

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas

Facultad de Ingeniería Química

Instituto de Física del Litoral



Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctor en Física

**Técnicas avanzadas de caracterización de materiales
semiconductores
y de celdas solares de película delgada**

Pedro Hierrezuelo Cardet

Director de Tesis: Dr. Javier Alejandro Schmidt

Co-Director: Dr. Federico Ventosinos

Lugar de realización: Laboratorio de Física de Semiconductores – Instituto
de Física del Litoral

-2022-

Dedicada a mis padres.

AGRADECIMIENTOS

En especial a mis directores, los Dres. Javier Alejandro Schmidt y Federico Ventosinos, por acompañarme y transmitirme todo el conocimiento y enseñanza acerca de semiconductores y dispositivos solares y la oportunidad de realizar una Tesis Doctoral. Por el apoyo incondicional en todo momento, incluso en sus fines de semana.

Las instituciones CONICET y la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas - UNL, por la oportunidad desde lo económico y académico, facilitando el desarrollo de la presente tesis.

Al personal técnico del grupo de semiconductores: Dr. Ariel Benvenuto, que siempre se mantuvo al pie del cañón, con entera disposición para colaborar en mis diseños y experimentos. Gustavo Risso (Gustavito, el Pulga), por depositarme todas las muestras incluso aquellas que sabíamos que no iban a salir. Nunca dijo no, gracias por eso. Mario Bationi, por la ayuda con los programas y códigos, siempre dispuesto incluso en pandemia. A todas las personas que forman parte IFIS-Litoral, que hicieron más llevadera esta etapa de formación.

A toda la becaria, que siempre estuvo pendiente de mí, y los ricos cafés que compartimos. Mis compañeros de oficina que terminaron siendo amigos (Ander y Maxi), por todos los momentos compartidos, desde la discusión nutricional, hasta el club de películas, de verdad gracias por todo.

Jorge Caram, mi amigo y hermano, muchísimas gracias por siempre estar pendiente y ser un bastón en el cual apoyarme. Luisa, por integrarme desde que nos conocimos y estar cerquita.

Al Migue y Elsitita, por esas tardes de domingos llenas de alegría y cariño. Muchísimas gracias por eso y hacerme parte de la Familia. Pau, Guille y Sarita, por la preocupación, el cariño y la hospitalidad de recibirme en su casa siempre. Nachi y Pabli, por la buena vibra y mantenerme al día culturalmente. Celina Barrios, confidente, quien siempre estuvo lado a lado, motivándome y aguantando mis malcriadeces, muchísimas gracias en serio, sin ti este momento no fuera posible.

A Tati, Belen, Richard y Silvi, por compartirme tantos inolvidables momentos de risas y explosiones. Ander y Marga por los viajes y los momentos compartidos. A Francis, Lesly amigo incondicional desde que nos conocimos. A mis amigos Alejandro, Laura, Chino, Yele, Dani, Michel, Yaneisis, por hacerme sentir en Cuba, desde Santa Fe. Misel y Yoandri, por esas ricas comidas, y el cariño transmitido en tan corto tiempo. Francis y Lesly, por los ratos amenos y la confianza de hacerme padrino de su boda en un contexto

difícil. A mi primo Jackson por siempre estar pendiente de mí y siempre dispuesto ayudarme. A mis amigos de toda la vida: Albertico, Leo, Adisney, Ricky y Saily, aunque estemos dispersos por el mundo, siempre encontramos un tiempo para sentirnos cerca.

Por ultimo y no por eso menos importante un agradecimiento especial a mi familia en Cuba, por el amor infinito transmitido en cada video llamada: Mi mamá, Feliberta, por siempre estar pendiente más allá de la distancia física que nos separa. Leandro, mi papá por trasmitirme paz y confianza, mi hermana Vil por su apoyo diario sin descanso, a mis hermanos, Luis y Pedro, que siempre estuvieron ahí. Leandrita, mi sobrina, una caricia al alma, después de cada video llamada, la energía era renovada. A mi hermana Magdalis, que nunca dejo en ningún momento de estar encima de mí.

Y a toda aquella persona que de una forma u otra contribuyó para que este camino fuese más llevadero.

RESUMEN

Para la fabricación de una celda solar eficiente, es necesario poder realizar una caracterización detallada de las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales semiconductores que conformaran el dispositivo fotovoltaico. Para ello es necesario contar con técnicas de caracterización que permitan evaluar de manera efectiva tanto la calidad de los materiales semiconductores, como de las celdas solares fabricadas con los mismos. En la presente Tesis Doctoral se investigan las propiedades de películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado (*a-Si:H*), de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas(POI), y de los dispositivos fotovoltaicos fabricados a partir de estos semiconductores. Se emplean para ello técnicas experimentales y modelos matemáticos que permiten tener una caracterización precisa sobre los materiales y dispositivos.

Las técnicas empleadas a lo largo de esta Tesis Doctoral se enmarcan dentro de los métodos de caracterización de propiedades optoelectrónicas de los materiales semiconductores y dispositivos fotovoltaicos. Las propiedades ópticas permiten determinar los parámetros característicos de los semiconductores con aplicaciones fotovoltaicas, como índice de refracción, energía de la banda prohibida (E_g), coeficiente de absorción (α) y espesor. Por otro lado, las propiedades eléctricas como movilidad de los portadores (μ), energía de activación (E_A) y longitud de difusión (L_d), de la mano con la conductividad eléctrica a oscuras y la fotoconductividad, brindan una visión completa sobre la calidad de las películas delgadas estudiadas.

La combinación de las propiedades ópticas y eléctricas permiten cuantificar la calidad de las películas delgadas semiconductoras. Para la caracterización de los dispositivos solares, se realizan mediciones de curvas Corriente-Tensión, que permiten evaluar los parámetros básicos del dispositivosolar, y mediciones de Eficiencia Cuántica Externa (EQE), tanto en su versión clásica (cortocircuito) y como con campo eléctrico aplicado, las que permiten obtener información sobre la calidad de las diferentes regiones que conforman el dispositivo solar.

En los primeros capítulos se detallan conceptos y definiciones sobre los materiales semiconductores con aplicaciones fotovoltaicas. En el Capítulo 1 se hace una

breve descripción histórica acerca de las películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado, las perovskitas orgánicas-inorgánicas y las celdas solares basadas en estos materiales. Se desarrollan aspectos teóricos necesarios para comprender las técnicas empleadas. En el Capítulo 2 se describe el método de fabricación del *a-Si:H* y las técnicas experimentales de caracterización de los materiales semiconductores, como así también las técnicas mediante las cuales se determina la calidad de las celdas solares.

Los dos siguientes capítulos son desarrollados sobre las películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado. En el Capítulo 3 se realiza una caracterización de las propiedades optoelectrónicas de películas delgadas de *a-Si:H* intrínsecas y dopadas tipo-n, con la finalidad de ser usadas en la construcción de dispositivos fotovoltaicos. Este estudio permitió la fabricación de celdas solares de *a-Si:H*, las cuales son caracterizadas en el Capítulo 4 mediante mediciones de las curvas I-V y EQE clásica y con tensión aplicada. Estos resultados son modelados mediante el software D-AMPS-1D, lo cual permite extraer información adicional sobre la concentración y densidad de defectos que limitan la eficiencia de las celdas.

Los Capítulos 5 y 6 son desarrollados sobre las POI. En el Capítulo 5, se realiza un estudio de fotoconductividad sobre la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ depositada sobre diferentes sustratos, permitiendo discernir entre los diferentes mecanismos de pérdida y recombinación de estos materiales cuando se encuentran bajo iluminación. En el siguiente capítulo se realiza un estudio sobre la estabilidad de celdas solares de perovskita (CSP) con diferentes arquitecturas (PIN y NIP), haciendo uso principalmente de la técnica de EQE. Esto permite observar la degradación de las diferentes zonas que conforman los dispositivos solares, y cómo esto limita la eficiencia de dichas celdas.

Finalmente, en el Capítulo 7 se realizan las conclusiones sobre esta Tesis Doctoral y se describen las perspectivas de trabajo futuro.

ABSTRACT

In order to manufacture an efficient solar cell, it is necessary to perform a detailed characterization of the optical and electrical properties of the semiconductor materials that will make up the photovoltaic device. For this purpose, it is necessary to have characterization techniques that allow an effective evaluation of both the quality of the semiconductor materials and the solar cells manufactured with them. In this Doctoral Thesis, the properties of thin films of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H), hybrid organic-inorganic perovskites (OIP), and photovoltaic devices fabricated from these semiconductors are investigated. For this purpose, experimental techniques and mathematical models are used to obtain a precise characterization of materials and devices.

The techniques used throughout this Doctoral Thesis are included within the methods of characterization of optoelectronic properties of semiconductor materials and photovoltaic devices. Optical properties allow to determine the characteristic parameters of semiconductors with photovoltaic applications, such as refractive index, band gap (E_g), absorption coefficient (α) and thickness. On the other hand, electrical properties such as carrier mobility (μ), activation energy (E_A) and diffusion length (L_d), together with electrical conductivity in the dark and photoconductivity, provide a comprehensive view of the quality of the thin films studied.

The combination of optical and electrical properties allows the quality of semiconductor thin films to be quantified. For the characterization of solar devices, measurements of Current-Voltage curves are performed, which allow evaluating the basic parameters of the solar device, and measurements of External Quantum Efficiency (EQE), both in its classic version (short circuit) and with electric field. applied, which allow obtaining information on the quality of the different regions that make up the solar device.

In the first chapters, concepts and definitions of semiconductor materials with photovoltaic applications are detailed. In Chapter 1, a brief historical description is made of hydrogenated amorphous silicon thin films, organic-inorganic perovskites, and solar cells based on these materials. Theoretical aspects necessary to understand the techniques used are developed. Chapter 2 describes the manufacturing method of a-Si:H and the experimental techniques for characterizing semiconductor materials, as well as the techniques used to determine the quality of solar cells.

The next two chapters are developed on thin films of hydrogenated amorphous silicon. In Chapter 3, a characterization of the optoelectronic properties of intrinsic and n-

type doped a-Si:H thin films is carried out, with the aim of being used in the construction of photovoltaic devices. This study allowed the fabrication of a-Si:H solar cells, which are characterized in Chapter 4 by measurements of the I-V and EQE curves, both classical and with applied voltage. These results are modeled using the D-AMPS-1D software, which allows extracting additional information on the concentration and density of defects that limit the efficiency of the cells.

Chapters 5 and 6 are developed on OIP. In Chapter 5, a photoconductivity study is performed on the perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ deposited on different substrates, allowing us to discern between the different mechanisms of loss and recombination of these materials when they are under illumination. In the following chapter, a study on the stability of perovskite solar cells (CSP) with different architectures (PIN and NIP) is carried out, mainly using the EQE technique. This allows us to observe the degradation of the different areas that make up the solar devices, and how this limits the efficiency of these cells.

Finally, in Chapter 7 the conclusions about this Doctoral Thesis are presented and the prospects for future work are described.

LISTA DE TRABAJOS PUBLICADOS

Esta Tesis Doctoral ha dado lugar a los siguientes trabajos científicos, tanto publicaciones en revistas nacionales e internacionales como presentaciones en congresos.

- **P. Hierrezuelo-Cardet, G. Risso, J. A. Schmidt**, “*Estudio de propiedades ópticas y eléctricas del Silicio Amorfo Hidrogenado intrínseco y dopado tipo-n*”. 102^a Reunión de la Asociación Física Argentina. (2017)
- **P. Hierrezuelo-Cardet, F. Ventosinos, A. Benvenuto, G. Risso, J. A. Schmidt**, “*Caracterización avanzada de celdas solares de silicio cristalino poroso y plano utilizando mediciones de eficiencia cuántica externa (EQE)*”. Congreso internacional de metalurgia y materiales, 18^o SAM-CONAMET. (2018)
- **P. Hierrezuelo-Cardet, A. Palechor-Ocampo, J. Caram, F. Ventosinos, J. A. Schmidt**, “*Caracterización de celdas solares de Perovskita a través de mediciones de EQE y curva I-V*”. 104^a Reunión de la Asociación Física Argentina. (2019)
- **P. Hierrezuelo-Cardet, A. Palechor-Ocampo, J. Caram, F. Ventosinos, H. Bolink, J. A. Schmidt**, “*External quantum efficiency measurements used to study the stability of differently deposited perovskite solar cells,*” *Journal of Applied Physics*, vol. 127, no. 23, Jun. 2020, doi: [10.1063/5.0011503](https://doi.org/10.1063/5.0011503).
- **A. Palechor-Ocampo, J. Caram, P. Hierrezuelo-Cardet, F. Ventosinos, H. Bolink, J. A. Schmidt**, “*Singular time-dependent photoconductivity response of MAPbI₃ samples deposited by vacuum processing on different substrates,*” artículo enviado a *Journal energy technology*, 2022. The manuscript number for your submission is ente.2022008142022.

ÍNDICE

Agradecimientos	i
Resumen	iv
Abstract	vi
Lista de trabajos publicados.....	viii
1. Introducción.....	6
1.1 Introducción.	6
1.2 Dispositivos fotovoltaicos.....	6
1.3 Silicio amorfo hidrogenado.....	10
1.3.1 Descripción del a-Si:H.....	10
1.3.2 Propiedades del a-Si:H.....	11
1.3.3 Estructura electrónica y transporte.	12
1.3.4 Propiedades ópticas del a-Si: H.....	14
1.3.5 Propiedades eléctricas del a-Si: H.	14
1.4 Perovskitas orgánicas-inorgánicas (POI).....	18
1.4.1 Descripción estructural de la MAPbI ₃	18
1.4.2 Propiedades de la MAPbI ₃	19
1.4.3 Celdas solares basadas en MAPbI ₃	21
1.5 Organización de la Tesis.....	23
1.6 Referencias Bibliográficas.....	24
2. Métodos y técnicas experimentales.....	27
2.1 Preparación de muestras.....	27
2.1.1 Preparación de celdas de a-Si:H.....	27
2.1.2 Evaporación de contactos.....	29
2.2 Técnicas de caracterización ópticas y eléctricas	30
2.2.1 Medición de propiedades ópticas.	30
2.2.2 Efecto Hall.....	33
2.2.3 Conductividad en función de la temperatura.	36
2.3 Caracterización de celdas solares.	40
2.3.1 Medición de la curva I-V.....	40
2.3.2 Implementación experimental del método de medición de Eficiencia Cuántica Externa (E_{QE}).....	43
2.3.3 Arreglo experimental.....	44
2.3.4 Calibración y factores de corrección.	46
2.3.5 Adquisición y tratamiento de los datos	48
2.4 Referencias Bibliográficas.....	50
3. Películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado.	51
3.1 Introducción.	51
3.2 Métodos experimentales.....	52
3.2.1 Preparación de las muestras.....	52
3.2.2 Medidas ópticas.....	52
3.2.3 Medidas eléctricas.....	52
3.3 Resultados y discusión.	56
3.4 Conclusiones.....	68
3.5 Referencias Bibliográficas.....	69
4. Fabricación y caracterización de celdas solares de silicio amorfo hidrogenado.	71

4.1	Introducción.....	71
4.2	Métodos experimentales.....	72
4.2.1	Preparación de las muestras.....	72
4.2.2	Medidas ópticas.....	75
4.2.3	Caracterización optoelectrónica.....	75
4.3	Resultados y discusión.....	76
4.4	Software de simulación D-AMPS-1D.....	87
4.5	Conclusiones.....	100
4.6	Referencias Bibliográficas.....	102
5.	Estudios de fotoconductividad en películas delgadas de perovskitas.....	104
5.1	Introducción.....	104
5.2	Métodos experimentales.....	106
5.2.1	Preparación de las muestras.....	106
5.2.2	Medidas ópticas.....	107
5.2.3	Mediciones eléctricas.....	108
5.3	Resultados y discusión.....	109
5.4	Modelo teórico.....	112
5.5	Conclusiones.....	122
5.6	Referencias Bibliográficas.....	123
6.	Estudio de estabilidad en celdas solares de Perovskitas.....	127
6.1	Introducción.....	127
6.2	Preparación de las Celdas solares.....	129
6.4	Resultados y discusión.....	133
6.5	Conclusiones.....	143
6.6	Referencias Bibliográficas.....	144
7.	Conclusiones y perspectivas futuras.....	146
	Posibles líneas de investigación futuras.....	151

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción.

