carga más eficiente para el dispositivo basado en  $\text{SnO}_2$  bajo cortocircuito (Fig. 23e). Por otra parte, los valores de banda prohibida ( $E_g$ ) se estimaron a partir de la primera derivada de las curvas de EQE (Fig. 32a) resultando en un valor de 1.606 eV (772 nm) para ambos tipos de dispositivos. Este valor coincide con el valor de  $E_g$  obtenido de las mediciones de EL (1.603 eV).



**Fig. 32.** (a) Espectros de EQE normalizados, y (b) Curvas J-V de los dispositivos de mejor rendimiento con  $\text{TiO}_2$  o  $\text{SnO}_2$  como ETL. Las leyendas RS significa dirección de barrido inverso y FS para barrido directo.

Para obtener más información sobre el desorden estructural en la capa de perovskita, investigamos su energía de Urbach ( $U_E$ ). La  $U_E$  de las capas de perovskita se determinó de la pendiente de la EQE en la región de longitudes de ondas largas [169], [170], de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$EQE(E) \propto \alpha(E) = \alpha_0 \exp\left(\frac{E}{E_U}\right), \quad \text{Ec. 5}$$

donde,  $\alpha_0$  es una constante,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $E$  es la energía del fotón incidente. De acuerdo con la Ec. 5, el inverso de la pendiente de la gráfica de  $\ln(EQE)$  versus  $E$  corresponde al valor  $U_E$ , como se muestra en la Fig. 33a. En el dispositivo basado en  $\text{TiO}_2$  la  $U_E$  es de 18.3 meV, mientras que el dispositivo basado en  $\text{SnO}_2$  tiene un valor  $U_E$  de 16.5 meV, lo que indica menos defectos en los bordes de banda y un menor desorden de la red [171]. El  $U_E$  del dispositivo basado en  $\text{SnO}_2$  es comparable al valor de 15 meV reportado para perovskitas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [172]–[174]. La observación de un mayor desorden estructural y estados Urbach en la película de perovskita del dispositivo basado en  $\text{TiO}_2$  coincide con la tendencia observada en los espectros de EL. Para corroborar estos hallazgos, los valores de  $U_E$  también se calcularon a partir de los espectros de PL utilizando la ecuación de van Roosbroeck-Shockley, en la que la tasa de emisión óptica se relaciona con el coeficiente de absorción  $\alpha$  [175], [176], de acuerdo con la siguiente ecuación:

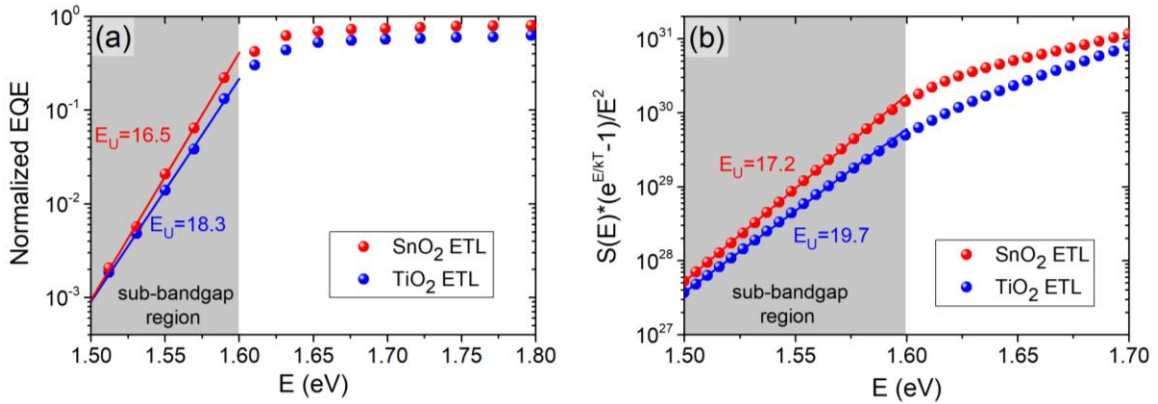
$$S(E) = \frac{8\pi n^2 E^2 \alpha(E)}{h^3 c^2 [\exp(E/kT) - 1]}, \quad \text{Ec. 6}$$

donde,  $E$  es la energía del fotón incidente,  $n$  es la parte real del índice de refracción,  $h$  es la constante de Plank,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura. Combinando la Ec. 5 con la Ec. 6, la ecuación de van Roosbroeck-Schockley se puede reescribir como,

$$\frac{S(E) [\exp(E/kT) - 1]}{E^2} \propto \alpha(E) = \alpha_0 \exp\left(\frac{E}{E_U}\right). \quad \text{Ec. 7}$$



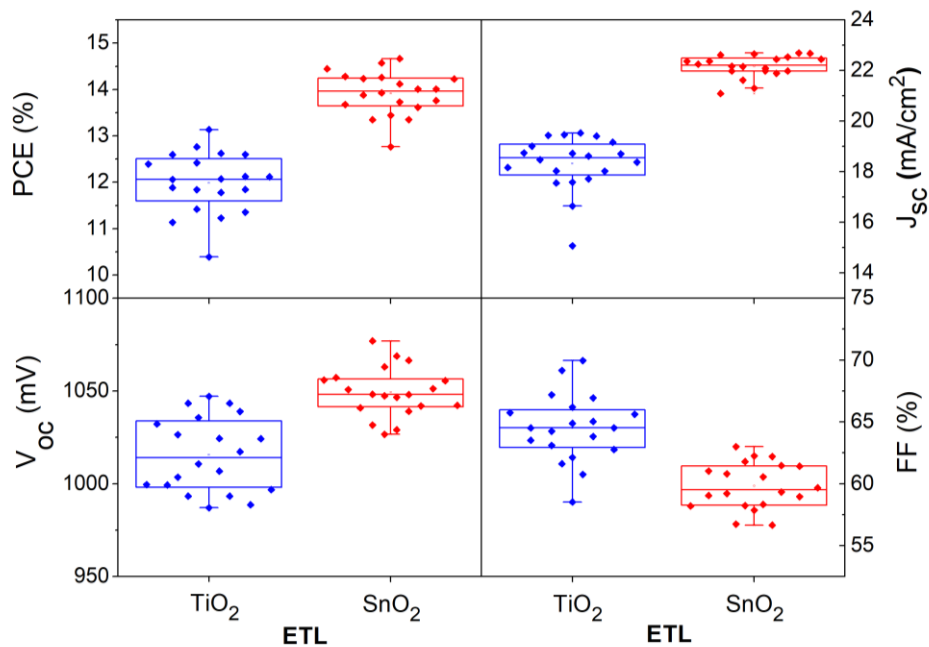
Por lo tanto, la  $U_E$  puede obtenerse de la inversa de la pendiente de  $\ln\{S(E) \exp[(E/kT) - 1]/E^2\}$  versus  $E$ , como se muestra en la Fig. 33b. A partir de este ajuste, se encontraron valores  $U_E$  de 19.7 meV y 17.2 meV para los dispositivos basados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SnO}_2$ , respectivamente. Estos valores son ligeramente más altos que los determinados por EQE, pero muestran la misma tendencia, confirmando que los estados Urbach que inducen desorden estructural son menores en la perovskita del dispositivo basado en  $\text{SnO}_2$ .



