

Análisis de Perovskitas libres de plomo a base de Cesio-Estaño por simulaciones en computadora

Jeevan Torres, Jesús Manuel Rivas, Diego Esparza

Maestría en Ciencias de la Ingeniería, Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica,
Universidad Autónoma de Zacatecas, Av. Ramón López Velarde 801 Col. Centro,
CP 98060, Zacatecas, Zac., México.

desparza@uaz.edu.mx

Resumen: Las celdas solares de perovskita se basan en la fórmula ABX_3 donde A corresponde al material orgánico (comúnmente CH_3NH_3) B es el material inorgánico (Pb) y X es el halógeno (I, Br o Cl). Este tipo de celdas solares han atraído mucha atención en los últimos años debido a su rápido incremento en la eficiencia de fotoconversión (~25%), además de excelentes propiedades ópticas y viabilidad económica. En este trabajo, presentamos simulaciones y modelado computacional de las estructuras cristalinas de perovskita $CsSnX_3$. Encontramos propiedades optoelectrónicas de esta estructura de perovskita, como la brecha energética. El software de simulación Materials Studio se usó para diseñar las estructuras cristalinas, mientras que el módulo CASTEP se usó para estimar la brecha prohibida. Este módulo emplea un algoritmo basado en la teoría funcional de densidad (DFT). El compuesto $CsSnX_3$ busca mejorar la durabilidad de las celdas de perovskita al ser inorgánico, y se reemplaza el Pb por Sn para disminuir la toxicidad.

Palabras clave: Perovskita, $CsSnX_3$, Simulación, Materials Studio.

Abstract: Perovskite solar cells are based on the ABX_3 formula where A corresponds to the organic material (commonly CH_3NH_3) B is the inorganic material (Pb) and X is the halogen (I, Br or Cl). This type of solar cell has attracted much attention in recent years due to its rapid increase in photoconversion efficiency (~25%), as well as excellent optical properties and economic viability. In this work, we present simulations and computational modeling of the crystalline structures of perovskite $CsSnX_3$. We find optoelectronic properties of this perovskite structure, such as the energy gap. The Materials Studio simulation software was used to design the crystal structures, while the CASTEP module was used to estimate the bandgap. This module uses an algorithm based on density functional theory (DFT). The $CsSnX_3$ compound seeks to improve the durability of perovskite cells as it is inorganic, and Pb is replaced by Sn to decrease toxicity.

Keywords: Perovskite, $CsSnX_3$, Simulation, Materials Studio.

1. Introducción

La investigación para lograr celdas solares de alta eficiencia es actualmente muy activa [1, 2]. Una de las celdas solares de más rápido desarrollo son las celdas solares de perovskita (CSP). Se han convertido en un tema de investigación reciente debido a sus altas eficiencias de conversión solar y bajo costo [3-5]. Las CSP han logrado un progreso impresionante en sólo unos pocos años, con eficiencias de conversión de energía (PCE) récord que evolucionaron de 3.8% en 2009 a una eficiencia de 22.1% en 2016 [6-9]. La perovskita es una estructura cristalina muy versátil en la que se pueden utilizar diferentes elementos para formar la celda unitaria de perovskita (figura 1); En ella se encuentran tres elementos ABX_3 , donde A se coloca en las esquinas de la celda y se pueden usar materiales como cesio (Cs), metilamonio (CH_3NH_3) y formamidinium ($HC(NH_2)_2$); B está al centro de la celda y se pueden usar elementos del grupo 14 de la tabla periódica como plomo (Pb) o estaño (Sn), o del grupo 15 como el bismuto (Bi); A y B se pueden intercambiar y se obtiene la misma celda; en X se utilizan halógenos del grupo 17 de la tabla periódica como yodo (I), bromo (Br) o cloro (Cl) y se colocan en las caras centradas

de la celda unitaria. La estructura es, en la mayoría de los casos, un buen semiconductor para aplicación en celdas solares. Su forma más estudiada es la configuración $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) la cual presenta varios problemas para poder comercializarla ya que carece de estabilidad (la celda se degrada) y de durabilidad (deja de funcionar con el tiempo). Además, el Pb utilizado en el compuesto $MAPbI_3$ es tóxico y afecta el medio ambiente.