La energía eléctrica es uno de los factores clave para realizar actividades industriales y aumentar el desarrollo de las sociedades. En la actualidad, el desarrollo tecnológico y el aumento de la población mundial han provocado una creciente demanda de energía eléctrica. Gran parte de la energía eléctrica proviene de recursos no renovables, como son los combustibles fósiles, los cuales indefectiblemente se agotarán. Además, el uso intensivo de este tipo de combustibles está produciendo altos niveles de contaminación ambiental, no sólo debido a los residuos que genera, sino también por las emisiones en las distintas etapas de extracción, transporte y refinamiento. El cambio climático, las lluvias ácidas y la erosión del suelo son las mayores amenazas a las que se enfrenta la humanidad. Para reducir la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera, y así hacer frente al cambio climático, es esencial cambiar rápidamente los sistemas energéticos globales para que dejen de depender de los combustibles fósiles. Los reservorios limitados de estas fuentes de energía convencionales, y sus diferentes riesgos ambientales, nos han hecho optar por fuentes de energía limpias y sostenibles que se denominan energías no convencionales.

Existen diferentes fuentes de energía, como la energía de las mareas, la energía eólica, la energía de biomasa y la energía solar, a través de las cuales se puede obtener energía repetidamente en forma sostenible. La energía solar está disponible para todo el mundo, por lo que es una alternativa muy deseable. El sol proporciona $1,7 \times 10^{22}$ J de energía en 1,5 días. La energía total anual utilizada por los humanos en 1 año es de $4,6 \times 10^{20}$ J [1]. El uso de la energía solar, a través de los dispositivos fotovoltaicos, se presenta como un buen candidato para la producción de energía eléctrica y cuidado del medio ambiente.

1.2 Dispositivos fotovoltaicos.

El primer reporte sobre el efecto fotovoltaico data de 1839, cuando el físico francés Alexander Edmund Becquerel observó la generación de corriente eléctrica haciendo incidir luz sobre una solución electrolítica [2]. Después de 115 años, en 1954, etapa que se conoce como la era moderna de la fotovoltaica, se reporta la primera celda

Capítulo 1

solar de silicio cristalino (c-Si) de junta simple p-n (ver Figura 1.2.1), con un 6 % de eficiencia de conversión de la luz en energía eléctrica [3].

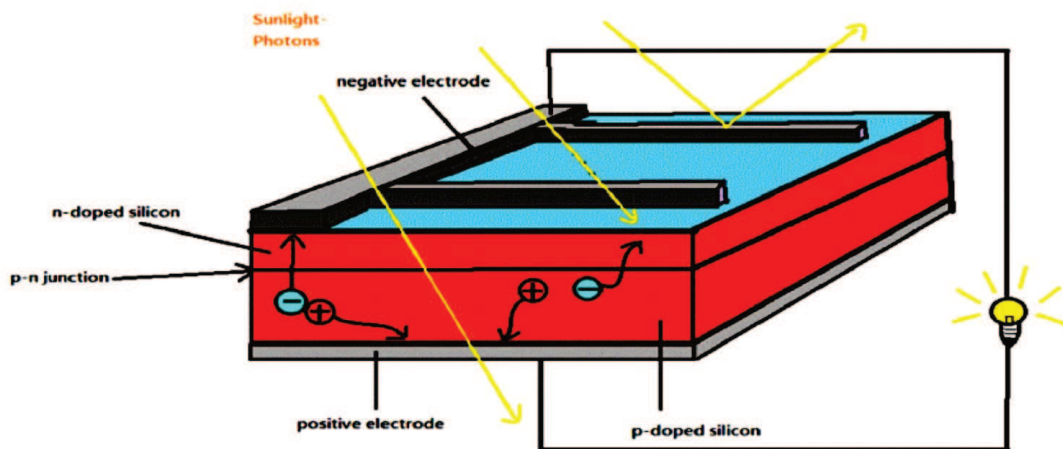


Figura 1.2.1. Esquema de una celda solar convencional de simple junta p-n de silicio cristalino. La incidencia de la luz provoca la generación de pares electrón-hueco, los cuales llegan por difusión a la interfaz entre las capas dopadas. Estos portadores fotogenerados serán separados por el campo eléctrico interno formado en esta región, y serán colectados por el electrodo positivo los huecos (contacto posterior) y por el electrodo negativo los electrones (contacto frontal).

A partir de ese momento los avances en los dispositivos fotovoltaicos no cesaron. En la década de los '90 ya se reportaban celdas solares de c-Si de 24 % de eficiencia de conversión de la luz solar [1]. La constancia y los sostenidos esfuerzos en la reducción de los costos de producción de las celdas solares de silicio cristalino, trazaron el camino para que durante el 2020 la energía fotovoltaica contribuyera con aproximadamente el 3,1% de la energía eléctrica consumida globalmente.

Las celdas solares se pueden clasificar en tres grandes grupos: primera, segunda y tercera generación [4]. La primera generación de dispositivos fotovoltaicos está conformada por las celdas cristalinas (silicio monocristalino y policristalino, arseniuro de galio), donde el silicio monocristalino es el material más usado actualmente, ocupando cerca del 80 % del mercado actual de celdas solares [5]. Estas celdas de la primera generación son las más antiguas y utilizadas por sus altas eficiencias. El principal problema que presentan es el alto costo de producción, debido a las elevadas temperaturas necesarias para la producción de cristales de alta pureza y grado solar.

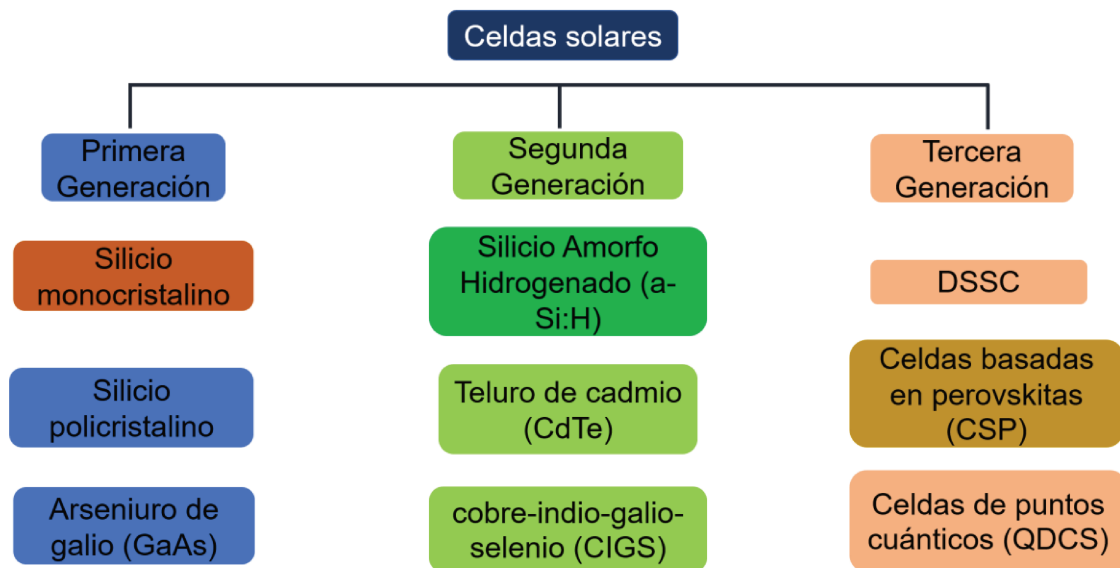


Figura 1.2.2. Esquema representativo de las diferentes tecnologías de celdas solares, agrupadas por generaciones (imagen modificada de [4]).

La segunda generación de dispositivos fotovoltaicos consiste en películas delgadas, ya sea de silicio amorfo hidrogenado (a-Si: H), silicio microcristalino ($\mu\text{-Si}$), calcogenuros (teluro de cadmio (CdTe), sulfuro de cadmio (CdS), etc.) o kesteritas (cobre-indio-galio-selenio (CIGS), cobre-zinc-estaño-azufre (CZTS), etc.), amorfas o policristalinas. Todas ellas reducen el costo de producción por los métodos de fabricación respecto a las de primera generación [4]. En esta generación las eficiencias son menores a las reportadas en las celdas cristalinas, pero la relación de costo/beneficio es muy buena.

A modo comparativo, el silicio amorfo hidrogenado presenta algunas ventajas importantes sobre otras celdas de su misma generación, detalladas a continuación:

- A diferencia de otras tecnologías de películas delgada, el a-Si:H no introduce elementos tóxicos durante su fabricación (excepto cantidades pequeñas de gases dopantes), reduciendo de esta manera el impacto ambiental.
- Método de fabricación de bajo costo. El proceso de crecimiento del silicio amorfo puede darse a temperaturas de deposición inferiores a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esto posibilita el uso de sustratos económicos, como plástico, abaratando los costos de producción. Adicionalmente, permiten emplear la técnica de fabricación *roll-to-roll* (de rollo-a-rollo), donde las celdas solares son fabricadas de forma continua sobre rollos de sustrato flexible (plástico o metal).

Capítulo 1

- La versatilidad de poder usarse en combinación con otros semiconductores, dando lugar a las denominadas celdas tándem o a las heterojunturas silicio amorfo/silicio cristalino.
- El coeficiente de absorción es del orden de 10^4 cm^{-1} , para una energía de la banda prohibida (alrededor de 1,7 eV), puede ser modificada a partir de las condiciones de deposición y controlando la dilución de hidrogeno. Esto permite obtener un mayor coeficiente de absorción de luz con espesores muy delgados.

Los dispositivos solares de **tercera generación** son las nuevas tecnologías emergentes, menos conocidas comercialmente. Estas tecnologías incluyen a las celdas fotoelectroquímicas (PEC), celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC), celdas de polímeros, **celdas basadas en perovskitas (CSP)**, celdas de puntos cuánticos y celdas de multijunturas, entre otras.

De esta generación, una de las tecnologías que se destaca por su exponencial crecimiento en la última década es la de celdas solares basadas en perovskitas. Este surgimiento ocurre en el año 2009, cuando el grupo de Miyasaka reporta la primera celda solar de perovskita, con una eficiencia de conversión de la luz solar en energía eléctrica del 3,8 % [6]. Hoy, 13 años después, por los constantes esfuerzos de la comunidad científica y los grandes avances realizados, las celdas solares de perovskitas registran eficiencias certificadas del 25,7 % [7].

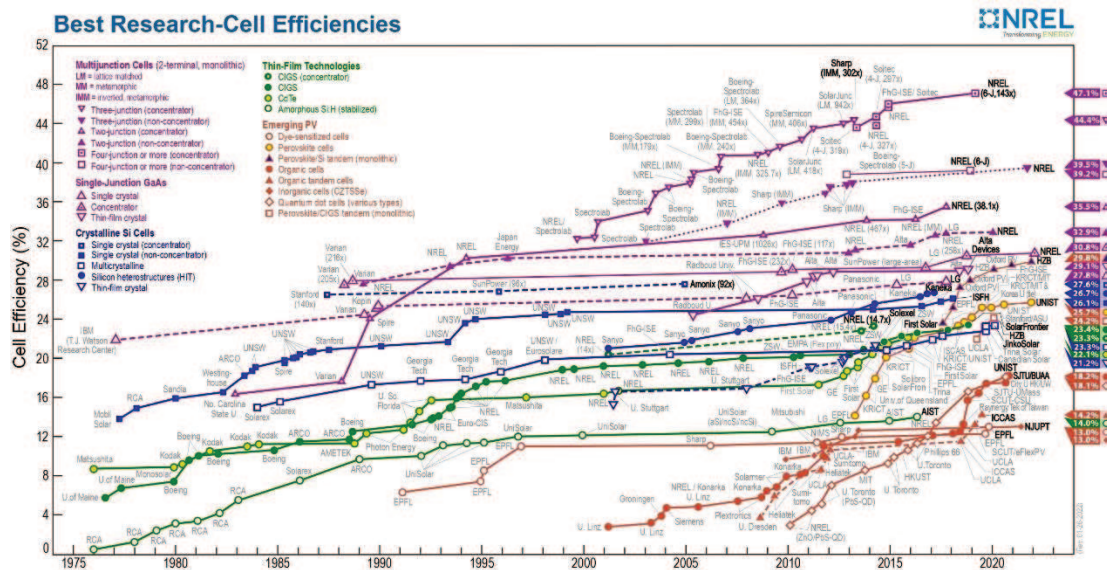


Figura 1.2.3. Reporte de eficiencias en función del tiempo, para distintas tecnologías de celdas solares, realizado por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables

(NREL por sus siglas en inglés). Las celdas solares de perovskita reportan un 25,7 % [7].

De las diferentes tecnologías fotovoltaicas, dos materiales son particularmente interesantes. Uno de ellos es el a-Si:H (segunda generación), que por sus propiedades optoelectrónicas ha sido ampliamente usado en ingeniería electrónica y en dispositivos solares. Otro de ellos es la perovskita órgano-inorgánica (tercera generación), en particular la $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (ioduro de plomo y metil-amonio, o MAPbI₃), una de las más estudiadas para su uso como capa activa en la construcción de dispositivos solares. Este último material se muestra como un gran candidato para en un futuro cercano ingresar a la producción industrial, compitiendo con las celdas solares de silicio cristalino por sus excelentes propiedades optoelectrónicas y bajo costo de producción. Por su potencialidad para realizar avances significativos en área de la fotovoltaica, tanto el a-Si:H como la MAPbI₃ fueron elegidos para ser estudiados en profundidad en esta Tesis. A través de diferentes técnicas experimentales y modelos matemáticos que aportan claridad sobre los diferentes mecanismos de transporte y recombinación, hemos obtenido un mejor nivel de comprensión acerca de ambos materiales y de los dispositivos solares construidos a partir de ellos.

1.3 Silicio amorfo hidrogenado.

1.3.1 Descripción del a-Si:H.

El silicio amorfo hidrogenado, como se mencionó anteriormente, es un semiconductor utilizado en la industria electrónica por sus buenas propiedades electrónicas. Al igual que el silicio cristalino, presenta un orden de corto alcance en el que cada átomo de silicio se enlaza con otros cuatro. Sin embargo, presenta una estructura desordenada de largo alcance, debido a fluctuaciones en las longitudes y en los ángulos de enlace.