**Fig. 33.** (a) Gráfica de  $EQE$  vs.  $E$  en escala semilogarítmica de donde se puede extraer la energía de Urbach ( $U_E$ ) de las capas de perovskita en los dispositivos basados en  $\text{SnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . (b) Energía de Urbach extraída de los espectros de PL utilizando la ecuación de van Roosbroeck-Shockley.

Finalmente, para evaluar el impacto de los dos tipos de ETL en el rendimiento fotovoltaico de las celdas solares fabricadas se estudió la característica J-V bajo iluminación AM 1.5G. La Fig. 32b muestra las curvas J-V de los dispositivos con mejor rendimiento medidos tanto en dirección de barrido directo e inverso. La celda basada en  $\text{SnO}_2$  con área activa de  $0.5 \text{ cm}^2$  exhibe un PCE de 14.66% ( $J_{sc} = 22.16 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 1.063 \text{ V}$ ,  $FF = 62.25\%$ ),  $\sim 10\%$  más alto que el dispositivo basado en  $\text{TiO}_2$ . La mejora en el rendimiento se debe principalmente a una mayor  $J_{sc}$ , que es resultado de una mejor extracción de portadores de carga y un mayor band gap del  $\text{SnO}_2$ . El  $V_{oc}$  mejorado en este dispositivo se puede asociar a la supresión de la recombinación de carga en las GBs de la perovskita y en las interfaces, que se corrobora por una  $R_{sh}$  más alta. Por otra parte, la reducción en el FF del dispositivo

basado en SnO<sub>2</sub> se puede deber a una mayor R<sub>s</sub>, como fue observado por EIS y por J-V en oscuridad. El dispositivo que utiliza SnO<sub>2</sub> muestra un menor grado de histéresis, lo que puede atribuirse a una menor migración de iones a través de la perovskita, y por tanto, una menor acumulación iónica en las interfaces. Esto debilita el campo eléctrico inducido, como se explica en el análisis de EL. En general, lo anterior a una mejor extracción de electrones, como se describe en los estudios EIS y PL. Las interpretaciones de los datos J-V y las discusiones previas respaldadas por los estudios de interfaz coinciden con el hecho de que la ETL de SnO<sub>2</sub> lleva a un mejor balance extracción-recombinación en el dispositivo. La distribución estadística de los parámetros fotovoltaicos derivados de 20 dispositivos para cada caso (SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>) se muestran en la Fig. 34. En general, se observó una menor dispersión en los valores de J<sub>sc</sub> y V<sub>oc</sub> para dispositivos basados en SnO<sub>2</sub>. Estos resultados revelan que se pueden obtener películas de perovskita con tamaños de grano e interfaces más uniformes al utilizar ETL planar de SnO<sub>2</sub>, lo que conduce a mayores eficiencias y reproducibilidad de las PSCs.



**Fig. 34.** Parámetros fotovoltaicos de celdas solares de perovskita con diferente capa de transporte de electrones: SnO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub> (20 dispositivos de cada tipo). Los valores graficados corresponden a mediciones J-V en barrido inverso.

## CAPITULO 4

### 4. CONCLUSIONES GENERALES

En esta tesis se reporta la fabricación y estudio de dos tipos de celdas solares: CdTe y perovskita. La primera ya consolidada a nivel comercial, y la segunda en estatus de emergente, pero con alto potencial para ser comercializada. En estas celdas solares se implementaron dos tecnologías de materiales con el propósito de aportar a la comprensión de los mecanismos de transporte y mejorar la eficiencia de conversión de los dispositivos. En la primera parte de esta tesis se demostró que el uso de una capa LDS basada en un complejo de europio puede aumentar la corriente de cortocircuito de las celdas de CdTe aprovechando la luz UV. Las capas LDS fabricadas se depositaron de forma simple en la superficie de la celda solar terminada, con la funcionalidad adicional de un encapsulante. El complejo de  $\text{Eu}^{3+}$  con ligandos orgánicos de TTA y Phen fue incorporado en diferentes matrices poliméricas (PMMA, EVA, PVB), para optimizar la distribución y emisión del complejo, y explorar sus propiedades como capa LDS en celdas solares de CdTe. La simetría del poliedro de coordinación de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  en el compuesto puro se redujo al formar la capa LDS, lo cual llevó a una mejora en la eficiencia de emisión del complejo de  $\text{Eu}^{3+}$ . Los mejores resultados en términos de eficiencia de luminiscencia se obtuvieron con PMMA como matriz debido a una mejor distribución del complejo de  $\text{Eu}^{3+}$  y a condiciones óptimas de aglomeración. Estos resultados demuestran la posibilidad de controlar las propiedades ópticas de micropartículas luminiscentes, lo que finalmente impacta en la eficiencia de emisión de los fluoróforos embebidos en matrices porosas. Hasta donde sabemos, este trabajo demuestra por primera vez una mejora de la eficiencia en las celdas solares de CdTe con el uso de un complejo de  $\text{Eu}^{3+}$  luminiscente. Los mejores dispositivos fueron obtenidos utilizando un 2% de complejo de Eu, lo que produjo una mejora de la eficiencia de conversión del 5.8%, en comparación con el dispositivo de referencia (sin capa LDS).