Una manera de mejorar la estabilidad del material es cambiar el componente A de la perovskita, sustituyendo el MA por Cs, ya que el Cs es un material inorgánico y tiene una composición simple ya que sólo contiene un átomo por celda unitaria. En el caso del componente B de la estructura, sustituir el Pb por Sn busca quitar la toxicidad del plomo; como se mencionó antes este componente puede ser algún elemento del grupo 14 o 15 de la tabla periódica. Se espera que los compuestos de $CsSnX_3$ (X=I, Br o Cl) puedan ser la solución a estos problemas. Los compuestos de $CsSnX_3$ no tienen el desarrollo e investigación realizados con $MAPbI_3$ por lo que simulaciones de $CsSnX_3$ dan una perspectiva de como funciona estos compuestos en una posible aplicación fotovoltaica.

2. Proceso de Simulación

Los cálculos fueron realizados por medio del paquete CASTEP de Materials Studio, usando el modelo GGA (Aproximación del Gradiente Generalizado) y la Función PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) para llegar a la convergencia. Se construyó una celda unitaria para cada material, con la forma como se ve en la figura 1, en el software para efectuar los cálculos. Se calculó cada compuesto en su fase cúbica con el grupo espacial 221 (PM-3M); los lados de la estructura: $a=b=c=6.38 \text{ \AA}$ y con ángulos $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. La estructura de bandas es calculada en un marco de referencia dentro de la teoría del funcional de densidad (DFT, por sus siglas en inglés) utilizada por el paquete CASTEP. La norma de conservación pseudopotencial y la función de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) con la aproximación de gradiente generalizada (GGA, por sus siglas en inglés) son utilizadas para modelar las interacciones electrón-ion y el potencial relación-intercambio, respectivamente. Centralizando el cálculo únicamente en la fase pseudo-cúbica de los materiales tipo ABX_3 ($A = \text{Cs}$; $B = \text{Pb}$, Sn ; $X = \text{Cl}$, Br , I); los resultados de las demás fases de cristalización son similares. La energía máxima de corte para la base de onda plana está configurada en 290 eV y la zona de Brillouin está simplificada por una red del punto-k de $4 \times 4 \times 4$. Estos parámetros son escogidos para asegurar la convergencia en el cálculo.

3. Resultados

Los parámetros obtenidos son: estructura de bandas, densidad de estados, absorbancia, conductividad y susceptibilidad. La estructura de bandas de cada compuesto nos muestra la banda de conducción y la banda de valencia, en ella se pueden ver los estados energéticos en los que electrones y huecos se pueden encontrar dentro del material, los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia. Con la diferencia entre el valor máximo de banda de valencia y el valor mínimo de banda de conducción se obtiene la brecha energética. De la brecha energética depende a que longitudes de onda el semiconductor absorbe. Cuando la luz solar llega al material en todas sus longitudes de onda, los electrones que reciben la energía igual o mayor a la de brecha energética pueden pasar de la banda de valencia a la de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia, generando así el par electrón-hueco.

En la figura 2 se muestra la estructura de bandas del CsSnI_3 en la cual podemos observar que tiene una brecha energética muy pequeña de 0.327 eV. La brecha energética es directa en el punto R lo cual es una característica de los semiconductores con propiedades optoelectrónicas. El color utilizado en la gráfica es debido a el color que emite este material cuando es irradiado con luz ultravioleta [10]. Con la ecuación 1, que se muestra a continuación, se obtiene la equivalencia en longitud de onda mínima que el material necesita para generar el par electrón-hueco.

$$\lambda = h \frac{c}{E} \quad (1)$$

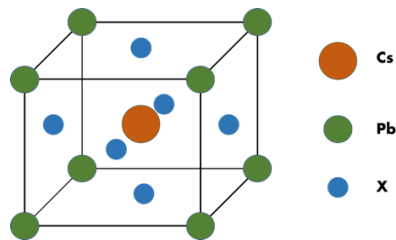


Fig. 1. Estructura atómica de perovskita.

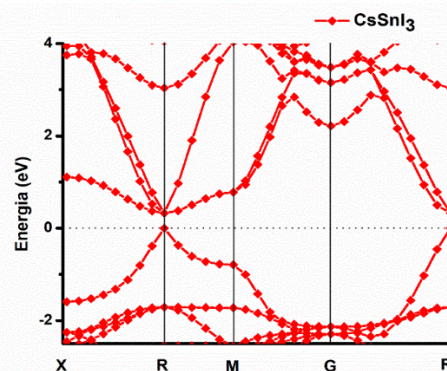


Fig. 2. Estructura de bandas, CsPbI_3 .