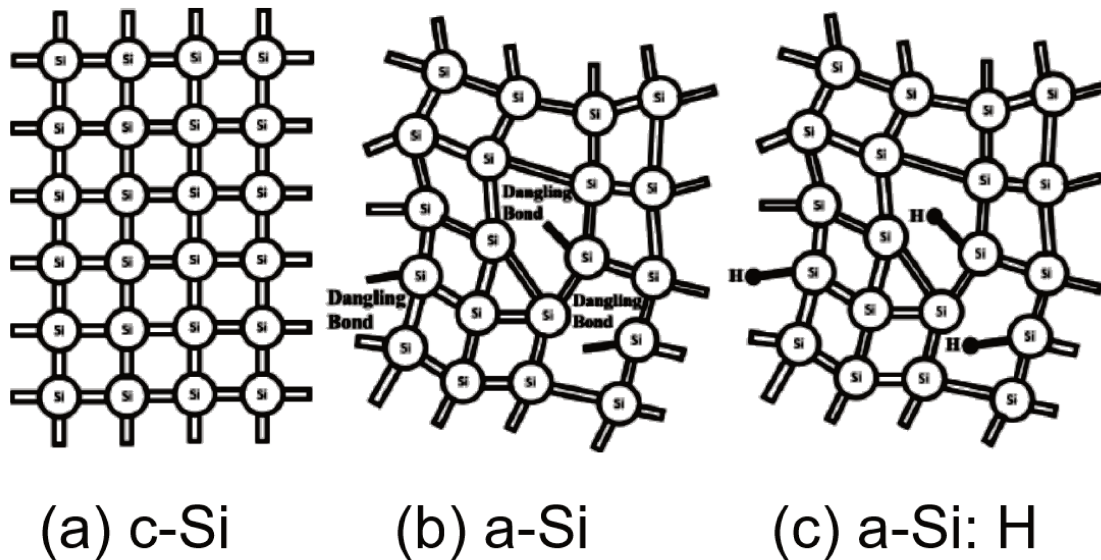


Figura 1.3.1. Esquema estructural del silicio cristalino y amorfo. (a) estructura del silicio cristalino, (b) silicio amorfo sin hidrogenar y (c) silicio amorfo hidrogenado [8].

En la figura 1.3.1 (a) se observa un esquema de la estructura del silicio cristalino, la cual presenta un arreglo periódico de largo alcance. Cada átomo de silicio se encuentra rodeado por 4 átomos de forma ordenada, con longitudes y ángulos de enlace bien definidos. Este ordenamiento permite que los 4 electrones de valencia de cada átomo formen enlaces covalentes con los electrones de los átomos vecinos. En cambio, para el caso de la estructura del silicio amorfo sin hidrogenar (figura 1.3.1 (b)), se observa que este orden de largo rango no se mantiene, e incluso algunos átomos forman tres enlaces en vez de cuatro. Este defecto de coordinación se conoce como enlace colgante (*dangling bond*, *DB*), y está presente en la red en concentraciones muy elevadas, del orden de 10^{19} cm^{-3} . Los enlaces colgantes actúan como centros de recombinación, lo que reduce severamente la vida media de los portadores, que es exactamente lo contrario del intento de separar los portadores de carga en una celda solar. En el silicio amorfo hidrogenado (figura 1.3.1 (c)), la reducción en la concentración de DB es conseguida mediante la incorporación de hidrogeno en la estructura a través del método de fabricación. La cantidad de enlaces colgantes se reduce en hasta tres órdenes de magnitud, a valores de 10^{16} cm^{-3} , lo cual hace que el material pueda ser usado en dispositivos optoelectrónicos.

1.3.2 Propiedades del a-Si:H.

El silicio amorfo hidrogenado es ampliamente aceptado como un semiconductor de películas delgadas con excelentes propiedades. Como se observó en la figura 1.3.1

(c), el contenido de hidrogeno presente en la estructura atómica del semiconductor es esencial para pasivar la alta densidad de defectos producto de los enlaces colgantes. La primera incorporación de hidrógeno en la estructura del silicio amorfo ocurre en 1969, cuando Chittick y sus colegas usaron como técnica de deposición la descarga luminiscente a partir del silano (SiH_4) [9]. Este gas es excitado por medio de un campo eléctrico alterno, el cual provoca la ionización de las moléculas formando un plasma, para luego depositarse sobre un sustrato caliente [9]. Un importante punto de inflexión en el desarrollo del a-Si:H ocurre en 1975, cuando Spear y LeComber incorporan impurezas sustitucionales, dopando el material tipo-n o tipo-p mediante la adición de fosfina (PH_3) o diborano (B_2H_6) [10]. Este trabajo mostró que el material tenía buenas propiedades de transporte eléctrico, con una movilidad de los portadores relativamente alta y una fuerte fotoconductividad, resultante de una baja densidad de defectos.

En la actualidad existen varios métodos de deposición de a-Si: H, siendo el más popular y ampliamente usado el de deposición química desde vapor asistida por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, PECVD) [11]. Esencialmente, el gas SiH_4 es excitado por una tensión de radiofrecuencia (RF), que hace que las moléculas de silano se disocien. Posteriormente, los productos de disociación se depositan sobre sustratos calentados moderadamente y forman una capa. La mayoría de los reactores industriales y de investigación constan de dos electrodos paralelos en una cámara de acero inoxidable. Debido a la relativa facilidad para depositar a-Si:H de manera uniforme en grandes áreas, la geometría original de placas paralelas con frecuencia de excitación de RF no ha cambiado mucho desde los trabajos originales [9,10]. El método de PECVD es discutido en detalle en el Capítulo 2 de esta Tesis.

Como se ha mencionado anteriormente, las propiedades eléctricas y ópticas de las películas de a-Si:H, tanto dopadas como intrínsecas, pueden ser modificadas por la incorporación de hidrógeno. Por lo cual es necesario contar con técnicas experimentales que permitan caracterizar de forma completa y eficientes las propiedades de dichas películas, para su posterior uso en la fabricación de dispositivos solares.

1.3.3 Estructura electrónica y transporte.

El orden de corto alcance observado en la estructura atómica del a-Si: H, da como resultado una estructura electrónica similar a la del c-Si. Se forman bandas de estados extendidos, separados de los estados localizados por los bordes de bandas de conducción y valencia, E_C y E_V . Esto define una banda prohibida de estados localizados, que forman un gap de movilidades. Sin embargo, por el desorden de largo alcance que presenta el a-Si: H, los bordes de banda no se encuentran bien definidos, sino que se

Capítulo 1

extienden hacia el interior de la banda prohibida. Al contrario que el c-Si, que presenta un gap de energía bien definido y con bordes abruptos, en el a-Si: H los estados se extienden hacia el interior de la banda prohibida. Estas son las llamadas “colas de banda” (*band tails*), cuya densidad de estados decrece exponencialmente hacia el interior de la banda prohibida. Por su parte, los estados electrónicos en niveles profundos de la banda prohibida son provocados por los enlaces colgante u otros defectos de coordinación. Estos defectos son determinantes en las propiedades eléctricas, controlando los mecanismos de recombinación y atrapamiento de los portadores. En la figura 1.3.2 se esquematiza la estructura electrónica del a-Si:H.

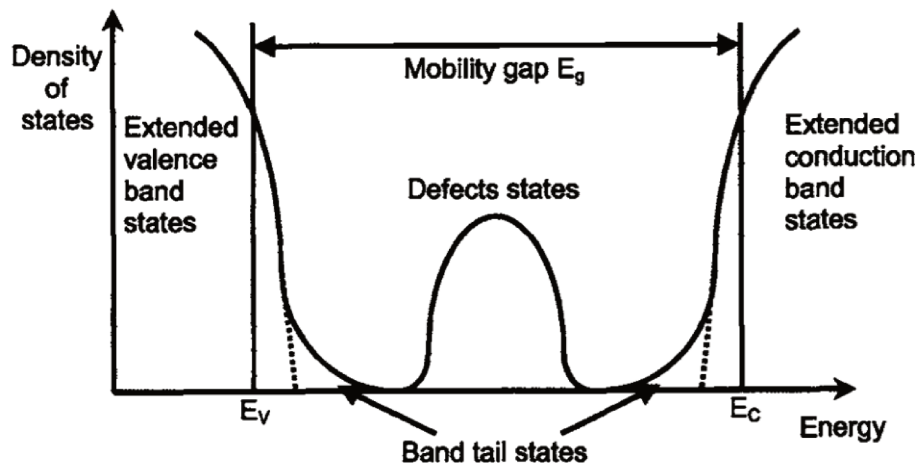


Figura 1.3.2. Distribución esquemática de la densidad de estados en el a-Si:H. Bandas de estados extendidos (móviles) separados de los estados localizados por un gap de movilidad. El desorden de largo alcance provoca colas de estados localizados, mientras que los enlaces colgantes aparecen alrededor del centro de la banda prohibida. Las curvas discontinuas representan los estados equivalentes del c-Si [9].

Varios estudios han examinado el papel y la extensión de los estados de colas de banda en a-Si:H. En particular, una energía característica, E_U o energía de Urbach, da la medida del ancho de los estados de cola de banda; lo cual se conoce como ancho de las colas de Urbach [9]. El ancho característico de los estados de cola de la banda es de unos 50 meV para los estados de cola de banda de valencia y de unos 30 meV para los estados de cola de banda de conducción, [9], [12]. El ancho de los estados de cola de banda se ha asociado con un "grado de desorden", lo que implica que las propiedades optoelectrónicas del a-Si:H también dependen de este valor.

1.3.4 Propiedades ópticas del a-Si: H.

El a-Si:H se puede describir como un semiconductor de banda prohibida directa. El estudio original de Tauc *et al.* [13], en el que se supone que las distribuciones de los estados electrónicos tienen exactamente el carácter de raíz cuadrada, terminando abruptamente en los respectivos bordes de banda, conduce a un análisis simple de los experimentos de absorción óptica y luminiscencia.

La absorción óptica y la luminiscencia ocurren por transiciones electrónicas entre estados tales como bandas de conducción y valencia, estados de cola y estados profundos. La relación de Tauc [13] describe la dependencia del coeficiente de absorción óptica, α , con la energía de los fotones como:

$$\alpha * \hbar\omega = C * (\hbar\omega - E_g)^2, \quad (1.1)$$

donde $\hbar\omega$ es la energía del fotón, E_g es la energía de la banda prohibida y C es una constante de proporcionalidad. Este es uno de los métodos más usados para determinar la energía de la banda prohibida (E_g), el cual es empleado en esta Tesis y se encuentra explicado en detalle en el Capítulo 2.

Los valores característicos de E_g para películas de a-Si:H, determinados a partir de la gráfica de Tauc, oscilan entre 1,7 y 1,9 eV. Las variaciones en el valor de E_g se deben a las condiciones de preparación desde el método de deposición, pero se acepta que el principal parámetro responsable del valor del E_g es el contenido de hidrógeno en la película (siempre que no se incorporen otros elementos químicos al material). Este estudio se realiza en profundidad en el Capítulo 3 sobre diferentes películas de silicio amorfo, dopadas e intrínsecas.

1.3.5 Propiedades eléctricas del a-Si: H.

Las propiedades electrónicas del a-Si:H también exhiben una fuerte dependencia con el contenido y los enlaces de hidrógeno. Por ejemplo, la conductividad a oscuras en a-Si:H se puede describir mediante dos procesos principales. El primero es el proceso estándar de conducción de estados extendidos, descrito por la relación [14]

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (1.2)$$

donde σ es la conductividad eléctrica, σ_0 un prefactor de la conductividad, E_A la energía de activación, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. E_A viene dado por $E_C - E_F$ o $E_F - E_V$, dependiendo de si se consideran electrones o huecos, siendo E_C y E_V los bordes de la banda de conducción y de valencia, respectivamente. La medición de la

Capítulo 1

conductividad a oscuras en función de la temperatura es uno de los métodos que será usado en esta Tesis, y que se encuentra detallado en el Capítulo 2.

El segundo proceso de conducción se denomina conducción por salto de rango variable (Variable-Range Hopping VRH), un proceso bien conocido en materiales amorfos en general. Este proceso de conducción está asociado con saltos dentro de los estados de las colas de banda y se caracteriza por la siguiente dependencia con la temperatura [14].

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{B}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right], \quad (1.3)$$

donde σ es la conductividad eléctrica, σ_0 un prefactor de la conductividad, B son constantes que dependen del material y T la temperatura absoluta. Este proceso es observado por lo general para bajas temperaturas, menores a las utilizadas en esta Tesis.

Como se mencionó anteriormente, el hidrógeno también influirá en los estados de cola de banda al reducir el grado de desorden relajando la estructura; además, los estados de defecto afectan la posición del nivel de Fermi, lo que influirá en la energía de activación de la conductividad a oscuras. Por lo tanto, el contenido de hidrógeno juega un papel fundamental en la determinación de los procesos de conducción, al igual que en las propiedades ópticas del material.

Para obtener el mayor potencial del a-Si:H es necesario contar con una gran variedad de técnicas experimentales, que permitan conocer e interpretar el comportamiento de todas sus potenciales propiedades. Las técnicas basadas en la fotoconductividad son métodos avanzados de caracterización de semiconductores y de celdas solares. Tanto la técnica de fotoconductividad de estado estacionario, como la fotoconductividad transitoria a partir de cambios en las condiciones de iluminación, o la técnica de red fotogenerada móvil, proveen información respecto de las propiedades de transporte de los semiconductores. Todas estas técnicas se encuentran descritas en el Capítulo 2 de materiales y métodos experimentales.

Es importante destacar que un estudio sobre las películas delgadas, antes de la conformación de los dispositivos solares, puede ahorrar tiempo y recursos. Una caracterización detallada permite conocer de antemano las propiedades optoelectrónicas de las diferentes capas que conformarán el dispositivo solar, permitiendo inferir cuáles son las condiciones óptimas para conformar las celdas solares.

Estas técnicas no se limitan sólo al silicio amorfo, sino que se aplican también a otros semiconductores, como el caso de las perovskitas que son estudiadas en esta Tesis y se discuten en detalle en la sección 1.4.

1.3.3 Celdas solares basadas en a-Si:H.

La primera celda solar de silicio amorfo hidrogenado data de 1976, desarrollada en los laboratorios de RCA por Carlson y Wronski [9], inicialmente con eficiencias de conversión de la luz solar en energía eléctrica de entre 2 y 3 %. A partir de ese año, los continuos esfuerzos de investigación permitieron aumentar cada año las eficiencias, para finalmente en 1989 reportar celdas de 12-14 % de eficiencia [15]. A partir de allí se sentaron las pautas para la inserción de las celdas de a-Si:H en el mercado fotovoltaico. A diferencia de las celdas de silicio cristalino, que se forman a partir de una juntura $p-n$, las celdas de silicio amorfo hidrogenado presentan una estructura diferente, formada por capas dopadas e intrínseca, como se muestra en la figura 1.3.3.