En la segunda parte de esta tesis, exploramos el impacto de la ETL en celdas de perovskitas a través de técnicas espectroscópicas y eléctricas. La tradicional ETL basada en  $\text{TiO}_2$  mesoporoso fue sustituida por  $\text{SnO}_2$  planar. La morfología de la perovskita resultó altamente dependiente de la ETL subyacente, como se observó por microscopía electrónica. Las películas de perovskita depositadas sobre  $\text{SnO}_2$  mostraron granos más grandes y uniformes con menos fronteras de grano y una mejor interfaz con la HTL. En el caso del dispositivo con  $\text{TiO}_2$ , la morfología de la capa de perovskita se vio influenciada por los nanogranos crecidos en la matriz mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ , lo que generó más fronteras de grano en la capa de perovskita. La inhomogeneidad vertical de la capa de perovskita en dispositivos completos se analizó sistemáticamente mediante fotoluminiscencia dependiente de la profundidad, obtenida con excitación láser de diferentes longitudes de onda. En este trabajo se propone una representación analítica entre la inhomogeneidad vertical y la PL dependiente de la profundidad, parametrizada con un factor,  $b$ , donde valores más pequeños de  $b$  se correlacionan con una inhomogeneidad vertical más baja y un menor grado de recombinación. La representación analítica fue validada en las dos arquitecturas de dispositivo antes mencionadas. Al analizar las propiedades morfológicas y la emisión de PL desde diferentes profundidades a través de la capa de perovskita, mostramos que una inhomogeneidad vertical más baja conduce a una extracción de portadores de carga más eficiente en dispositivos basados en  $\text{SnO}_2$  planar. Además, el dispositivo con arquitectura planar exhibe una energía de Urbach más baja según se determina a partir de EQE y PL, lo que coincide con un más lento decaimiento de los transitorios de voltaje. Esto último sugiere menos defectos y pérdidas por recombinación, y respalda la representación analítica propuesta. En resumen, este trabajo proporciona una comprensión más amplia del impacto de la inhomogeneidad vertical en la eficiencia de extracción de carga, y a su vez representa una metodología para estudiar cuantitativamente la inhomogeneidad de las películas de perovskita en dispositivos completos.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] “BP Statistical Review of World Energy, 2020.” Accessed: Aug. 19, 2020. [Online]. Available: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>.
- [2] Z. Liu *et al.*, “Revisiting thin silicon for photovoltaics: a technoeconomic perspective,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 12–23, Jan. 2020, doi: 10.1039/C9EE02452B.
- [3] N. M. Kumar, K. Sudhakar, and M. Samykano, “Performance comparison of BAPV and BIPV systems with c-Si, CIS and CdTe photovoltaic technologies under tropical weather conditions,” *Case Studies in Thermal Engineering*, vol. 13, p. 100374, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.csite.2018.100374.
- [4] L. Meng, J. You, and Y. Yang, “Addressing the stability issue of perovskite solar cells for commercial applications,” *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, Art. no. 1, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-07255-1.
- [5] “best-research-cell-efficiencies.20200803.pdf.” Accessed: Sep. 02, 2020. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200803.pdf>.
- [6] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, Mar. 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
- [7] J. P. Mailoa, “Beyond the Shockley-Queisser limit : intermediate band and tandem solar cells leveraging silicon and CdTe technology,” Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2016.
- [8] H. J. Hovel, R. T. Hodgson, and J. M. Woodall, “The effect of fluorescent wavelength shifting on solar cell spectral response,” *Solar Energy Materials*, vol. 2, no. 1, pp. 19–29, Sep. 1979, doi: 10.1016/0165-1633(79)90027-3.
- [9] S. M. Bedair, M. F. Lamorte, and J. R. Hauser, “A two-junction cascade solar-cell structure,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 34, no. 1, pp. 38–39, Jan. 1979, doi: 10.1063/1.90576.
- [10] A. Luque and A. Martí, “Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 26, pp. 5014–5017, Jun. 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.78.5014.
- [11] Z. Cheng, F. Su, L. Pan, M. Cao, and Z. Sun, “CdS quantum dot-embedded silica film as luminescent down-shifting layer for crystalline Si solar cells,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 494, no. 1, pp. L7–L10, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.01.047.
- [12] C. Strümpel *et al.*, “Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency—An overview of available materials,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, no. 4, pp. 238–249, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.solmat.2006.09.003.

- [13] K. R. McIntosh *et al.*, "Increase in external quantum efficiency of encapsulated silicon solar cells from a luminescent down-shifting layer," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 17, no. 3, pp. 191–197, 2009, doi: 10.1002/pip.867.
- [14] A. Le Donne, M. Dilda, M. Crippa, M. Acciarri, and S. Binetti, "Rare earth organic complexes as down-shifters to improve Si-based solar cell efficiency," *Optical Materials*, vol. 33, no. 7, pp. 1012–1014, May 2011, doi: 10.1016/j.optmat.2010.10.005.
- [15] E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh, and B. S. Richards, "Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 8, pp. 1182–1194, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2009.02.020.
- [16] H. D. Pham, L. Xianqiang, W. Li, S. Manzhos, A. K. K. Kyaw, and P. Sonar, "Organic interfacial materials for perovskite-based optoelectronic devices," *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 4, pp. 1177–1209, Apr. 2019, doi: 10.1039/C8EE02744G.
- [17] G. Yang *et al.*, "Reducing Hysteresis and Enhancing Performance of Perovskite Solar Cells Using Low-Temperature Processed Y-Doped SnO<sub>2</sub> Nanosheets as Electron Selective Layers," *Small*, vol. 13, no. 2, p. 1601769, 2017, doi: 10.1002/sml.201601769.
- [18] J. Perrenoud, L. Kranz, S. Buecheler, F. Pianezzi, and A. N. Tiwari, "The use of aluminium doped ZnO as transparent conductive oxide for CdS/CdTe solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7444–7448, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2010.12.234.
- [19] A. Nakane *et al.*, "Quantitative determination of optical and recombination losses in thin-film photovoltaic devices based on external quantum efficiency analysis," *Journal of Applied Physics*, vol. 120, no. 6, p. 064505, Aug. 2016, doi: 10.1063/1.4960698.
- [20] C. S. Ferekides, U. Balasubramanian, R. Mamazza, V. Viswanathan, H. Zhao, and D. L. Morel, "CdTe thin film solar cells: device and technology issues," *Solar Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 823–830, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.solener.2004.05.023.
- [21] C. S. Ferekides *et al.*, "High efficiency CSS CdTe solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 520–526, Feb. 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00824-X.
- [22] J. Fritsche, A. Klein, and W. Jaegermann, "Thin Film Solar Cells: Materials Science at Interfaces," *Advanced Engineering Materials*, vol. 7, no. 10, pp. 914–920, Oct. 2005, doi: 10.1002/adem.200500126.
- [23] B. A. Korevaar, A. Halverson, J. Cao, J. Choi, C. Collazo-Davila, and W. Huber, "High efficiency CdTe cells using manufacturable window layers and CdTe thickness," *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 229–232, May 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2012.12.079.
- [24] N. Romeo, A. Bosio, and V. Canevari, "The role of CdS preparation method in the performance of CdTe/CdS thin film solar cell," in *Photovoltaic Energy Conversion, 2003. Proceedings of 3rd World Conference on*, 2003, vol. 1, pp. 469–470.

- [25] I. O. Oladeji, L. Chow, C. S. Ferekides, V. Viswanathan, and Z. Zhao, "Metal/CdTe/CdS/Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/TCO/glass: A new CdTe thin film solar cell structure," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 61, no. 2, pp. 203–211, Mar. 2000, doi: 10.1016/S0927-0248(99)00114-2.
- [26] P. M. Kaminski, F. Lisco, A. Abbas, J. W. Bowers, G. Claudio, and J. M. Walls, "Oxygenated CdS window layers for thin film CdTe photovoltaics by pulsed DC magnetron sputtering," in *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, Denver, CO, USA, Jun. 2014, pp. 1626–1631, doi: 10.1109/PVSC.2014.6925231.
- [27] H. Ahmed, M. Rafiee, S. Chandra, A. Sethi, and S. J. McCormack, "Application of concentrating plasmonic luminescent down-shifting layers for photovoltaic devices," in *Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices VI*, Feb. 2017, vol. 10099, p. 100991A, doi: 10.1117/12.2252575.
- [28] D. Alonso-Álvarez *et al.*, "Luminescent down-shifting experiment and modelling with multiple photovoltaic technologies," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, no. 4, pp. 479–497, 2015, doi: 10.1002/pip.2462.
- [29] L. Danos, T. Parel, T. Markvart, V. Barrioz, W. S. M. Brooks, and S. J. C. Irvine, "Increased efficiencies on CdTe solar cells via luminescence down-shifting with excitation energy transfer between dyes," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 98, pp. 486–490, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2011.11.009.
- [30] Y. Li, Z. Li, Y. Wang, A. Compaan, T. Ren, and W.-J. Dong, "Increasing the power output of a CdTe solar cell via luminescent down shifting molecules with intramolecular charge transfer and aggregation-induced emission characteristics," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 10, pp. 2907–2911, Sep. 2013, doi: 10.1039/C3EE42001A.
- [31] Y. Li, Z. Li, T. Ablekim, T. Ren, and W.-J. Dong, "Rational design of tetraphenylethylene-based luminescent down-shifting molecules: photophysical studies and photovoltaic applications in a CdTe solar cell from small to large units," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 47, pp. 26193–26202, Nov. 2014, doi: 10.1039/C4CP03521F.
- [32] Y. Li, J. Olsen, and W.-J. Dong, "Enhancing the output current of a CdTe solar cell via a CN-free hydrocarbon luminescent down-shifting fluorophore with intramolecular energy transfer and restricted internal rotation characteristics," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 14, no. 4, pp. 833–841, Apr. 2015, doi: 10.1039/C4PP00480A.
- [33] H.-J. Jeong, Y.-C. Kim, S. K. Lee, J.-H. Yun, and J.-H. Jang, "Enhanced spectral response of CIGS solar cells with anti-reflective subwavelength structures and quantum dots," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 194, pp. 177–183, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.01.044.
- [34] H.-J. Jeong *et al.*, "Ultrawide Spectral Response of CIGS Solar Cells Integrated with Luminescent Down-Shifting Quantum Dots," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 30, pp. 25404–25411, Aug. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b08122.
- [35] G. Conibeer, A. J. Nozik, and M. C. Beard, *Advanced Concepts in Photovoltaics*. Royal Society of Chemistry, 2014.