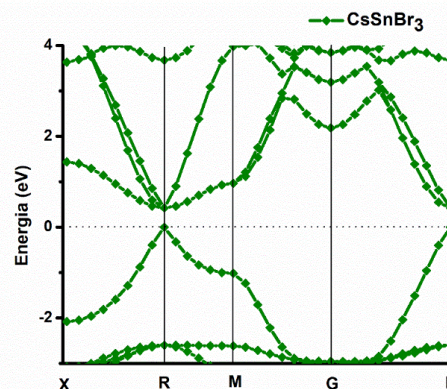


Fig. 3. Estructura de bandas, CsPbBr_3 .

donde:

λ es longitud de onda

h es la constante de Planck

c es la velocidad de la luz

E es energía

Para CsSnI_3 $\lambda=3793 \text{ nm}$ esto quiere decir que esta longitud de onda es suficiente para generar el par electrón-hueco.

La figura 3 muestra la estructura de bandas del CsSnBr_3 que tiene brecha energética directa en el punto R al igual que el CsSnI_3 . Los puntos de los estados energéticos de este material están graficados en color verde por el color que emiten cuando es irradiado con luz ultravioleta. Su brecha energética es de 0.42 eV. Para CsSnBr_3 $\lambda=2953 \text{ nm}$ es la longitud de onda.

En la figura 4 se muestran los puntos de los niveles energéticos del compuesto CsSnCl_3 en color azul debido al color que emite cuando el material es irradiado con luz ultravioleta. La brecha energética de este material es de 0.94 eV directa en el punto R al igual que los compuestos anteriores. Para CsSnCl_3 $\lambda=1319$ nm lo que significa que puede generar el par electrón-hueco con esa longitud de onda e inferiores.

En la tabla 1 se muestra una comparación entre los resultados obtenidos en este trabajo y resultados teóricos y experimentales encontrados en la literatura.

Como podemos ver los cálculos no son precisos en cuanto a la brecha energética comparándolos con resultados experimentales, esto es debido a que utilizamos la aproximación GGA. Para obtener resultados que coincidan con los experimentales se debe usar la aproximación cuasipartícula auto-consistente GW (QSGWA) [12] que toma en cuenta las interacciones de Coulomb [16].

Como complemento a la estructura de bandas de cada compuesto de perovskita es la densidad de estados. La densidad de estados es la propiedad óptica que nos dice cuantos portadores de carga hay en los diferentes estados energéticos del material. La brecha energética también se puede observar en este parámetro, donde el valor de portadores de carga es cero significa que en ese estado energético no puede haber portadores de carga como se observa en la figura 5. Del cero hacia la izquierda es la banda de valencia, en donde no hay valores se encuentra la brecha energética y por ultimo del lado derecho esta la banda de conducción. Para este parámetro mostramos una comparación entre los compuestos CsSnX_3 ($X = \text{I}, \text{Cl}$ y Br). El CsSnI_3 es el compuesto que mejor se comporta en el número de portadores de carga por nivel energético.

La absorbancia es una propiedad óptica muy importante en los materiales activos de celdas solares, ya que sin ésta no se podría generar los fenómenos siguientes como generación del par electrón-hueco y movilidad de portadores de carga. El compuesto CsSnI_3 es el que muestra una absorbancia mayor y el CsSnCl_3 es el que muestra una absorbancia menor (figura 6). Los tres compuestos absorben en el rango de luz visible lo cual es muy bueno para celdas solares.

En la figura 7 y 8 se muestran la conductividad óptica y la susceptibilidad óptica, componentes real e imaginario de la admitancia óptica. La conductividad óptica nos muestra cómo se mueven los portadores de carga en el material y a que niveles energéticos lo hacen con menor resistencia.