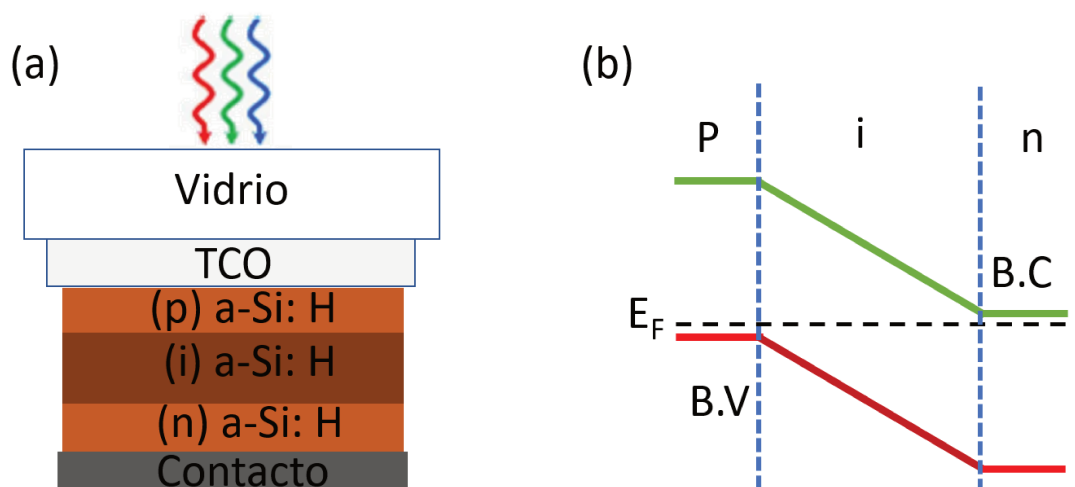


Figura 1.3.3. Configuración de dispositivo solar tipo PIN. (a) celda solar de silicio amorfo hidrogenado y (b) diagrama de bandas de la celda solar.

Como se observa en la figura 1.3.3 (a), las celdas solares están conformadas por capas dopadas (n y p) y en medio de ellas una capa intrínseca (i) de una baja densidad de defectos. Estas capas son depositadas sobre un sustrato transparente (vidrio) el cual está recubierto por un óxido conductor transparente (TCO) que actúa como contacto de transporte de huecos. Sobre el TCO se deposita la capa tipo p , que puede ser de carburo

Capítulo 1

de silicio amorfo hidrogenado (a-SiC:H) para incrementar el ancho de la banda prohibida. El delgado espesor de esta capa y el E_g más elevado se diseñan con el objetivo de disminuir la absorción de luz, permitiendo que la mayor parte sea absorbida en la capa intrínseca. Por medio del campo eléctrico formado entre las capas dopadas, los portadores generados en la capa intrínseca son separados y arrastrados hasta los contactos. Los huecos se dirigen hacia el TCO y los electrones hacia el contacto metálico que se encuentra en la parte posterior del dispositivo, normalmente de plata por ser un buen conductor de electrones. Este tipo de configuración de celdas solares se identifica como celdas PIN, teniendo en cuenta el orden en que la luz va atravesando las capas. En caso que se use un sustrato opaco (como una lámina metálica), se deposita primero el contacto metálico posterior, luego las capas n , i y p , terminando con el TCO. Nuevamente la configuración es PIN, ya que la luz ingresa a través del TCO y va atravesando las capas en ese orden. La configuración invertida (NIP) no da buenos resultados en cuanto a su eficiencia, por razones que se discutirán en el Capítulo 4 de esta Tesis. En la figura 1.3.3 (b), se observa la estructura de bandas que se conforma al poner en contacto materiales semiconductores con diferentes tipos de dopaje, donde se aprecia que el nivel de Fermi es continuo en todo el dispositivo cuando este se encuentra en equilibrio térmico.

En la actualidad las celdas solares de silicio amorfo de simple juntura registran eficiencias certificadas y estables del 10 % [16], y en multicapas basadas en silicio amorfo del 14 % [7]. Aunque la eficiencia de estos dispositivos es baja, ellos representan un sector del mercado fotovoltaico, precisamente por la posibilidad de ser depositados en grandes aéreas y sobre sustratos flexibles, como se mencionó anteriormente. Esta tecnología de celdas solares de película delgada se utiliza en calculadoras de bolsillo y otros dispositivos móviles, y también para alimentar hogares, edificios y algunas instalaciones remotas. Las películas delgadas de a-Si:H también tienen campo de aplicación en electrónica, como transistores, en monitores de cristal líquido, sensores de imágenes, entre otras. Esta tecnología, pese a ser una de las más antiguas luego del silicio cristalino, aún es tema de interés en la comunidad científica, con constates esfuerzos por mejorar las propiedades optoelectrónicas y sobre todo encontrar maneras más eficientes de fabricación.

Por estas razones se hace necesario realizar caracterizaciones más precisas sobre el comportamiento de los dispositivos solares y su fabricación. Para ello es importante contar con técnicas experimentales, así como modelos matemáticos, que contribuyan a una mejor comprensión de estos dispositivos. En esta Tesis se propone realizar una exhaustiva caracterización de celdas solares de a-Si:H, a partir de mediciones

de curvas J-V y de Eficiencia Cuántica Externa (EQE), en su forma clásica (cortocircuito) y con tensión aplicada. Estas técnicas se detallan en el Capítulo 2.

1.4 Perovskitas orgánicas-inorgánicas (POI).

1.4.1 Descripción estructural de la MAPbI₃.

El mineral que da nombre a esta familia de materiales fue descubierto en 1839, coincidente con el descubrimiento del efecto fotovoltaico. Se trata del trióxido de titanio y de calcio (CaTiO₃), que fue descubierto por un científico ruso llamado Gustav Rose, quien lo nombra en honor al mineralogista Lev Perovski. En la actualidad se conoce como perovskitas a un grupo de cristales que comparten la misma estructura. En particular, la perovskita que nos interesa en esta Tesis es una clase de material híbrido, orgánico e inorgánico, con una fórmula genérica ABX₃, donde A es un catión orgánico, B es un catión inorgánico y X es un anión de haluro, que tiene la misma estructura cristalina del CaTiO₃ [17]. Entre las diversas perovskitas de haluro, el yoduro de plomo y metilamonio (CH₃NH₃PbI₃ o MAPbI₃) es el material más utilizado para la capa absorbente en las celdas solares de perovskita.

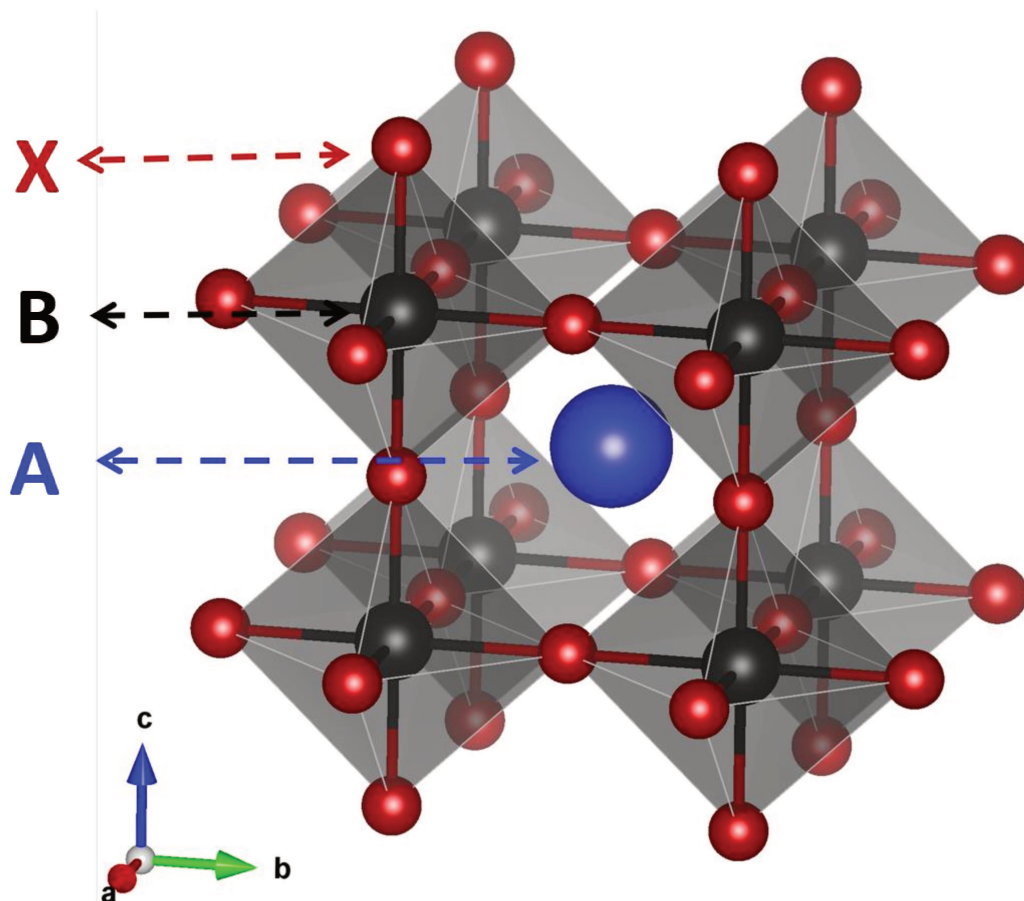


Figura 1.4.1. Esquema de la estructura cristalina de la perovskita MAPbI_3 , donde A es MA^+ , B es Pb^{2+} y X es I.

Las perovskitas del tipo MAPbX_3 son semiconductores muy versátiles, cuya energía de la banda prohibida se puede ajustar simplemente seleccionando los haluros ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ o I), o usando una mezcla de dos haluros. Entre sus propiedades destacadas figuran su gran coeficiente de absorción para la luz visible, y sus grandes longitudes de difusión de los portadores [17]. Uno de los factores más atrayentes de las celdas solares de perovskita, además de sus altas eficiencias reportadas, son los métodos de fabricación variados y de relativo bajo costo comparados con otras tecnologías. Entre los métodos más usados están el recubrimiento por rotación, con deposición en un paso o deposición secuencial en dos pasos, la deposición en fase vapor (simple o doble), la reacción de inmersión *in situ*, y el método de co-evaporación de fuente doble [18]. Todas estas técnicas son de baja temperatura del sustrato, y poseen costos de producción más bajos frente a los métodos de fabricación del silicio cristalino. Por lo tanto, las perovskitas son una buena alternativa a los semiconductores convencionales.

1.4.2 Propiedades de la MAPbI_3 .

La ingeniería composicional que admiten las perovskitas orgánicas-inorgánicas (POI), con una estructura tipo ABX_3 , posibilita la sintonización en un amplio rango de las propiedades optoelectrónicas. Por ejemplo, el rango de emisión o absorción de las POI puede ajustarse modificando la relación estequiométrica en el sitio X del haluro, provocando espectros corridos hacia el azul cuando se usa Cl-Br y hacia el rojo cuando se usa Br-I [19][20]. Asimismo, la molécula orgánica empleada en sitio A también influye sobre la banda prohibida resultante de la POI. No obstante, dentro de todo el abanico de POIs que pueden obtenerse, recae un especial interés sobre la MAPbI_3 debido a varios factores: 1) existe un mayor control de los métodos de síntesis por vías húmedas (los de menor costo), 2) a la fecha las celdas solares basadas en MAPbI_3 poseen las mejores eficiencias [19] y, 3) los avances en la comprensión de la MAPbI_3 se pueden trasladar a la gran mayoría de las POIs empleadas con fines fotovoltaicos.

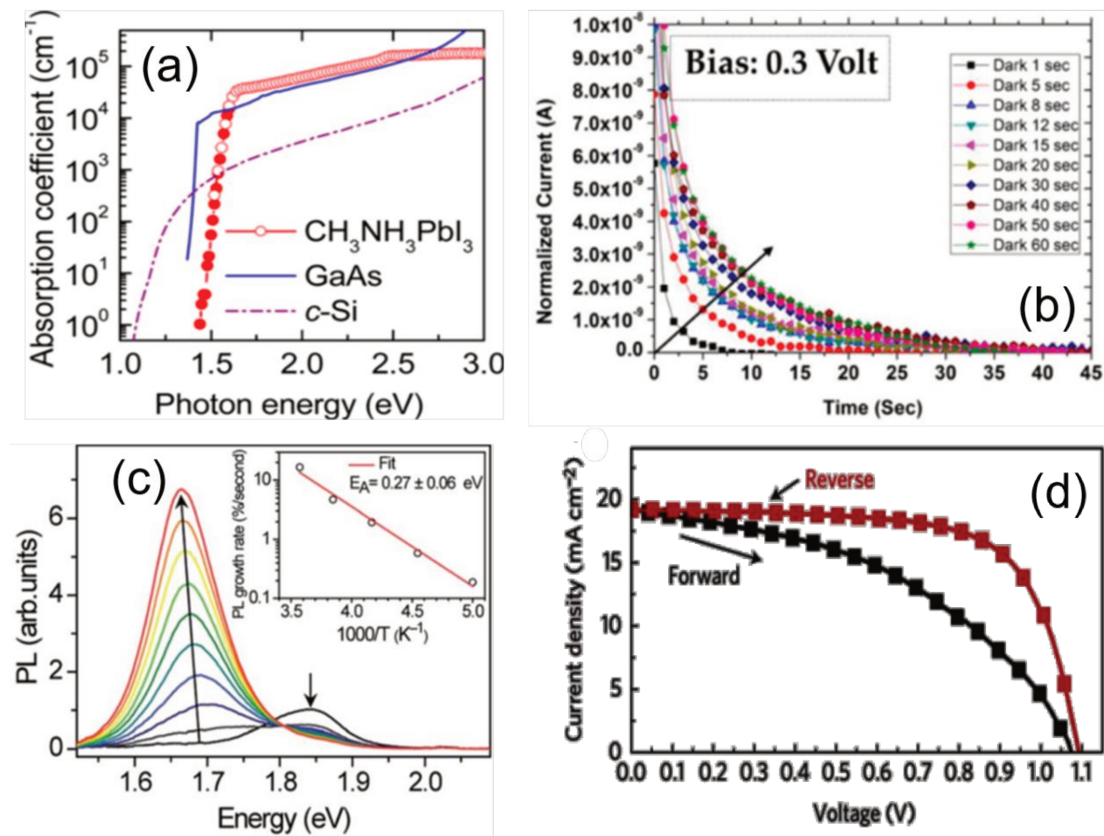


Figura 1.4.2. Alguno de los resultados más citados que demuestran las propiedades singulares de las POI: a) Comparación entre los coeficientes de absorción de diferentes semiconductores respecto a la perovskita [21]. b) Corriente de decaimiento en función del tiempo para ciclos de iluminación y oscuridad variable; se observan los largos tiempos transitorios [22]. c) Medidas de fotoluminiscencia (PL) en función del tiempo sobre una perovskita de haluro mixto, que demuestra un cambio estructural inducido por luz (reversible) [23]. d) Curva de histéresis típica de una celda solar tipo n-i-p cuando es medida desde tensiones negativas hacia positivas y viceversa [24].

La MAPbI_3 posee una banda prohibida de $\sim 1.6 \text{ eV}$, con su borde de absorción a los 780 nm aproximadamente, demostrando un coeficiente de absorción muy alto en relación con otros semiconductores convencionales (como el c-Si, que tiene una energía de banda prohibida de 1,12 eV). Adicionalmente, la MAPbI_3 mostró tener longitudes de difusión de portadores de carga y tiempos de vida medio muy grandes. Pero su caracterización excede la de un semiconductor convencional, debido a una serie de comportamientos singulares que demostraron tanto las películas como las celdas solares basadas en POI. En la figura 1.4.2 se muestran cuatro de los resultados, donde se resumen las propiedades de las POIs: (a) alto coeficiente de absorción [21], (b)

tiempos transitorios muy largos [22], (c) cambios estructurales inducidos por luz [23] y (d) histéresis en la curva de tensión-corriente que caracteriza una celda solar [24].