- [36] M. Dandekar, S. Itankar, S. B. Kondawar, and D. V. Nandanwar, "Synthesis and photoluminescence study of electrospun nanofibers of Eu(TTA)3Phen/PMMA-PVDF composite for photoluminescent fabric designing," *AIP Conference Proceedings*, vol. 2104, no. 1, p. 020011, May 2019, doi: 10.1063/1.5100379.
- [37] N. T. Kalyani, S. J. Dhoble, and R. B. Pode, "Synthesis and characterization of novel europium  $\beta$ -diketonate organic complexes for solid-state lighting," *Luminescence*, vol. 28, no. 2, pp. 183–189, 2013, doi: 10.1002/bio.2360.
- [38] Y. Li *et al.*, "Synthesis and tunable photoresponse for core-shell structured NaGdF4:Yb,Er@SiO2@Eu(TTA)3Phen nanocomplexes," *Scripta Materialia*, vol. 152, pp. 1–5, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.03.045.
- [39] G. Maggioni, A. Campagnaro, M. Tonezzer, S. Carturan, and A. Quaranta, "Deposition and Characterization of Luminescent Eu(tta)3phen-Doped Parylene-Based Thin-Film Materials," *ChemPhysChem*, vol. 14, no. 9, pp. 1853–1863, 2013, doi: 10.1002/cphc.201300151.
- [40] R.-J. Zhang, H.-G. Liu, K.-Z. Yang, Z.-K. Si, G.-Y. Zhu, and H.-W. Zhang, "Fabrication and fluorescence characterization of the LB films of luminous rare earth complexes Eu(TTA)3Phen and Sm(TTA)3Phen," *Thin Solid Films*, vol. 295, no. 1, pp. 228–233, Feb. 1997, doi: 10.1016/S0040-6090(96)09273-5.
- [41] J. Dong and B. Lin, "Photoelectric efficiency enhancement of a polycrystalline silicon solar cell coated with an EVA film containing Eu<sup>3+</sup> complex by addition of modified SiO<sub>2</sub>," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 111, pp. 110409–110415, Nov. 2016, doi: 10.1039/C6RA23497F.
- [42] A. Gavriluta *et al.*, "Enhancement of Copper Indium Gallium Selenide Solar Cells Using Europium Complex as Photon Downshifter," *Advanced Optical Materials*, vol. 4, no. 11, pp. 1846–1853, 2016, doi: 10.1002/adom.201600395.
- [43] A. Gavriluta, T. Fix, A. Nonat, A. Slaoui, J.-F. Guillemoles, and L. J. Charbonnière, "Tuning the chemical properties of europium complexes as downshifting agents for copper indium gallium selenide solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 27, pp. 14031–14040, Jul. 2017, doi: 10.1039/C7TA02892J.
- [44] G. Griffini *et al.*, "Multifunctional Luminescent Down-Shifting Fluoropolymer Coatings: A Straightforward Strategy to Improve the UV-Light Harvesting Ability and Long-Term Outdoor Stability of Organic Dye-Sensitized Solar Cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no. 3, p. 1401312, 2015, doi: 10.1002/aenm.201401312.
- [45] J. Zhang, T. Xuan, P. Li, H. Li, C. Wang, and J. Wang, "Photovoltaic efficiency enhancement for crystalline silicon solar cells via a Bi-functional layer based on europium complex@nanozeolite@SiO<sub>2</sub>," *Journal of Luminescence*, vol. 215, p. 116708, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jlumin.2019.116708.



- [46] A. Gavriluta, T. Fix, A. Nonat, A. Slaoui, J.-F. Guillemoles, and L. J. Charbonnière, "EuIII-Based Nanolayers as Highly Efficient Downshifters for CIGS Solar Cells," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2017, no. 44, pp. 5318–5326, 2017, doi: 10.1002/ejic.201701112.
- [47] P. K. Shahi, A. K. Singh, S. K. Singh, S. B. Rai, and B. Ullrich, "Revelation of the Technological Versatility of the Eu(TTA)<sub>3</sub>Phen Complex by Demonstrating Energy Harvesting, Ultraviolet Light Detection, Temperature Sensing, and Laser Applications," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 33, pp. 18231–18239, Aug. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b06350.
- [48] S. Zhao, L. Zhang, W. Li, and L. Li, "Preparation and Fluorescent Property of Eu(TTA)<sub>3</sub>Phen Incorporated in Polycarbonate Resin," *Polym J*, vol. 38, no. 6, pp. 523–526, Jun. 2006, doi: 10.1295/polymj.PJ2005151.
- [49] D. Moebius and R. Miller, *Novel Methods to Study Interfacial Layers*. Elsevier, 2001.
- [50] S. Shionoya, W. M. Yen, and H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*. CRC Press, 2006.
- [51] E. Regalado-Pérez, M. G. Reyes-Banda, and X. Mathew, "Influence of oxygen concentration in the CdCl<sub>2</sub> treatment process on the photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 134–138, May 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2014.11.005.
- [52] G. Angeles-Ordóñez, E. Regalado-Pérez, M. G. Reyes-Banda, N. R. Mathews, and X. Mathew, "CdTe/CdS solar cell junction activation: Study using MgCl<sub>2</sub> as an environment friendly substitute to traditional CdCl<sub>2</sub>," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 160, pp. 454–462, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2016.11.014.
- [53] L. Lutterotti, S. Matthies, and H. Wenk, "MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction," *IUCr: Newsletter of the CPD*, vol. 21, no. 14–15, 1999.
- [54] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, and R. H. Friend, "An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency," *Advanced materials*, vol. 9, no. 3, pp. 230–232, 1997.
- [55] A. P. Duarte, M. Gressier, M.-J. Menu, J. Dexpert-Ghys, J. M. A. Caiut, and S. J. L. Ribeiro, "Structural and Luminescence Properties of Silica-Based Hybrids Containing New Silylated-Diketonato Europium(III) Complex," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 1, pp. 505–515, Jan. 2012, doi: 10.1021/jp210338t.
- [56] S. Zhao, L. Zhang, W. Li, and L. Li, "Preparation and Fluorescent Property of Eu(TTA)<sub>3</sub>Phen Incorporated in Polycarbonate Resin," *Polymer Journal*, vol. 38, no. 6, pp. 523–526, Jun. 2006, doi: 10.1295/polymj.PJ2005151.
- [57] O. L. Malta *et al.*, "Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)<sub>3</sub> 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model," *Journal of Luminescence*, vol. 75, no. 3, pp. 255–268, Oct. 1997, doi: 10.1016/S0022-2313(97)00107-5.