4. Conclusiones

Los tres materiales semiconductores tienen buenas propiedades optoelectrónicas. La absorbancia de los tres materiales es muy buena ya que absorben hasta los 1100 nm lo que quiere decir que absorben el rango de luz visible que es donde más

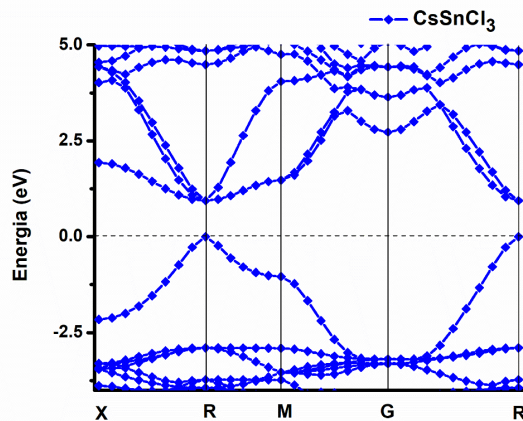


Fig. 4. Estructura de bandas, CsPbCl_3 .

Compuesto	Nuestro trabajo	Otros trabajos	Experimental
CsSnCl_3	0.94	0.99 ^[11] 0.74 ^[12]	
CsSnBr_3	0.42	0.3 ^[11] 0.35 ^[12]	1.75 ^[13]
CsSnI_3	0.32	0.15 ^[11] 0.29 ^[12]	1.3 ^{[14],[15]}

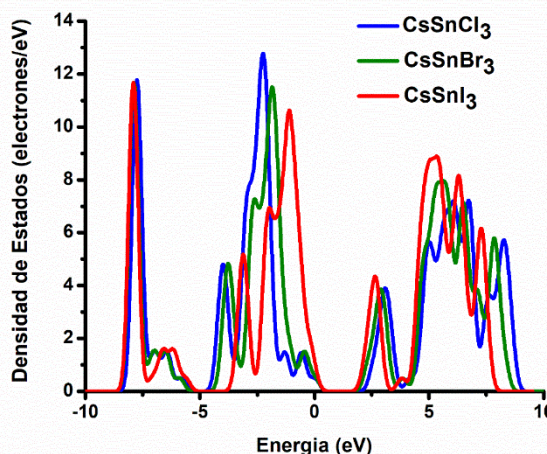


Fig. 5. Densidad de estados, CsPbX_3 .

energía hay; el CsSnI_3 sobresale en este parámetro. La admitancia óptica de los materiales muestra que el CsSnI_3 también es mejor para aplicación en celdas solares.

El compuesto de CsSnI_3 es el que mostró mejor comportamiento en general para funcionar en una celda solar, aunque los tres pueden ser utilizados. Para mostrar una brecha energética real se debe cambiar de aproximación, de GGA a QSGWA.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por una beca otorgada a través del programa para el desarrollo profesional docente del nivel superior (Prodep) número de proyecto F-PROMEP-38/Rev-04SEP-23-005.

Referencias

- [1] Oregan, B. y Gratzel, M. A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, pp. 737–740 (1991).
- [2] Li, G. et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nat. Mater.* 4, pp. 864–868 (2005).
- [3] Burschka, J. et al. Sequential deposition as a route to high-performance Perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 499, pp. 316–319 (2013).
- [4] Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. & Snaith, H. J. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science* 338, pp. 643–647 (2012).
- [5] Liu, M., Johnston, M. B. & Snaith, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501, pp. 395–398 (2013).
- [6] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* 131, pp. 6050–6051 (2009).
- [7] Xing, G. et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic–inorganic CH₃NH₃PbI₃. *Science*, 342, pp. 344–347 (2013).
- [8] Yang, W. S. et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 348, 1234–1237 (2015).
- [9] Zhou, H. et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 345, pp. 542–546 (2014).
- [10] S. Sidhik, D. Esparza, A. Martínez-Benítez, T. Lopez-Luke, R. Carriles, I. Mora Sero, and E. de la Rosa. Enhanced Photovoltaic Performance of Mesoscopic Perovskite Solar Cells by Controlling the Interaction between CH₃NH₃PbI₃ Films and CsPbX₃ Perovskite Nanoparticles. *J. of Phys. Chem. C* 2017, 121 (8), pp. 4239–4245.
- [11] Hayatullah, Murtaza, G., Muhammad, S., Naem, S., Khalid, M. and Manzar, A., 2013. Physical Properties of CsSnM₃(M = Cl, Br, I): A First Principle Study. *Acta Physica Polonica A*, 124(1), pp.102–107.
- [12] Huang, L. and Lambrecht, W., 2013. Electronic band structure, phonons, and exciton binding energies of halide perovskites CsSnCl₃, CsSnBr₃, and CsSnI₃. *Physical Review B*, 88(16), p.165203.
- [13] Gupta, S., Bendikov, T., Hodes, G. and Cahen, D., 2016. CsSnBr₃, A Lead-Free Halide Perovskite for Long-Term Solar Cell Application: Insights on SnF₂ Addition. *ACS Energy Letters*, 1(5), pp.1028–1033.
- [14] Chen, Z., Wang, J., Ren, Y., Yu, C. and Shum, K., 2012. Schottky solar cells based on CsSnI₃ thin-films. *Applied Physics Letters*, 101(9), p.093901.
- [15] Song, T., Yokoyama, T., Aramaki, S. and Kanatzidis, M., 2017. Performance Enhancement of Lead-Free Tin-Based Perovskite