Uno de los fenómenos más estudiados y controversiales de las POI es la irreversibilidad o *histéresis* de la curva J-V en un dispositivo fotovoltaico de contactos asimétricos [24]. Esto llevó al descubrimiento de la conducción iónica que poseen las POI debido a la migración de especies químicas bajo la acción de un campo eléctrico (externo o interno). Además de causas intrínsecas de las POI, existen otras que provienen de la interacción de la película de perovskita con las capas que transportan carga en una celda solar, así como las transformaciones estructurales producidas por la luz y el campo eléctrico.

Existe una amplia bibliografía de estudios realizados sobre la histéresis de dispositivos completos de MAPbI₃ con contactos asimétricos, pero se encuentran muchos menos estudios de la perovskita aislada (depositada sobre algún sustrato aislante) y, según la revisión del estado del arte que realizamos, muy pocos trabajos sobre las propiedades eléctricas de la perovskita con contactos simétricos depositada sobre diferentes capas/sustratos. A su vez, aún se mantienen poco claro los mecanismos de transporte y recombinación en las perovskitas en relación a las densidades de defectos, niveles de trampas en medio de la banda prohibida y colas de defectos en los bordes de banda. Por este motivo, los Capítulos 5 y 6 de esta Tesis, están dirigidos a este material. En el Capítulo 5, se propone realizar un estudio de la película MAPbI₃ depositada sobre diferentes sustratos, y se realiza un diseño experimental, complementado con un modelo, que permite comprender los principales mecanismos de transporte y recombinación que gobiernan la fotoconductividad con relación a los diferentes sustratos.

1.4.3 Celdas solares basadas en MAPbI₃

La operación de las celdas solares basadas en perovskitas (CSP), al igual que las celdas de silicio amorfo, presentan mecanismos similares. La absorción de fotones por la capa de perovskita genera excitones, que se disocian dentro de la capa activa o en la interfaz de heterojuntura. En consecuencia, los electrones y huecos fotogenerados se transportan a través de una capa transportadora de huecos (*hole transport layer*, HTL) o una capa transportadora de electrones (*electron transport layer*, ETL). Dependiendo del orden en que la luz atraviese las distintas capas, los dispositivos se clasifican en dos tipos de estructuras: regular (*n-i-p*) e invertida (*p-i-n*). Sobre la base de la estructura, se puede clasificar como celdas mesoscópicas o planas. Como se muestra

en la figura 1.4.1, el papel de las capas ETL/HTL es actuar como vías de extracción selectiva de los portadores. Los electrodos de Au, Al o Ag son los materiales más comunes utilizados para el contacto, y el otro de ellos un óxido transparente y conductor, por el cual ingresa la luz incidente dentro del dispositivo.

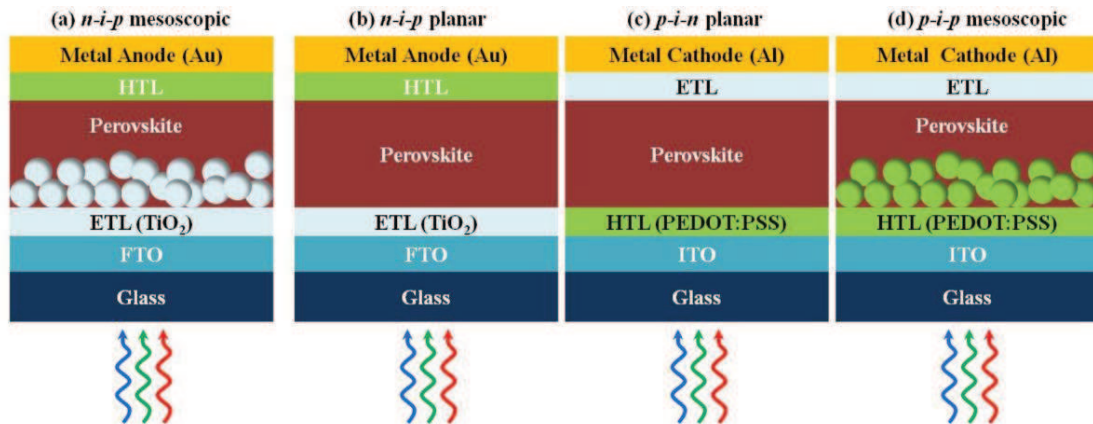


Figura 1.4.3. Arquitectura de celdas solares de perovskita en diferentes configuraciones (a) *n-i-p* mesoscópica, (b) *n-i-p* plana, (c) *p-i-n* plana y (d) *p-i-n* mesoscópica [19].

La escalada de récords en eficiencias que provocaron las CSP no tuvieron otro precedente igual en el área de la energía fotovoltaica. En la actualidad, los valores de eficiencia certificados se encuentran casi al mismo nivel que las celdas solares de silicio. Sin embargo, aún es necesario avanzar en la comprensión de los fenómenos de degradación de las CSP, así como también en el desarrollo de las estrategias para sortear este obstáculo. Por otro lado, las CSP con mayores eficiencias alcanzadas son las basadas en plomo [25]. Existe una línea de investigación amplia basada en CSP “*lead free*” (libres de plomo) para evitar propiciar tecnologías potencialmente dañinas al medio ambiente [19]. Sin embargo, otros trabajos demostraron que existe el conocimiento y la infraestructura para que la toxicidad del plomo no tenga efectos dañinos significativos [26]. Esto implica el seguimiento de protocolos estrictos en tres áreas: manufactura, tiempo de operación y, deposición y reciclado del dispositivo.

A pesar de la versatilidad de este material, y de sus propiedades destacadas para ser empleado en dispositivos fotovoltaicos, queda un aspecto central a resolver: *su inestabilidad*. El principal motivo por el cual las POI aún no compiten con las tecnologías convencionales basadas en silicio es debido a la susceptibilidad a la degradación que poseen. Los factores de degradación provienen de la humedad, la luz intensa, la luz ultravioleta y los campos eléctricos. Los avances en horas de operación de un

dispositivo desde su aparición han sido enormes: de tener celdas solares operativas durante nada más que 5 horas, a celdas solares operativas durante meses. Sin embargo, aún es necesario avanzar en la comprensión de los mecanismos de degradación.

Sobre estos aspectos, en el Capítulo 6 de esta Tesis se presenta un estudio comparativo entre dispositivos de diferentes arquitecturas, regular e invertida. En particular, de las diferentes arquitecturas mostradas en la figura 1.4.3, son de nuestro interés las celdas planas del tipo (b) y (c). La principal técnica utilizada para realizar este estudio fue la de eficiencia cuántica externa.

1.5 Organización de la Tesis.

Esta Tesis se enmarca dentro de un proyecto llevado adelante por el Grupo de Investigación en Semiconductores con Aplicaciones Fotovoltaicas (GISAF) del Instituto de Física del Litoral (IFIS-Litoral), cuyo objetivo general es el desarrollo y estudio de materiales y dispositivos con propiedades ópticas, electrónicas y estructurales específicas para el aprovechamiento de los mismos en las nuevas generaciones de celdas y paneles solares. Se exploran distintos conceptos que, en caso de ser exitosos, podrían llevar a un salto en la eficiencia de las celdas solares que se utilizan en la actualidad. Dentro de este contexto, propusimos los siguientes objetivos específicos:

1. Estandarización y optimización de los parámetros de deposición de las películas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H).
2. Fabricación y caracterización de las propiedades optoelectrónicas de películas delgadas de a-Si:H, y de celdas solares basadas en este material.
3. Comparación entre distintos métodos de deposición de películas de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas. Estudios de estabilidad de celdas solares basadas en este material.
4. Caracterización de distintos tipos de celdas solares mediante las técnicas de medición de curva corriente tensión (I-V) y Eficiencia Cuántica Externa (EQE), en sus variantes clásica (en cortocircuito) o con una tensión externa aplicada.

La presente Tesis está organizada de la siguiente manera. En este Capítulo 1 se abordan conceptos y definiciones sobre algunos semiconductores y los dispositivos solares construidos a partir de estos mismos. En el Capítulo 2 se desarrollan y detallan las técnicas experimentales que serán empleadas en los siguientes capítulos de resultados. En el Capítulo 3 se realiza un estudio de caracterización optoelectrónica

sobre películas delgadas de a-Si: H, tanto intrínsecas como dopadas. En el Capítulo 4 se realiza la fabricación y caracterización experimental, y simulación mediante el código de D-AMPS-1D, de dispositivos solares tipo PIN de silicio amorfo hidrogenado. En los próximos dos Capítulos (5 y 6) se estudia el material de perovskita, como película aislada, con el objetivo de comprender los mecanismos de transporte, y como dispositivo solar. En el Capítulo 5 se estudia el comportamiento fotoconductor, ante cambios en el nivel de iluminación, de la película de perovskita MAPbI₃ depositada sobre diferentes sustratos. Se propone un modelo físico que permite comprender los mecanismos de recombinación y transporte que tienen lugar dentro del material cuando se encuentra bajo iluminación. En el Capítulo 6 se estudia la estabilidad de diferentes arquitecturas (PIN y NIP) de celdas solares de perovskita, mediante las técnicas experimentales de J-V y principalmente EQE. Finalmente, en el Capítulo 7 se presentan las conclusiones más importantes de esta Tesis Doctoral, y algunas perspectivas que permitan continuar con esta línea de investigación.

1.6 Referencias Bibliográficas

- [1] M. B. Hayat, D. Ali, K. C. Monyake, L. Alagha, and N. Ahmed, "Solar energy—A look into power generation, challenges, and a solar-powered future," *Int J Energy Res.*, vol. 43, no. 3, pp. 1-19, 2018, doi: 10.1002/er.4252.
- [2] A. Goetzberger, C. Hebling, H-W. Schock, "Photovoltaic materials, history, status and outlook," *Materials Science and Engineering R*, vol 40, pp. 1–43, 2003.
- [3] J. J. Loferski, "The First Forty Years: A Brief History of the Modern Photovoltaic Age," *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, vol 1, pp. 67-78, 1993.
- [4] M. V. Dambhare, B. Butey, and S. V. Moharil, "Solar photovoltaic technology: A review of different types of solar cells and its future trends," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1913, no. 1, 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1913/1/012053.
- [5] Solar Power Europe, *Global Market Outlook For Solar Power 2021 – 2025*. 2021. [Online]. Available: <http://www.solarpowereurope.org/wp-content/uploads/2019/05/SolarPower-Europe-Global-Market-Outlook-2019-2023.pdf> (Acceso 28/06/2022)
- [6] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells," *J Am Chem Soc*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [7] NREL (2022) Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (Acceso 28/06/2022)

Capítulo 1

- [8] H. Kang, "Crystalline Silicon vs. Amorphous Silicon: The Significance of Structural Differences in Photovoltaic Applications," *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, vol. 726, no. 1, pp.1-5, 2021, doi: 10.1088/1755-1315/726/1/012001.
- [9] R. A. Street, "Hydrogenated amorphous silicon," Cambridge solid state science series, Cambridge University Press, United Kingdom, 1991, ISBN: 0521 371 562.
- [10] Y. Hamakawa and H. Okamoto, "Amorphous silicon solar cells," *Chapter 1, Advances in Solar Energy*, Ed. K. W. Böer, Plenum Press, New York, USA, 1989.
- [11] O. Gabriel, S. Kirner, M. Klick, B. Stannowski, and R. Schlatmann, "Plasma monitoring and PECVD process control in thin film silicon-based solar cell manufacturing," *EPJ Photovoltaics*, vol. 5, no. 55202, pp 1-9, 2014, doi: 10.1051/epjpv/2013028.
- [12] J. I. Pankove and D. E. Carlson, "Electrical and Optical Properties of Hydrogenated Amorphous Silicon," *Annual Review of Materials Science*, vol. 10, no. 1, pp. 43–63, 1980, doi: 10.1146/annurev.ms.10.080180.000355.
- [13] D. L. Wood and J. Tauc, "Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors," *Physical Review B*, vol. 5, no. 8, pp. 3144–3151, 1972.
- [14] N. F. Mott, "Conduction in Non-crystalline materials," *Philosophical Magazine*, pp. 835–852, 1969, doi: <http://dx.doi.org/10.1080/14786436908216338>.
- [15] R. A. Street, C. C. Tsai, J. Kakalios, and W. B. Jackson, "Hydrogen diffusion in amorphous silicon," *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties*, vol. 56, no. 3, pp. 305–320, 1987, doi: 10.1080/13642818708221319.
- [16] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and X. Hao, "Solar cell efficiency tables (version 59)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 30, pp. 3–12, 2022, doi: 10.1002/pip.3506.
- [17] P. Basumatary and P. Agarwal, "Photocurrent transient measurements in MAPbI₃ thin films," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, pp. 1–8, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03549-7.
- [18] A. Mahapatra, S. Kumar, P. Kumar, and B. Pradhan, "Recent progress in perovskite solar cells: challenges from efficiency to stability," *Materials Today Chemistry*, vol. 23, p. 100686, 2022, doi: 10.1016/j.mtchem.2021.100686.
- [19] W. Ke and M. G. Kanatzidis, "Prospects for low-toxicity lead-free perovskite solar cells," *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, pp. 1–4, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-08918-3.
- [20] M. Kato *et al.*, "Universal rules for visible-light absorption in hybrid perovskite materials," *Journal of Applied Physics*, vol. 121, no. 115501, pp1-14, 2017, doi: 10.1063/1.4978071.
- [21] S. de Wolf *et al.*, "Organometallic halide perovskites: Sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, no. 6, pp. 1035–1039, 2014, doi: 10.1021/jz500279b.

- [22] R. Gottesman *et al.*, “Extremely slow photoconductivity response of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskites suggesting structural changes under working conditions,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, no. 15, pp. 2662–2669, 2014, doi: 10.1021/jz501373f.
- [23] E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, and M. D. McGehee, “Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics,” *Chemical Science*, vol. 6, no. 1, pp. 1–5, 2013, doi: 10.1039/c4sc03141e.
- [24] N. K. Elumalai and A. Uddin, “Hysteresis in organic-inorganic hybrid perovskite solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 157, no. December, pp. 476–509, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.06.025.
- [25] T. Wu *et al.*, “The Main Progress of Perovskite Solar Cells in 2020–2021,” *Nano-Micro Letters*, vol. 13, no. 1, pp. 1–18, 2021, doi: 10.1007/s40820-021-00672-w.
- [26] L. Serrano-Lujan, N. Espinosa, T. T. Larsen-Olsen, J. Abad, A. Urbina, and F. C. Krebs, “Tin- and lead-based perovskite solar cells under scrutiny: An environmental perspective,” *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no. 20, pp. 1–5, 2015, doi: 10.1002/aenm.201501119.

2. MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo se abordan los diferentes métodos de fabricación de materiales semiconductores, y las técnicas experimentales a través de las cuales serán caracterizados los materiales. En la primera parte se detallan las técnicas para la deposición de las diferentes películas semiconductoras, que serán empleadas en la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos a ser estudiados en los siguientes capítulos. A continuación, se describen las técnicas experimentales empleadas para la caracterización de las propiedades ópticas y eléctricas de las películas semiconductoras que conformarán la celda solar. Por último, se describen las técnicas y las diferentes configuraciones experimentales usadas para caracterizar las propiedades optoelectrónicas de los dispositivos fotovoltaicos fabricados.