- [58] J. Emsley, *The Elements Oxford Chemistry Guides*. Oxford University Press, New York, 1995.
- [59] Z.-Y. Yang, R.-D. Yang, F.-S. Li, and K.-B. Yu, "Crystal structure and antitumor activity of some rare earth metal complexes with Schiff base," *Polyhedron*, vol. 19, no. 26, pp. 2599–2604, Dec. 2000, doi: 10.1016/S0277-5387(00)00562-3.
- [60] Y.-F. Shao, B. Yan, and Z.-Y. Jiang, "Multicomponent assembly of luminescent hybrid materials of ZnO-lanthanide polymer complex functionalized SBA-15 mesoporous host by chemical bonds," *RSC Advances*, vol. 2, no. 24, pp. 9192–9200, 2012, doi: 10.1039/C2RA21605A.
- [61] P. A. Tanner, B. Yan, and H. Zhang, "Preparation and luminescence properties of sol-gel hybrid materials incorporated with europium complexes," *Journal of Materials Science*, vol. 35, no. 17, pp. 4325–4328, Sep. 2000, doi: 10.1023/A:1004892520502.
- [62] Q.-M. Wang, B. Yan, and X.-H. Zhang, "Photophysical properties of novel lanthanide complexes with long chain mono-eicosyl cis-butene dicarboxylate," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 174, no. 2, pp. 119–124, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.jphotochem.2005.02.016.
- [63] Z. Chen, Y. Wu, F. Huang, D. Gu, and F. Gan, "Synthesis, spectral, and thermal characterizations of Ni(II) and Cu(II)  $\beta$ -diketone complexes with thenoyltrifluoroacetone ligand," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 66, no. 4, pp. 1024–1029, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.saa.2006.05.015.
- [64] A. Bencini and V. Lippolis, "1,10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 254, no. 17, pp. 2096–2180, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.ccr.2010.04.008.
- [65] K. Binnemans, "Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials," *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 9, pp. 4283–4374, Sep. 2009, doi: 10.1021/cr8003983.
- [66] R. Rothmund, "Optical modelling of the external quantum efficiency of solar cells with luminescent down-shifting layers," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 120, pp. 616–621, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2013.10.004.
- [67] D. B. A. Raj, B. Francis, M. L. P. Reddy, R. R. Butorac, V. M. Lynch, and A. H. Cowley, "Highly Luminescent Poly(Methyl Methacrylate)-Incorporated Europium Complex Supported by a Carbazole-Based Fluorinated  $\beta$ -Diketonate Ligand and a 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene Oxide Co-Ligand," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 19, pp. 9055–9063, Oct. 2010, doi: 10.1021/ic1015324.
- [68] N. Vijaya and C. K. Jayasankar, "Structural and spectroscopic properties of Eu<sup>3+</sup>-doped zinc fluorophosphate glasses," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1036, pp. 42–50, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.molstruc.2012.09.037.
- [69] G. S. Ofelt, "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 37, no. 3, pp. 511–520, Aug. 1962, doi: 10.1063/1.1701366.

- [70] B. R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions," *Phys. Rev.*, vol. 127, no. 3, pp. 750–761, Aug. 1962, doi: 10.1103/PhysRev.127.750.
- [71] K. Binnemans and D. Moors, "Narrow band photoluminescence of europium-doped liquid crystals," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, no. 12, pp. 3374–3376, 2002, doi: 10.1039/B206810A.
- [72] C. M. Malba *et al.*, "Phosphonium-based tetrakis dibenzoylmethane Eu(III) and Sm(III) complexes: synthesis, crystal structure and photoluminescence properties in a weakly coordinating phosphonium ionic liquid," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 75, pp. 60898–60907, Jul. 2015, doi: 10.1039/C5RA03947A.
- [73] R. Meltzer, "Line broadening mechanisms and their measurement," in *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*, Springer, 2005, pp. 191–265.
- [74] R. R. Dogonadze, *The Chemical Physics of Solvation: Solvation phenomena in specific physical, chemical, and biological systems*. Elsevier, 1988.
- [75] Q. Tang *et al.*, "Lanthanide-organic complexes based on polyoxometalates: Solvent effect on the luminescence properties," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 190, pp. 85–91, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.jssc.2012.02.006.
- [76] C. Reichardt, "Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators," *Chemical Reviews*, vol. 94, no. 8, pp. 2319–2358, 1994.
- [77] S. Nigam and S. Rutan, "Principles and Applications of Solvatochromism," *Appl. Spectrosc.*, vol. 55, no. 11, pp. 362A–370A, Nov. 2001.
- [78] Eastman, "Butvar, polyvinyl resins. Properties and uses." Eastman Chemical Company, 2017, [Online]. Available: [https://www.eastman.com/Literature\\_Center/A/ADDBVR3978.pdf](https://www.eastman.com/Literature_Center/A/ADDBVR3978.pdf).
- [79] N. Sultanova, S. Kasarova, and I. Nikolov, "Dispersion Properties of Optical Polymers," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 116, no. 4, pp. 585–587, Oct. 2009, doi: 10.12693/APhysPolA.116.585.
- [80] M. R. Vogt *et al.*, "Optical Constants of UV Transparent EVA and the Impact on the PV Module Output Power under Realistic Irradiation," *Energy Procedia*, vol. 92, pp. 523–530, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.egypro.2016.07.136.
- [81] M. Rubin, "Optical properties of soda lime silica glasses," *Solar Energy Materials*, vol. 12, no. 4, pp. 275–288, Sep. 1985, doi: 10.1016/0165-1633(85)90052-8.
- [82] A. Solodovnyk *et al.*, "Highly transmissive luminescent down-shifting layers filled with phosphor particles for photovoltaics," *Opt. Mater. Express, OME*, vol. 5, no. 6, pp. 1296–1305, Jun. 2015, doi: 10.1364/OME.5.001296.
- [83] B. K. Park, H. K. Park, J. H. Oh, J. R. Oh, and Y. R. Do, "Selecting Morphology of Y3Al5O12:Ce<sup>3+</sup> Phosphors for Minimizing Scattering Loss in the pc-LED Package," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 4, p. J96, Jan. 2012, doi: 10.1149/2.031204jes.