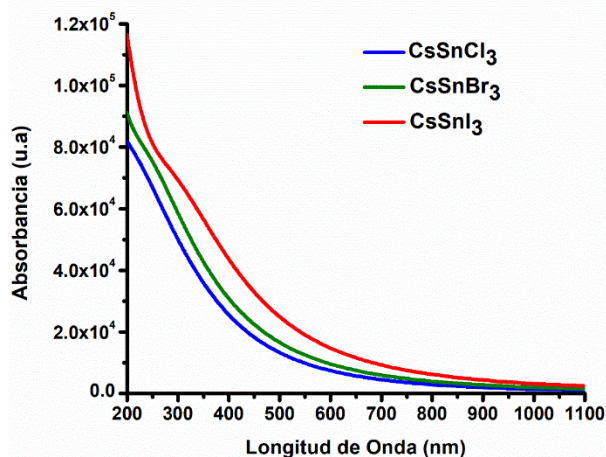


Fig. 6. Absorbancia de CsPbX₃.

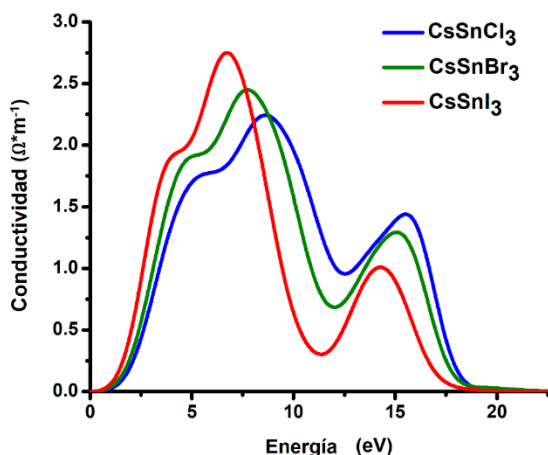


Fig. 7. Conductividad de CsPbX₃.

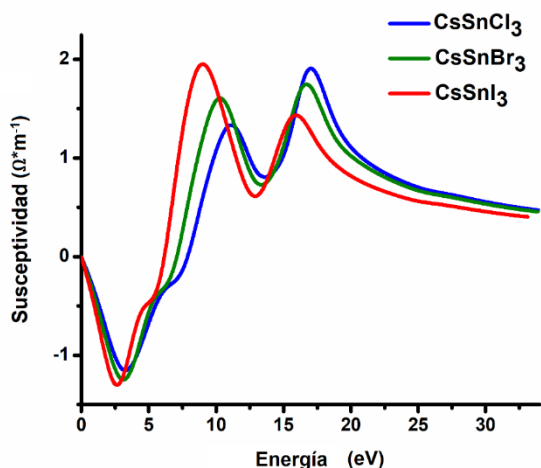


Fig. 8. Susceptibilidad, CsPbX₃.

Solar Cells with Reducing Atmosphere-Assisted Dispersible Additive. ACS Energy Letters, 2(4), pp.897-903.

- [16] T. Kotani, M. van Schilfgaarde, and S. V. Faleev, Phys. Rev. B 76, 165106 (2007). López Rodríguez M. A., Luna Márquez C. y Díaz Romo L., “Análisis del comportamiento humano”, Ed. Porrúa, 2da. edición, 2006, pp. 230–245.