2.1 Preparación de muestras.

En las siguientes sub-secciones se describen las técnicas empleadas para la deposición de las películas semiconductoras y celdas solares, como así también de sus correspondientes contactos eléctricos.

2.1.1 Preparación de celdas de a-Si:H.

La Deposición Química desde Vapor (CVD por sus siglas en inglés, *Chemical Vapor Deposition*), es un proceso químico muy usado en la industria de semiconductores, para la fabricación de película delgadas. Existen numerosas variantes del proceso para la deposición de películas semiconductoras, las cuales se diferencian en el método a través del cual se inicia la reacción química [1,2].

La técnica experimental de *Deposición Química desde la Fase Vapor Asistida por Plasma* (PECVD por sus siglas en inglés), es el proceso usualmente empleado para la deposición del a-Si:H [2,3]. En esta técnica se utiliza una cámara de reacción o reactor al vacío, que permite el ingreso simultáneo de diferentes gases para la fabricación de películas intrínsecas o dopadas (*n* o *p*). El procedimiento consiste en introducir en el reactor un gas que contiene silicio, usualmente silano (SiH_4), que en algunos casos es diluido en hidrógeno (H_2). Por medio de un campo eléctrico establecido entre dos

Capítulo 2

electrodos paralelos ubicados dentro del reactor, usando un voltaje en el dominio de las radiofrecuencias (*rf*), se produce una descarga eléctrica. Esta descarga genera un plasma inducido, que da lugar a reacciones primarias que involucran la disociación y/o ionización de las moléculas de SiH_4 por medio de colisiones con electrones altamente energéticos, y a reacciones secundarias de moléculas con iones o radicales. Las reacciones en el plasma y sobre el sustrato caliente, resultan en la deposición de la película de silicio amorfo. Parte del hidrógeno presente en el plasma se incorpora a la película, y ayuda a reducir el número de estados de defecto mediante la formación de enlaces químicos, favoreciendo así las propiedades eléctricas y ópticas del *a-Si:H* [4]. En la figura 2.1.1 se muestra el esquema del reactor de plasma utilizado. En el mismo, se puede apreciar que el diseño del mismo admite la entrada de diferentes gases de manera simultánea. Esto es utilizado, por ejemplo, para depositar películas dopadas (*p* o *n*), para las cuales se utilizan gases como Trimetilboro (*TBM*) o Fosfina (PH_3), respectivamente.

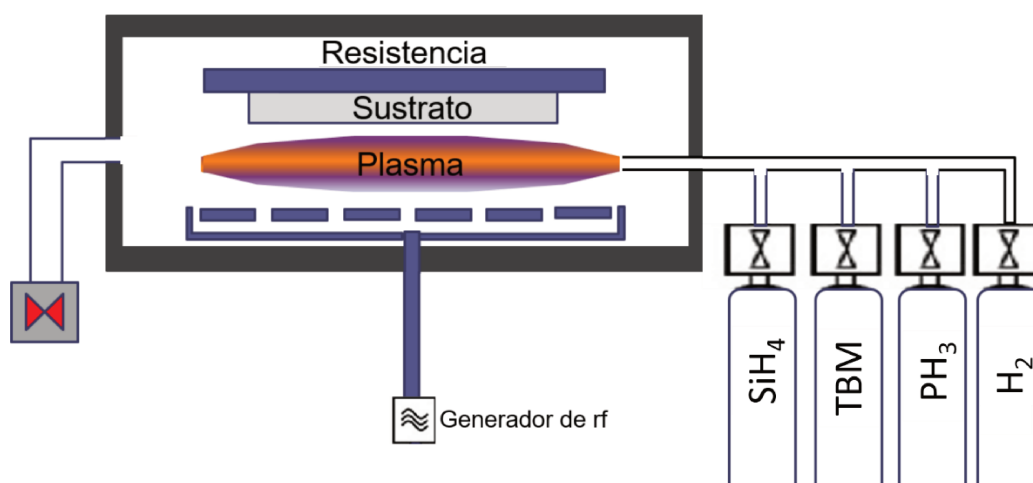


Figura 2.1.1 Esquema del Reactor PECVD, utilizado para realizar la deposición, de las películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado y celdas solares del mismo material.

El sustrato donde se depositan las películas semiconductoras amorfas es colocado en uno de los electrodos, conectado a tierra, donde se encuentra una resistencia eléctrica que permite aumentar la temperatura del sustrato. El otro electrodo es alimentado por la fuente alterna de radiofrecuencia para ionizar el gas. Durante este doctorado, las películas semiconductoras fueron depositadas entre 200 -300 °C. El flujo de los gases utilizado fue de 20 sccm, para la deposición de las diferentes películas. La presión en la cámara fue de 700 μBar y la radiofrecuencia de 13,6 MHz con una potencia de 2 W.

Las celdas solares de *a-Si:H*, se depositan por capas, usando como sustrato un *Oxido Conductor Transparente (TCO por sus siglas en inglés, Transparent Conductive Oxide)*, al que previo a ingresar al reactor se le realiza una limpieza en baños ultrasónicos con acetona y alcohol isopropílico. Las celdas solares pueden ser *PIN* o *NIP*, dependiendo del orden de deposición de las diferentes capas (nombrándose siempre en primer lugar la capa por la que ingresa la luz). Los dispositivos solares con arquitectura *PIN*, se conforman por la deposición primeramente de una capa *tipo-p* sobre el *TCO*, luego una capa intrínseca (*i*), en la cual se absorbe prácticamente toda la luz que incide sobre el dispositivo fotovoltaico, y por último una capa delgada *tipo-n*. Las celdas solares *NIP*, las cuales son de arquitectura invertida, precisamente cambian el orden de deposición, siendo la primer capa depositada *tipo-n*, otra vez se deposita una capa intrínseca (*i*), con el mismo propósito que en las celdas solares *PIN*, y por último una capa *tipo-p*.

2.1.2 Evaporación de contactos.

A fin de lograr la conformación final de las películas semiconductoras y las celdas solares, se depositaron los contactos eléctricos mediante el método evaporación al vacío. Para las películas de silicio amorfo intrínsecas y dopadas *tipo-n* se depositaron contactos de plata; en las muestras *tipo-p* los contactos depositados fueron de aluminio por la capacidad que tiene de formar contactos óhmicos con este tipo de semiconductor. En el caso de las celdas solares fabricadas (*PIN*), se depositaron sobre la última capa contactos de plata de forma circular, mediante el uso de máscaras metálicas, las cuales dejan expuesta solamente el área que se desea depositar el material evaporado.

El método de evaporación al vacío se lleva a cabo en una cámara de vacío a una presión de 1×10^{-6} Torr. Los metales son calentados a altas temperaturas, pasando de la fase sólida a la fase líquida y luego a vapor. Para lograr la evaporación de los metales se usa un filamento de tungsteno o una navecilla de tungsteno o molibdeno, a través de la cual se hace circular una corriente eléctrica hasta lograr la fusión del metal. Para los casos donde se evaporan oro o plata, se usa la navecilla de molibdeno, que no forma aleación con estos metales. Para el caso de aluminio se usó el filamento de tungsteno. Todos los metales usados se encuentran en forma de alambre; los espesores de los contactos dependen de la cantidad de metales usados. El rango de las corrientes para estas evaporaciones varía desde 40 hasta 260 A, dependiendo del tipo de metal evaporado. Las moléculas evaporadas se desplazan en línea recta, y se depositan sobre la muestra, situada aproximadamente a unos 12 cm. Las muestras semiconductoras se cubren con máscaras de diferentes geometrías, dejando descubierta el área donde se

desea depositar el contacto. Para la realización de la evaporación se empleó un sistema Veeco V-300, evacuado por una bomba difusora con trampa de aire líquido y con una bomba mecánica de respaldo.

2.2 Técnicas de caracterización ópticas y eléctricas

En las siguientes subsecciones se describen las técnicas con las cuales son caracterizadas las películas delgadas de *a-Si:H*, las cuales serán utilizadas para la fabricación de celdas solares.

2.2.1 Medición de propiedades ópticas.

Mediante ciertas técnicas ópticas es posible caracterizar las películas delgadas que luego formaran parte de las celdas solares de *a-Si:H*. Las propiedades ópticas de las películas delgadas de silicio amorfo se encuentran estrechamente relacionadas con el coeficiente de absorción (α). Existen varias técnicas a partir de las cuales se puede conocer el coeficiente de absorción, espesor (d), energía de la banda prohibida (E_g) e índice de refracción (n). Las técnicas más comunes son elipsometría y transmitancia espectral; estas son técnicas no invasivas, rápidas y de preparación simple de la película delgada a estudiar. En particular, a lo largo de esta Tesis Doctoral se usó la transmitancia espectral, utilizando el método desarrollado por R. Swanepoel [5]. Este método consiste en medir el espectro de transmitancia en el rango visible, para la muestra que se desea estudiar, depositada sobre un sustrato transparente. A partir del patrón de interferencia formado en la muestra por las múltiples reflexiones se extraen los constantes ópticas, asociadas a la muestra medida. En la figura 2.2.1 se muestra un espectro de transmitancia de una película delgada de *a-Si:H*.

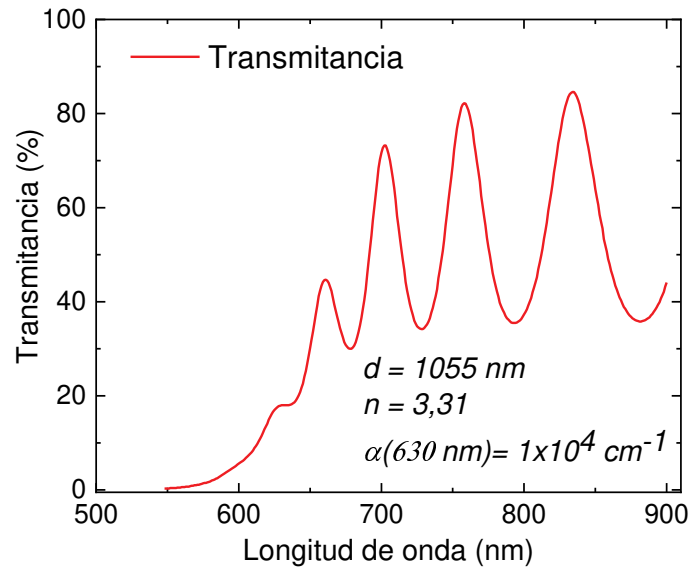


Figura 2.2.1. Espectro experimental de transmitancia medido sobre una película delgada de *a-Si:H* y las constantes ópticas determinadas utilizando el método desarrollado por R. Swanepoel [5]

En la figura 2.2.1, se muestra un espectro típico para una película de silicio amorfo hidrogenado. La separación entre picos permite tener información sobre el espesor de la película estudiada. Cuanto más cercano se encuentren los picos, mayor espesor tendrá la muestra. Se observa cómo para longitudes de onda largas la absorción es menor y la amplitud de los picos aumenta. A medida que la longitud de onda disminuye, la absorción es mayor en la muestra y los picos disminuyen hasta desaparecer para los 550 nm, tendiendo a cero la transmitancia.

Para la adquisición de los espectros de transmitancia se usa un espectrofotómetro *UV/VIS Novaspec II Pharmacia LKB* en el rango de longitudes de onda *360-900 nm*. El procedimiento experimental implica primeramente la generación de una línea de base en el rango de interés en el cual se pretende obtener el espectro de transmitancia. Para la obtención del mismo se colocó en el espectrofotómetro una máscara oscura con una apertura en el centro a través del cual se hace incidir el haz proveniente del espectrofotómetro. Luego, esta misma máscara se utilizará para las muestras que se desean estudiar. Inmediatamente antes de adquirir el espectro, a cada película se le realiza una limpieza con ácido fluorhídrico (HF) en solución acuosa durante 1 minuto, para eliminar la capa de óxido que se pueda haber formado sobre la película debido a la exposición al medio ambiente.

Capítulo 2

El espectro de transmitancia presenta oscilaciones entre máximos y mínimos debido a las interferencias constructivas y destructivas (ver Figura 2.2.1), que se producen entre el haz incidente que atraviesa la película delgada sin reflejarse y el que sufre reflexiones dentro de la película en las interfaces vidrio/película y película/aire. Usando la posición de los picos y realizando una serie de aproximaciones sucesivas descritas en [5], se obtiene en primer lugar una estimación del espesor de la película. Luego, se obtiene una aproximación del índice de refracción, y se lo ajusta con la función teórica que describe su dependencia con la longitud de onda. Finalmente, se obtiene una estimación del coeficiente de absorción. La energía de la banda prohibida se determina a partir del α obtenido, haciendo uso del método de Wood y Tauc [6], según la ecuación:

$$\alpha * \hbar\omega = C * (\hbar\omega - E_g)^2, \quad (2.1)$$

donde $\hbar\omega$ es la energía del fotón, E_g es la energía del gap óptico y C es una constante de proporcionalidad. La expresión se puede describir de una manera más práctica como:

$$(\alpha * \hbar\omega)^{1/2} = C^{1/2} * (\hbar\omega - E_g) . \quad (2.2)$$

Cuando se dibuja la expresión 2.2, es lo que se conoce como Gráfico de Tauc. La gráfica de $(\alpha * \hbar\omega)^{1/2}$ en función de $\hbar\omega$ presenta una zona lineal, como se muestra en la figura 2.2.2. En la intercepción del ajuste lineal con el eje coordenado de la energía se encuentra E_g de la muestra estudiada.

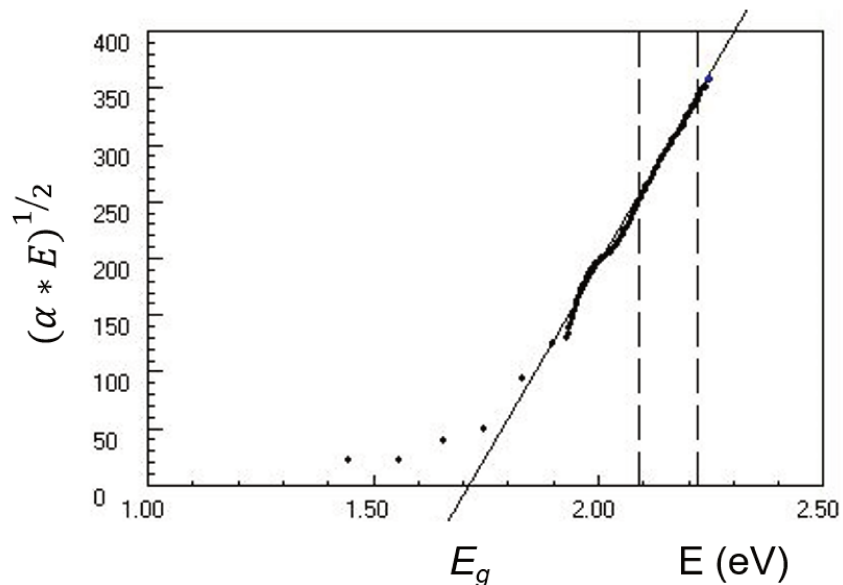


Figura 2.2.2. Representación del Gráfico de Tauc a partir del cual se determina la energía de la banda prohibida para una película delgada de a-Si:H.