- [84] H. K. Park, J. H. Oh, and Y. R. Do, "Toward scatter-free phosphors in white phosphor-converted light-emitting diodes," *Opt. Express, OE*, vol. 20, no. 9, pp. 10218–10228, Apr. 2012, doi: 10.1364/OE.20.010218.
- [85] S. Fujita, Y. Umayahara, and S. Tanabe, "Influence of light scattering on luminous efficacy in Ce:YAG glass-ceramic phosphor," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 118, no. 1374, pp. 128–131, 2010, doi: 10.2109/jcersj2.118.128.
- [86] M. H. Bartl *et al.*, "Synthesis and luminescence properties of mesostructured thin films activated by in-situ formed trivalent rare earth ion complexes," *Chemical Communications*, vol. 0, no. 21, pp. 2474–2475, 2002, doi: 10.1039/B206433B.
- [87] S. Polizzi, M. Battagliarin, M. Bettinelli, A. Speghini, and G. Fagherazzi, "Investigation on lanthanide-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders obtained by wet chemical synthesis," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, no. 3, pp. 742–747, 2002, doi: 10.1039/B106240A.
- [88] M. Fernandes *et al.*, "Highly Photostable Luminescent Poly( $\epsilon$ -caprolactone)siloxane Biohybrids Doped with Europium Complexes," *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 16, pp. 3892–3901, Aug. 2007, doi: 10.1021/cm062832n.
- [89] P. P. Lima *et al.*, "Spectroscopic Study of a UV-Photostable Organic–Inorganic Hybrids Incorporating an Eu<sup>3+</sup>  $\beta$ -Diketonate Complex," *ChemPhysChem*, vol. 7, no. 3, pp. 735–746, Mar. 2006, doi: 10.1002/cphc.200500588.
- [90] K. Binnemans, "Interpretation of europium(III) spectra," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 295, pp. 1–45, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.ccr.2015.02.015.
- [91] H. Iwanaga and H. Iwanaga, "Emission Properties, Solubility, Thermodynamic Analysis and NMR Studies of Rare-Earth Complexes with Two Different Phosphine Oxides," *Materials*, vol. 3, no. 8, pp. 4080–4108, Jul. 2010, doi: 10.3390/ma3084080.
- [92] R. Rothmund, "Optical modelling of the external quantum efficiency of solar cells with luminescent down-shifting layers," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 120, pp. 616–621, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2013.10.004.
- [93] H. J. Hovel, R. T. Hodgson, and J. M. Woodall, "The effect of fluorescent wavelength shifting on solar cell spectral response," *Solar Energy Materials*, vol. 2, no. 1, pp. 19–29, Sep. 1979, doi: 10.1016/0165-1633(79)90027-3.
- [94] C. Salas Redondo *et al.*, "Interplay of Fluorescence and Phosphorescence in Organic Biluminescent Emitters," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 27, pp. 14946–14953, Jul. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b04529.
- [95] E. Regalado-Pérez, N. R. Mathews, and X. Mathew, "Eu(III) complex-polymer composite luminescence down-shifting layers for reducing the blue-losses in thin film solar cells," *Solar Energy*, vol. 199, pp. 82–91, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.02.012.

- [96] D. Alonso-Álvarez, D. Ross, and B. S. Richards, "Luminescent down-shifting for CdTe solar cells: A review of dyes and simulation of performance," in *2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Jun. 2012, pp. 000009–000014, doi: 10.1109/PVSC.2012.6317557.
- [97] F. Huang, M. Li, P. Siffalovic, G. Cao, and J. Tian, "From scalable solution fabrication of perovskite films towards commercialization of solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 2, pp. 518–549, Feb. 2019, doi: 10.1039/C8EE03025A.
- [98] W. Tress *et al.*, "Interpretation and evolution of open-circuit voltage, recombination, ideality factor and subgap defect states during reversible light-soaking and irreversible degradation of perovskite solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 151–165, Jan. 2018, doi: 10.1039/C7EE02415K.
- [99] K. Tvingstedt *et al.*, "Radiative efficiency of lead iodide based perovskite solar cells," *Sci Rep*, vol. 4, no. 1, pp. 1–7, Aug. 2014, doi: 10.1038/srep06071.
- [100] NREL, "Best Research-Cell Efficiency Chart," Feb. 20, 2020. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed Feb. 20, 2020).
- [101] J. Yao *et al.*, "Quantifying Losses in Open-Circuit Voltage in Solution-Processable Solar Cells," *Phys. Rev. Applied*, vol. 4, no. 1, p. 014020, Jul. 2015, doi: 10.1103/PhysRevApplied.4.014020.
- [102] G. P. Smestad, "Luminescence, radiative recombination, and current voltage characteristics in sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells," in *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XI: Photovoltaics, Photochemistry, Photoelectrochemistry*, Dec. 1992, vol. 1729, pp. 36–47, doi: 10.1117/12.130565.
- [103] Z. Liu *et al.*, "Open-Circuit Voltages Exceeding 1.26 V in Planar Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells," *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 1, pp. 110–117, Jan. 2019, doi: 10.1021/acsenergylett.8b01906.
- [104] C. M. Wolff, P. Caprioglio, M. Stollerfoht, and D. Neher, "Nonradiative Recombination in Perovskite Solar Cells: The Role of Interfaces," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 52, p. 1902762, 2019, doi: 10.1002/adma.201902762.
- [105] D. Głowienka *et al.*, "Role of surface recombination in perovskite solar cells at the interface of HTL/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>," *Nano Energy*, vol. 67, p. 104186, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.104186.
- [106] A. R. Pascoe *et al.*, "Planar versus mesoscopic perovskite microstructures: The influence of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> morphology on charge transport and recombination dynamics," *Nano Energy*, vol. 22, pp. 439–452, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.02.031.
- [107] T. A. S. Doherty *et al.*, "Performance-limiting nanoscale trap clusters at grain junctions in halide perovskites," *Nature*, vol. 580, no. 7803, Art. no. 7803, Apr. 2020, doi: 10.1038/s41586-020-2184-1.

- [108] J. Li, A. Dobrovolsky, A. Merdasa, E. L. Unger, and I. G. Scheblykin, "Luminescent Intermediates and Humidity-Dependent Room-Temperature Conversion of the MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Precursor," *ACS Omega*, vol. 3, no. 10, pp. 14494–14502, Oct. 2018, doi: 10.1021/acsomega.8b01799.
- [109] M. Stolterfoht *et al.*, "Visualization and suppression of interfacial recombination for high-efficiency large-area pin perovskite solar cells," *Nature Energy*, vol. 3, no. 10, p. 847, Oct. 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0219-8.
- [110] K. Mantulnikovs *et al.*, "Morphology and Photoluminescence of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Deposits on Nonplanar, Strongly Curved Substrates," *ACS Photonics*, vol. 5, no. 4, pp. 1476–1485, Apr. 2018, doi: 10.1021/acsp Photonics.7b01496.
- [111] I. van de Riet, H.-H. Fang, S. Adjokatse, S. Kahmann, and M. A. Loi, "Influence of morphology on photoluminescence properties of methylammonium lead tribromide films," *Journal of Luminescence*, vol. 220, p. 117033, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117033.
- [112] N. Armaroli and H. J. Bolink, Eds., *Photoluminescent Materials and Electroluminescent Devices*. Springer International Publishing, 2017.
- [113] T. H. Gfroerer, "Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces," in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, American Cancer Society, 2006.
- [114] N. R. Mathews, E. R. Morales, M. A. Cortés-Jacome, and J. A. Toledo Antonio, "TiO<sub>2</sub> thin films – Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties," *Solar Energy*, vol. 83, no. 9, pp. 1499–1508, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.solener.2009.04.008.
- [115] E. H. Anaraki *et al.*, "Highly efficient and stable planar perovskite solar cells by solution-processed tin oxide," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 10, pp. 3128–3134, Oct. 2016, doi: 10.1039/C6EE02390H.
- [116] C. Deibel and T. Kirchartz, "Transient Optoelectronic Characterization of Thin-Film Solar Cells," in *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016, pp. 147–162.
- [117] E. Regalado-Pérez, M. G. Reyes-Banda, and X. Mathew, "Influence of oxygen concentration in the CdCl<sub>2</sub> treatment process on the photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 134–138, May 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2014.11.005.
- [118] T. Hwang *et al.*, "Tailoring the Mesoscopic TiO<sub>2</sub> Layer: Concomitant Parameters for Enabling High-Performance Perovskite Solar Cells," *Nanoscale Res Lett*, vol. 12, no. 1, p. 57, Jan. 2017, doi: 10.1186/s11671-016-1809-7.
- [119] C. Zhen, T. Wu, R. Chen, L. Wang, G. Liu, and H.-M. Cheng, "Strategies for Modifying TiO<sub>2</sub> Based Electron Transport Layers to Boost Perovskite Solar Cells," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 7, no. 5, pp. 4586–4618, Mar. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b06580.