Los métodos de R. Swanepoel [5] y Wood y Tauc [6] han sido automatizados mediante el desarrollo de un programa computacional. Este programa contiene las expresiones matemáticas que permiten obtener las constantes ópticas de las películas delgadas, a partir de los valores de longitud de onda y del índice de refracción de la película en los máximos y mínimos del espectro de transmitancia.

2.2.2 Efecto Hall.

El uso del Efecto Hall es un método muy conveniente para determinar el tipo de portadores mayoritarios de una película semiconductor (electrones para películas tipo-n o huecos para tipo-p) y la concentración de estos portadores. Cuando esta técnica se combina con la medición de la resistencia superficial (R_S), siguiendo por ejemplo el procedimiento propuesto en [7], se obtiene la movilidad Hall de los portadores mayoritarios de la muestra semiconductor.

Una de las técnicas más usadas para determinar la R_S es el formalismo de Van der Pauw por su simplicidad y fácil implementación [8],[9], que se describe a continuación de forma breve. Para aplicar esta técnica, primeramente, se debe tener en cuenta la preparación de la muestra, como se indica en la figura 2.2.3.



Figura 2.2.3. Esquema de una muestra para medición de resistencia y efecto Hall usando el método de van der Pauw. Se aprecian los contactos metálicos (plata), en los cuatro vértices de la muestra.

Para la medición de la resistencia superficial la muestra se corta en forma cuadrada, depositando en sus esquinas pequeños contactos óhmicos de plata (figura 2.2.3). Con el fin de obtener la R_S , antes se determinan las resistencias R_A , R_B . Estas resistencias se determinan a partir de aplicar una tensión en dos de sus contactos adyacentes y en los otros dos se mide la corriente resultante. En la figura 2.2.4, se

Capítulo 2

observa una representación esquemática de la conexión para la determinación de las resistencias (R_A y R_B).

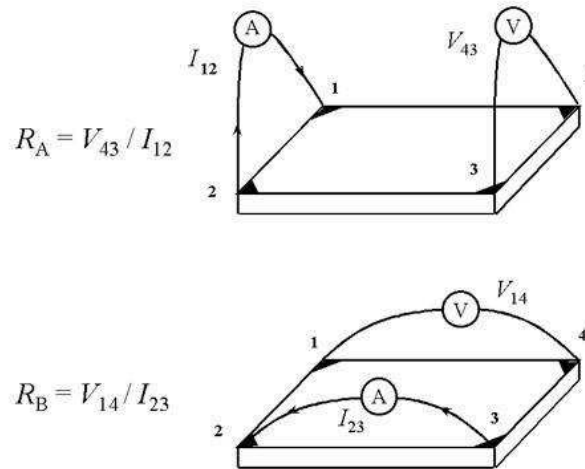
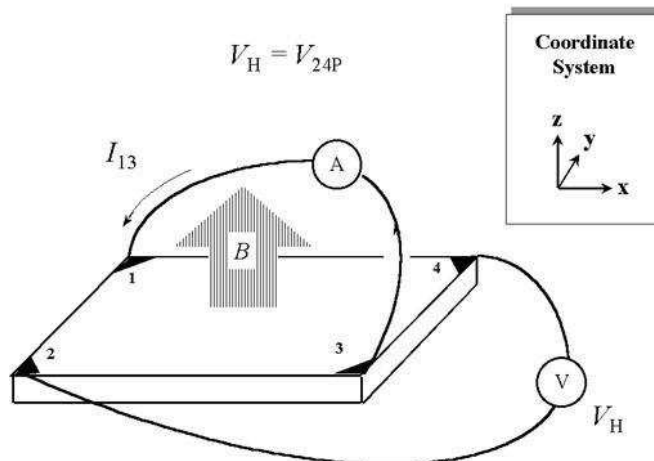


Figura 2.2.4. Esquema de la muestra conectada para determinar R_A , R_B [8].

De esta manera, como se esquematiza en la figura 2.2.4, y realizando ocho mediciones, cuatro para cada configuración mostrada, y siguiendo el procedimiento NIST [8], se determinan R_A y R_B . Finalmente, se encuentra la resistencia superficial de la muestra a través de la solución computacional de la ecuación de Van der Pauw:

$$\exp\left(-\frac{\pi R_A}{R_S}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_B}{R_S}\right) = 1. \quad (2.3)$$

Una vez que se obtiene la R_S , se realizan las mediciones de Efecto Hall. Haciendo circular una corriente de manera constante entre los contactos diagonales, en un sentido y luego en sentido contrario, y midiendo el voltaje entre los otros dos contactos, como se muestra en la figura 2.2.5, se obtiene el voltaje Hall.



Capítulo 2

Figura 2.2.5. Esquema de las conexiones sobre la muestra para la medición del Efecto Hall [8].

Sobre la muestra se le aplica un campo magnético perpendicular saliente, como se observa en la Figura 2.2.5, y se registra la diferencia de potencial medida. Luego se invierte el sentido del campo magnético aplicado, registrando nuevamente el voltaje. Este último voltaje medido se resta al anterior, así esta diferencia será un V_A . Este mismo procedimiento se repite para otro par de contactos diagonales y la corriente aplicada en ambos sentidos, obteniendo el resto de los voltajes: V_B , V_C y V_D . El signo resultante de la suma de los cuatros voltajes obtenidos, determinará si la muestra semiconductor es *tipo-n* o *tipo-p*. Para el caso donde el valor final de voltaje es negativo, el semiconductor es *tipo-n*, y para el caso donde es positivo, el semiconductor es *tipo-p*. A partir de los valores de voltajes obtenidos se puede determinar la concentración superficial de carga ($n_S(\text{cm}^{-2})$), de la expresión:

$$n_S = \frac{8 \cdot 10^{-8} I B}{q |V_A + V_B + V_C + V_D|}, \quad (2.4)$$

donde I es la corriente a través de la muestra en Amperes (A), B es el campo magnético en Gauss (G), y q es el valor absoluto de la carga del electrón. Conociendo el espesor (d) de la muestra, se puede determinar la concentración volumétrica (cm^{-3}) de los portadores libres de la forma:

$$n = \frac{n_S}{d} \quad (2.5)$$

Finalmente, haciendo uso de los parámetros calculados, se puede determinar la movilidad Hall (μ_{Hall}) de los portadores libres como:

$$\mu_{Hall} = \frac{1}{q n_S R_S} \quad (2.6)$$

Durante el transcurso de este doctorado, para realizar las mediciones de Efecto Hall, se usó una fuente de corriente Keithley 6220. La medición de los voltajes se realizó mediante un electrómetro Keithley 617, conectado mediante bus IEEE 488 a una PC. Se usó una matriz 4 x 4 con interruptores, seleccionando manualmente a qué contacto se conecta cada terminal de ambos instrumentos. El campo magnético aplicado fue generado por un sistema de electroimán-fuente Newport Instruments.

2.2.3 Conductividad en función de la temperatura.

Mediante la medición de la conductividad en materiales semiconductores se tiene información de la calidad eléctrica de la muestra semiconductor. La conductividad eléctrica (σ) guarda una relación directa con las concentraciones de portadores libres (electrones, n , o huecos, p) y sus movilidades de estados extendidos, μ_n y μ_p , según

$$\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p).$$

Cuando los portadores de carga se encuentran bajo la acción de un campo eléctrico (ξ), circula una densidad de corriente (j) dada por

$$j = \sigma \xi.$$

En el caso del a-Si:H no dopado intencionalmente, que resulta naturalmente tipo-n, se tiene que $\mu_n n \gg \mu_p p$, por lo que la conductividad resulta

$$\sigma = q \mu_n n.$$

En equilibrio a oscuras, la concentración de portadores se relaciona con la posición del nivel de Fermi (E_F) a través de

$$n = N_C e^{-\frac{(E_C - E_F)}{k_B T}},$$

donde N_C es la densidad de estados efectiva en el borde de banda de conducción, E_C es la energía del borde de banda de conducción, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Como los portadores son excitados térmicamente desde el nivel de Fermi hacia el fondo de la banda de conducción, una medición de conductividad a oscuras en función de la temperatura da cuenta de la energía de activación ($E_A = E_C - E_F$) del material, permitiendo inferir la posición del nivel de Fermi tanto para semiconductores intrínsecos como dopados.

Cuando se realizan mediciones de conductividad a oscuras en función de la temperatura, se debe tener un buen control sobre la temperatura. Para evitar la condensación de humedad a bajas temperaturas, y la oxidación del material a altas temperaturas, las mediciones en esta Tesis se realizan en un crióstato evacuado al vacío. Para realizar un adecuado control de la temperatura sobre la película semiconductor, se utiliza una resistencia de platino (Pt100) adherida a la muestra por pintura de plata conductora, como se muestra la en la figura 2.2.6.



Figura 2.2.6. Vista frontal de la película semiconductor depositada sobre vidrio, con los contactos paralelos y el termómetro de resistencia de platino.

La distancia (l) entre los contactos coplanares es de 1 mm y el ancho (w) es de 7 mm, representados en plateado en la figura anterior. La película semiconductor se ubica sobre un portamuestras de cobre esquematizado en la figura 2.2.7, el cual luego se coloca dentro del crióstato.

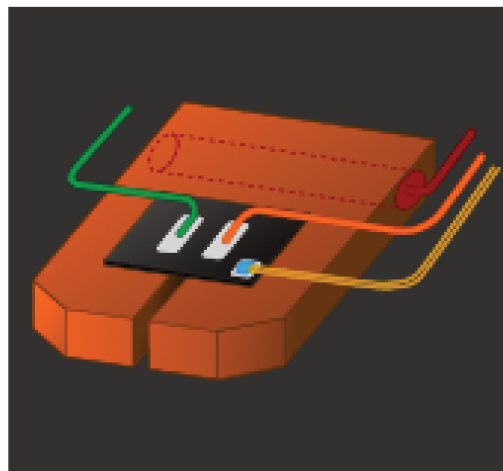


Figura 2.2.7. Esquema del portamuestras, sobre el que se coloca la muestra. En color rojo se representa la resistencia calefactora, a través de la cual se calienta la película semiconductor [10]

Una vez que el portamuestras es colocado dentro del crióstato, este se evacúa a una presión base de 10^{-6} Torr. Para lograr esta presión, el crióstato se encuentra conectado a una bomba turbo-molecular *Boc Edwards* modelo *EXT70* en conjunto con una bomba mecánica *Pfeiffer Duo 2.5*. Las presiones en el interior del crióstato son medidas mediante un manómetro de cátodo frío *Varian EYESIS MINI-ING* para alto vacío, y para niveles de vacío intermedios se usó un manómetro Pirani *Cindelvac*.

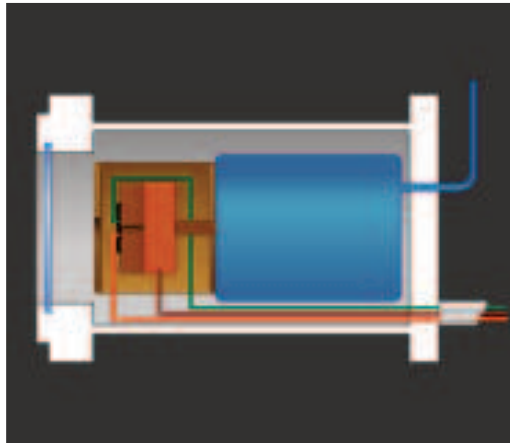


Figura 2.2.8. Esquema del interior del criostato [10].

Dentro del criostato, el portamuestras se encuentra rodeado por un cilindro de cobre para lograr mayor uniformidad en la temperatura. El color celeste en la figura 2.2.8 representa un reservorio que puede llenarse con aire o nitrógeno líquido, el cual se encuentra en contacto con el portamuestras a través de una varilla de cobre. La parte frontal del criostato se encuentra sellada por un vidrio transparente, para el caso en que se desee realizar mediciones de fotoconductividad. En las mediciones de conductividad a oscuras en función de la temperatura, el vidrio es cubierto impidiendo el ingreso de luz. La cámara de vacío donde se encuentra la muestra cuenta con tres pasantes para conexiones eléctricas, con funciones diferentes. Una de ellas es empleada para conectar un controlador de temperatura NOVUS 1200, que mide la temperatura a través de la resistencia Pt100 conectada a la muestra y regula la potencia entregada al calefactor. Por otra de las entradas a la cámara de vacío ingresan los cables de conexión que provienen de la fuente de voltaje. Finalmente, la última entrada se emplea para medir la intensidad de corriente que circula por la muestra, con un electrómetro Keithley 614. Los instrumentos de medición se encuentran conectados (conexión bus IEEE) y controlados desde una PC, donde se adquieren y almacenan los datos de intensidad de corriente en función de la temperatura.

La muestra es sometida a una rampa de calentamiento desde 25 hasta 180 °C; en este valor máximo de temperatura es recocida durante dos horas. Luego se hace disminuir la temperatura desde 180 °C hasta 25 °C a una velocidad de 2 °C/min. La tensión aplicada sobre el semiconductor intrínseco es de 100 V. En los casos donde se estudian películas dopadas (p o n) la tensión aplicada es menor, entre 5 y 10 V, para evitar la saturación del electrómetro de medición. A partir de las características de la

Capítulo 2

película semiconductor y con los datos registrados, se puede determinar la conductividad (σ) a partir de la expresión [11].

$$\sigma = \frac{l \cdot I}{d \cdot w \cdot V}, \quad (2.7)$$

donde d es el espesor de la muestra, l es la separación entre los contactos, w es el ancho de los contactos, I es la intensidad de corriente medida y V es la tensión aplicada durante la medición. Teniendo la conductividad en función de la temperatura, siguiendo una relación tipo Arrhenius para procesos activados térmicamente, resulta

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (2.8)$$

donde σ_0 es la conductividad cuando $T \rightarrow \infty$. A partir de la ecuación (2.8) se puede determinar la energía de activación E_A . Graficando el $\ln(\sigma)$ en función de $1/Tk_B$ se obtiene un gráfico lineal, y realizando un ajuste lineal en el rango de interés, se obtiene E_A de la pendiente, como se muestra en la figura 2.2.9.

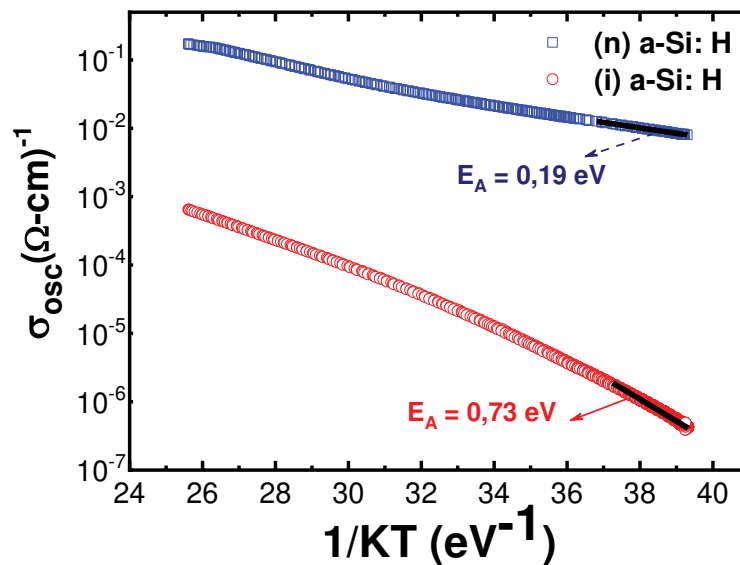


Figura 2.2.9. Determinación de la energía de activación a partir de las curvas experimentales del logaritmo natural de la conductividad en función del inverso de la temperatura, para las muestras de (n) a-Si: H y (i) a-Si: H.