- [120] W.-Q. Wu, F. Huang, D. Chen, Y.-B. Cheng, and R. A. Caruso, "Solvent-Mediated Dimension Tuning of Semiconducting Oxide Nanostructures as Efficient Charge Extraction Thin Films for Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 16%," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 7, p. 1502027, 2016, doi: 10.1002/aenm.201502027.
- [121] D. Liu and T. L. Kelly, "Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques," *Nature Photonics*, vol. 8, no. 2, pp. 133–138, Feb. 2014, doi: 10.1038/nphoton.2013.342.
- [122] J. M. Richter *et al.*, "Enhancing photoluminescence yields in lead halide perovskites by photon recycling and light out-coupling," *Nature Communications*, vol. 7, p. 13941, Dec. 2016, doi: 10.1038/ncomms13941.
- [123] L. M. Pazos-Outón *et al.*, "Photon recycling in lead iodide perovskite solar cells," *Science*, vol. 351, no. 6280, pp. 1430–1433, Mar. 2016, doi: 10.1126/science.aaf1168.
- [124] E. B. Díaz-Cruz, L. González-Espinoza, E. Regalado-Pérez, O. A. Castelo-González, M. C. Arenas-Arocena, and H. Hu, "Tuning optoelectronic properties of SnS thin films by a kinetically controllable low temperature microwave hydrothermal method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 797, pp. 537–547, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.05.002.
- [125] L. J. Phillips *et al.*, "Dispersion relation data for methylammonium lead triiodide perovskite deposited on a (100) silicon wafer using a two-step vapour-phase reaction process," *Data in Brief*, vol. 5, pp. 926–928, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.dib.2015.10.026.
- [126] J. M. Ball *et al.*, "Optical properties and limiting photocurrent of thin-film perovskite solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 2, pp. 602–609, Feb. 2015, doi: 10.1039/C4EE03224A.
- [127] A. M. A. Leguy *et al.*, "Reversible Hydration of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> in Films, Single Crystals, and Solar Cells," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 9, pp. 3397–3407, May 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b00660.
- [128] E. Regalado-Pérez, E. B Díaz-Cruz, J. Landa-Bautista, N. R. Mathews, X. Mathew, "Impact of vertical inhomogeneity on the charge extraction in perovskite solar cells: a study by depth-dependent photoluminescence," Submitted to *ACS Applied Materials & Interfaces*, Under Review, Nov 2020.
- [129] J. Mooney and P. Kambhampati, "Get the Basics Right: Jacobian Conversion of Wavelength and Energy Scales for Quantitative Analysis of Emission Spectra," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 19, pp. 3316–3318, Oct. 2013, doi: 10.1021/jz401508t.
- [130] T. Wang *et al.*, "Indirect to direct bandgap transition in methylammonium lead halide perovskite," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 509–515, Feb. 2017, doi: 10.1039/C6EE03474H.
- [131] M. Wojdyr, "Fityk: a general-purpose peak fitting program," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 43, no. 5–1, pp. 1126–1128, 2010, doi: 10.1107/S0021889810030499.

- [132] M. Yang *et al.*, "Do grain boundaries dominate non-radiative recombination in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite thin films?," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 7, pp. 5043–5050, Feb. 2017, doi: 10.1039/C6CP08770A.
- [133] B. Bahrami *et al.*, "Nanoscale spatial mapping of charge carrier dynamics in perovskite solar cells," *Nano Today*, vol. 33, p. 100874, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.nantod.2020.100874.
- [134] V. D'Innocenzo, A. R. Srimath Kandada, M. De Bastiani, M. Gandini, and A. Petrozza, "Tuning the Light Emission Properties by Band Gap Engineering in Hybrid Lead Halide Perovskite," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 51, pp. 17730–17733, Dec. 2014, doi: 10.1021/ja511198f.
- [135] S. H. Sohn *et al.*, "Band gap grading and photovoltaic performance of solution-processed Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> thin-film solar cells," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 48, pp. 27112–27118, Nov. 2014, doi: 10.1039/C4CP03243H.
- [136] C. Zhu *et al.*, "Strain engineering in perovskite solar cells and its impacts on carrier dynamics," *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, p. 815, Feb. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-08507-4.
- [137] D. Bi *et al.*, "Multifunctional molecular modulators for perovskite solar cells with over 20% efficiency and high operational stability," *Nat Commun*, vol. 9, no. 1, Art. no. 1, Oct. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-06709-w.
- [138] T. Du *et al.*, "p-Doping of organic hole transport layers in p–i–n perovskite solar cells: correlating open-circuit voltage and photoluminescence quenching," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 32, pp. 18971–18979, Aug. 2019, doi: 10.1039/C9TA03896E.
- [139] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan, and J. Huang, "Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> planar heterojunction solar cells," *Nature Communications*, vol. 5, p. 5784, Dec. 2014, doi: 10.1038/ncomms6784.
- [140] H. Li *et al.*, "Enhancing Efficiency of Perovskite Solar Cells via Surface Passivation with Graphene Oxide Interlayer," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 44, pp. 38967–38976, Nov. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b10773.
- [141] H. Taherianfard *et al.*, "Perovskite/Hole Transport Layer Interface Improvement by Solvent Engineering of Spiro-OMeTAD Precursor Solution," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 47, pp. 44802–44810, Nov. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b10828.
- [142] C. S. Garoufalis *et al.*, "A Study of Quantum Confinement Effects in Ultrathin NiO Films Performed by Experiment and Theory," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 6, Jun. 2018, doi: 10.3390/ma11060949.
- [143] J. Zhang and J. B. Adams, "Modeling and visualization of polycrystalline thin film growth," *Computational Materials Science*, vol. 31, no. 3, pp. 317–328, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.commatsci.2004.03.021.



- [144] Paritosh, D. J. Srolovitz, C. C. Battaile, X. Li, and J. E. Butler, "Simulation of faceted film growth in two-dimensions: microstructure, morphology and texture," *Acta Materialia*, vol. 47, no. 7, pp. 2269–2281, May 1999, doi: 10.1016/S1359-6454(99)00086-5.
- [145] Q. Jiang, X. Zhang, and J. You, "SnO<sub>2</sub>: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells," *Small*, vol. 14, no. 31, p. 1801154, 2018, doi: 10.1002/sml.201801154.
- [146] P. K. Nayak and D. Cahen, "CHAPTER 17: Real World Efficiency Limits: the Shockley–Queisser Model as a Starting Point," in *Advanced Concepts in Photovoltaics*, 2014, pp. 547–566.
- [147] W. Li, R. Long, J. Tang, and O. V. Prezhdo, "Influence of Defects on Excited-State Dynamics in Lead Halide Perovskites: Time-Domain ab Initio Studies," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 10, no. 13, pp. 3788–3804, Jul. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcl.9b00641.
- [148] P. Wurfel, "The chemical potential of radiation," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 15, no. 18, pp. 3967–3985, Jun. 1982, doi: 10.1088/0022-3719/15/18/012.
- [149] Z. Hameiri *et al.*, "Photoluminescence and electroluminescence imaging of perovskite solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, no. 12, pp. 1697–1705, 2015, doi: 10.1002/pip.2716.
- [150] P. Calado *et al.*, "Evidence for ion migration in hybrid perovskite solar cells with minimal hysteresis," *Nat Commun*, vol. 7, no. 1, Art. no. 1, Dec. 2016, doi: 10.1038/ncomms13831.
- [151] C. Li *et al.*, "Real-Time Observation of Iodide Ion Migration in Methylammonium Lead Halide Perovskites," *Small*, vol. 13, no. 42, p. 1701711, 2017, doi: 10.1002/sml.201701711.
- [152] Z. Zhang *et al.*, "Efficient and stable CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>(SCN)<sub>x</sub> planar perovskite solar cells fabricated in ambient air with low-temperature process," *Journal of Power Sources*, vol. 377, pp. 52–58, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.11.070.
- [153] L. Contreras-Bernal *et al.*, "Impedance analysis of perovskite solar cells: a case study," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 19, pp. 12191–12200, May 2019, doi: 10.1039/C9TA02808K.
- [154] A. Dualeh *et al.*, "Impedance Spectroscopic Analysis of Lead Iodide Perovskite-Sensitized Solid-State Solar Cells," *ACS Nano*, vol. 8, no. 1, pp. 362–373, Jan. 2014, doi: 10.1021/nn404323g.
- [155] V. Gonzalez-Pedro *et al.*, "General Working Principles of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 2, pp. 888–893, Feb. 2014, doi: 10.1021/nl404252e.
- [156] A. R. Pascoe, N. W. Duffy, A. D. Scully, F. Huang, and Y.-B. Cheng, "Insights into Planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Using Impedance Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 9, pp. 4444–4453, Mar. 2015, doi: 10.1021/jp509896u.

- [157] S. R. Raga and Y. Qi, "The Effect of Impurities on the Impedance Spectroscopy Response of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 50, pp. 28519–28526, Dec. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b11584.
- [158] A. Guerrero *et al.*, "Properties of Contact and Bulk Impedances in Hybrid Lead Halide Perovskite Solar Cells Including Inductive Loop Elements," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 15, pp. 8023–8032, Apr. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b01728.
- [159] M. Park *et al.*, "Excited-state vibrational dynamics toward the polaron in methylammonium lead iodide perovskite," *Nat Commun*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, Jun. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-04946-7.
- [160] C. Quarti *et al.*, "The Raman Spectrum of the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Hybrid Perovskite: Interplay of Theory and Experiment," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 2, pp. 279–284, Jan. 2014, doi: 10.1021/jz402589q.
- [161] P. Pistor, A. Ruiz, A. Cabot, and V. Izquierdo-Roca, "Advanced Raman Spectroscopy of Methylammonium Lead Iodide: Development of a Non-destructive Characterisation Methodology," *Scientific Reports*, vol. 6, p. 35973, Oct. 2016, doi: 10.1038/srep35973.
- [162] G. Grancini *et al.*, "The Impact of the Crystallization Processes on the Structural and Optical Properties of Hybrid Perovskite Films for Photovoltaics," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 21, pp. 3836–3842, Nov. 2014, doi: 10.1021/jz501877h.
- [163] P. Liao, X. Zhao, G. Li, Y. Shen, and M. Wang, "A New Method for Fitting Current–Voltage Curves of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells," *Nano-Micro Lett.*, vol. 10, no. 1, p. 5, Oct. 2017, doi: 10.1007/s40820-017-0159-z.
- [164] V. V. Brus, C. M. Proctor, N. A. Ran, and T.-Q. Nguyen, "Capacitance Spectroscopy for Quantifying Recombination Losses in Nonfullerene Small-Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 11, p. 1502250, 2016, doi: 10.1002/aenm.201502250.
- [165] Z. S. Almutawah *et al.*, "Enhanced Grain Size and Crystallinity in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Films by Metal Additives to the Single-Step Solution Fabrication Process," *MRS Advances*, vol. 3, no. 55, pp. 3237–3242, ed 2018, doi: 10.1557/adv.2018.413.
- [166] W. Hergert and T. Wriedt, Eds., *The Mie Theory: Basics and Applications*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.
- [167] D. Gedamu *et al.*, "Solvent-Antisolvent Ambient Processed Large Grain Size Perovskite Thin Films for High-Performance Solar Cells," *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, pp. 1–11, Aug. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-31184-0.
- [168] C. Lan, S. Zhao, C. Zhang, W. Liu, S. Hayase, and T. Ma, "Concentration gradient-controlled growth of large-grain CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> films and enhanced photovoltaic performance of solar cells under ambient conditions," *CrystEngComm*, vol. 18, no. 48, pp. 9243–9251, Dec. 2016, doi: 10.1039/C6CE02151D.

- [169] F. Urbach, "The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids," *Phys. Rev.*, vol. 92, no. 5, pp. 1324–1324, Dec. 1953, doi: 10.1103/PhysRev.92.1324.
- [170] W. Gong *et al.*, "Influence of energetic disorder on electroluminescence emission in polymer:fullerene solar cells," *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 2, p. 024201, Jul. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.024201.
- [171] C. M. Sutter-Fella *et al.*, "Band Tailing and Deep Defect States in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> Perovskites As Revealed by Sub-Bandgap Photocurrent," *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 3, pp. 709–715, Mar. 2017, doi: 10.1021/acsenerylett.6b00727.
- [172] A. Sadhanala *et al.*, "Preparation of Single-Phase Films of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> with Sharp Optical Band Edges," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 15, pp. 2501–2505, Aug. 2014, doi: 10.1021/jz501332v.
- [173] S. De Wolf *et al.*, "Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 1035–1039, Mar. 2014, doi: 10.1021/jz500279b.
- [174] L. M. Pazos-Outón, T. P. Xiao, and E. Yablonovitch, "Fundamental Efficiency Limit of Lead Iodide Perovskite Solar Cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 7, pp. 1703–1711, Apr. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcllett.7b03054.
- [175] H. Fang *et al.*, "Strong interlayer coupling in van der Waals heterostructures built from single-layer chalcogenides," *PNAS*, vol. 111, no. 17, pp. 6198–6202, Apr. 2014, doi: 10.1073/pnas.1405435111.
- [176] M. Amani *et al.*, "Near-unity photoluminescence quantum yield in MoS<sub>2</sub>," *Science*, vol. 350, no. 6264, pp. 1065–1068, Nov. 2015, doi: 10.1126/science.aad2114.