Las energías de activación para las diferentes películas semiconductoras analizadas a lo largo de esta Tesis se determinan dentro del rango de temperatura ambiente. La E_A brinda información respecto del nivel de Fermi en la película semiconductor que se quiera estudiar.

2.3 Caracterización de celdas solares.

En esta sección se describen las técnicas de caracterización a través de las cuales se determinan los parámetros esenciales de una celda solar. Esto permite obtener información sobre la calidad de la celda fotovoltaica, y a su vez información de las diferentes regiones que la conforman.

2.3.1 Medición de la curva I-V.

La caracterización de las celdas solares mediante el uso de la curva corriente en función del voltaje ($I-V$), permite determinar los parámetros como: Corriente de cortocircuito (I_{sc}), Voltaje de circuito abierto (V_{oc}), Factor de llenado (FF del inglés *Fill Factor*), y por último la Eficiencia de conversión de energía eléctrica de celda solar (η). Estos parámetros en su conjunto nos permiten conocer el rendimiento del dispositivo fotovoltaico bajo estudio. En la figura 2.3.1, se muestra la configuración experimental a partir de la cual se realiza la medición de la curva I-V.

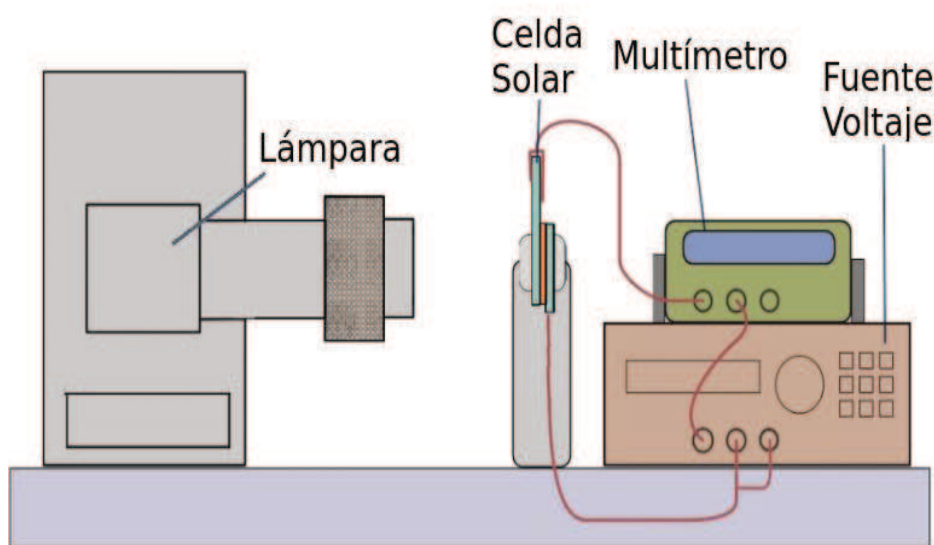


Figura 2.3.1. Esquema de la configuración experimental para la medición de la curva I-V, de un dispositivo solar.

En la figura 2.3.1, se observa el esquema a través del cual se realiza la medición de las curvas I-V. El sistema está compuesto por una lámpara de tungsteno-halógeno (su espectro se muestra en la figura 2.3.2), una fuente de voltaje variable, un amperímetro y la celda solar a estudiar. La medición de la curva $I-V$ se puede realizar a oscuras o bajo iluminación. Para realizar mediciones a oscuras, se cubre la celda solar de manera tal que no incida ninguna luz sobre ella, y se realiza un barrido, de tensión midiendo la

Capítulo 2

corriente que circula por el dispositivo solar. Para el caso donde se realiza la medición de la fotocorriente, la celda se encuentra bajo la acción de una luz incidente. Los valores de corriente generada en el dispositivo fotovoltaico son leídos en el amperímetro (ver figura 2.3.1) para cada voltaje aplicado.

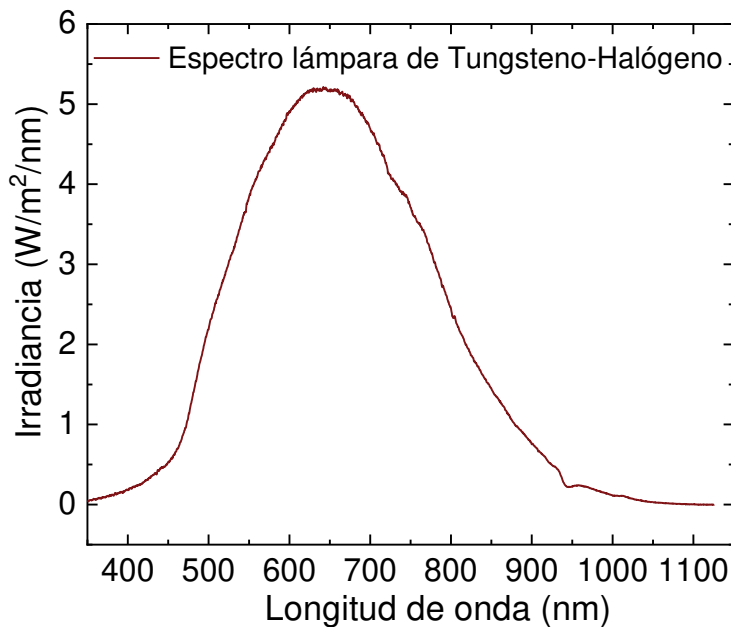


Figura 2.3.2. Espectro medido para la lámpara tungsteno-halógeno, usada para realizar mediciones de curvas I - V .

La configuración experimental mostrada en la figura 2.3.1 permite construir la curva Corriente/Tensión de la celda solar. Si los valores de corriente obtenidos para cada voltaje aplicado son divididos por el área de la celda solar estudiada, se obtiene la densidad de corriente ($J = I/A$), y de esta manera la curva J - V . Para la construcción de la curva J - V bajo iluminación, se hace incidir desde la lámpara de tungsteno-halógeno una irradiancia de 100 mW/cm^2 (equivalente a un sol), sobre el dispositivo solar, que al mismo tiempo se encuentra conectado a la fuente de voltaje variable. Se realiza un barrido con un paso de $0,05 \text{ V}$ en el intervalo de voltajes que se desea estudiar. Los valores de la fotocorriente generada en la celda bajo iluminación para cada voltaje aplicado en las diferentes polaridades (directa o inversa) son medidos por el amperímetro. El registro de los valores de corriente para cada tensión se adquieren mediante una PC, que se encuentra conectada al amperímetro y a la fuente de voltaje. A continuación, en la figura 2.3.3, se muestra una típica curva J - V de una celda solar.

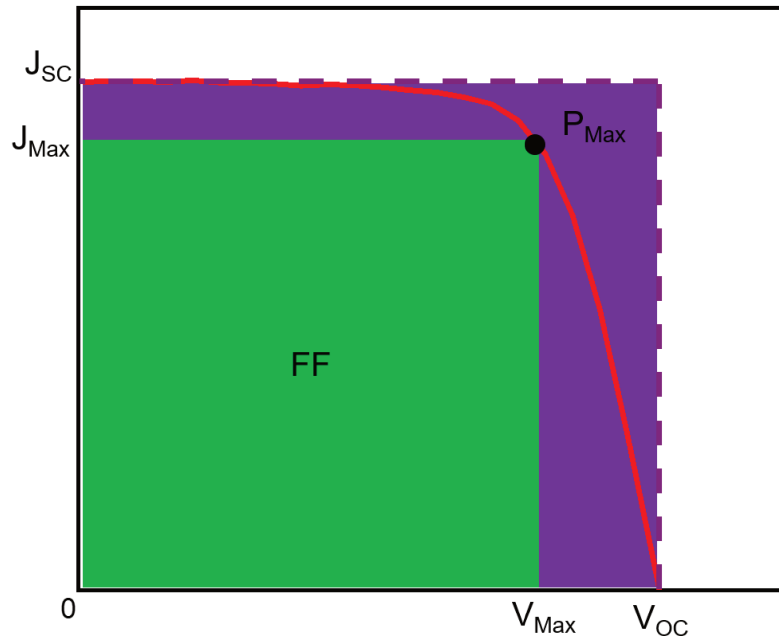


Figura 2.3.3. Representación esquemática de la curva típica J-V, de una celda solar, a partir de la cual se obtiene los parámetros característicos del dispositivo.

En la figura 2.3.3 se pueden observar los parámetros mencionados anteriormente, ubicados de manera geométrica. La J_{sc} es la densidad de corriente que circula por la celda solar, cuando se encuentra bajo iluminación en condiciones de cortocircuito, ($V = 0$). El V_{oc} es el valor de tensión medido en la celda solar bajo condiciones de circuito abierto, es decir, cuando la corriente del dispositivo solar es cero, como se observa en la figura 2.3.3. El parámetro P_{Max} , es la densidad de potencia máxima producida por el dispositivo, cuando se encuentra bajo iluminación, producto de la densidad de corriente máxima (J_{Max}) generada en el dispositivo en el punto de máxima tensión (V_{Max}), de esta manera la densidad de potencia máxima queda definida por: $P_{Max} = V_{Max} * J_{Max}$. Este último parámetro, P_{Max} , representa la mayor área del rectángulo que se puede ocupar bajo la curva J-V. Esta área, representada en verde en la figura 2.3.3, permite definir el factor de llenado, FF . Este es uno de los parámetros de mayor importancia de una celda solar, y brinda información de cuán rectangular es la curva J-V. El factor de llenado se define como:

$$FF = \frac{V_{Max} * J_{Max}}{V_{OC} * J_{SC}} \quad (2.9)$$

El parámetro FF (comúnmente expresado en porcentaje), toma valores entre 0 y 1, siendo 1 el valor ideal. A medida que la curva J-V es más rectangular, el V_{max} se encontrará más cerca del V_{oc} y J_{Max} también a su vez estará más próximo a J_{sc} . El FF es

el cociente entre el rectángulo de color verde y el de color púrpura, que es la representación de una celda ideal ($FF = 1$). Cuando se tienen varios dispositivos fotovoltaicos con igual V_{oc} y J_{sc} , el factor de llenado determina cuál dispositivo es de mejor calidad. Aunque el FF es un parámetro de gran relevancia, no es suficiente para determinar de forma concluyente cuán buena puede ser una celda solar. La eficiencia (η) es el parámetro de mayor importancia que se puede determinar de la curva J-V de cualquier celda solar, el cual se define como:

$$\eta = \frac{P_{Max}}{P_{in}} = \frac{FF * V_{OC} * J_{SC}}{G}, \quad (2.10)$$

donde P_{in} es la densidad de potencia incidente de luz, y G es la irradiancia definida anteriormente (mW/cm^2). La eficiencia define en una sola cantidad el aprovechamiento de la irradiancia incidente sobre la celda solar y su capacidad de conversión fotovoltaica.

Se debe tener en cuenta que la eficiencia de una celda solar depende de la temperatura bajo la cual se obtenga la curva J-V. Las condiciones estándar se refieren a cuando se realiza la medición a temperatura ambiente de 25 °C, bajo una irradiancia de 100 mW/cm^2 , y con un espectro solar AM 1.5.

En este trabajo, los instrumentos utilizados en la configuración experimental fueron un multímetro Siglent SDM 3055 para la lectura de la corriente generada en la celda solar, y una fuente de tensión variable GW-Instek GPD-3303S.

2.3.2 Implementación experimental del método de medición de Eficiencia Cuántica Externa (EQE).

La “Eficiencia Cuántica Externa”, es un número adimensional que describe el aprovechamiento óptico del espectro solar en los dispositivos fotovoltaicos y su conversión en corriente eléctrica. Es una técnica experimental de caracterización optoelectrónica, no invasiva, que permite obtener información espectral de las diferentes zonas que conforman una celda solar. Las mediciones de EQE se suelen realizar en condiciones de cortocircuito o con tensión aplicada (directa o inversa), como también a oscuras o bajo iluminación. La versatilidad de la técnica radica en poder abrir espectralmente cualquier punto de la curva J-V, facilitando la identificación de posibles defectos que afectan la eficiencia de conversión del dispositivo solar. EQE se define como la relación entre el número de fotones incidentes por longitud de onda provenientes de una fuente de luz, y el número de portadores colectados en la celda solar [12]:

$$EQE(\lambda) = \frac{n_e(\lambda)}{n_f(\lambda)}, \quad (2.11)$$

donde $n_e(\lambda)$ es el número de portadores colectados en función de la longitud de onda, y $n_f(\lambda)$ es el número de fotones incidentes en función de la longitud de onda.

2.3.3 Arreglo experimental.

Para realizar las mediciones, se utiliza un haz de luz blanca proveniente de una lámpara de arco de xenón, cuyo espectro óptico se muestra la figura 2.3.4 (medido mediante el uso del espectrofotómetro). Se utiliza esta lámpara porque tiene una buena intensidad en la zona ultravioleta/azul del espectro.

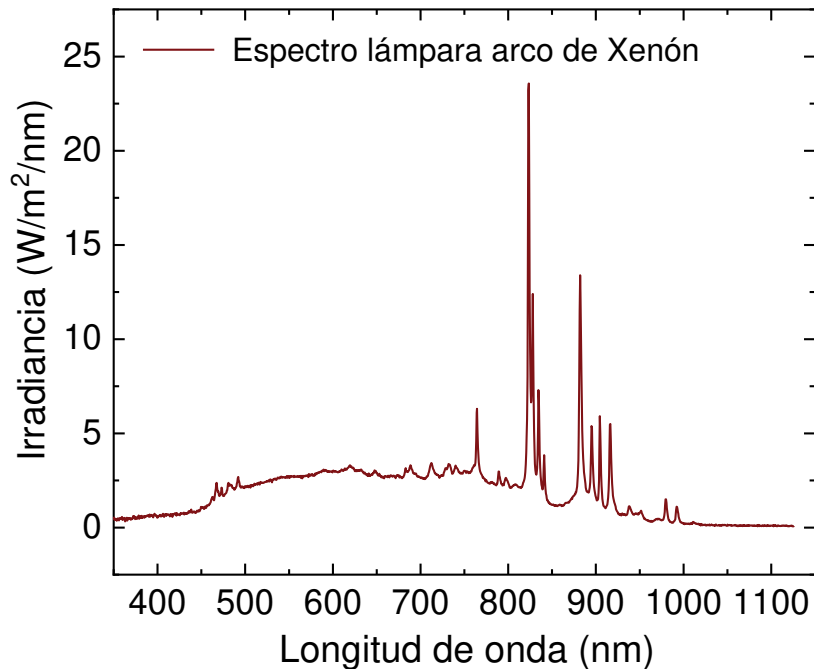


Figura 2.3.4. Espectro medido de la lámpara de arco de xenón.

El montaje experimental para determinar EQE se muestra en la figura 2.3.5 y se describe a continuación. El haz de luz es pulsado por medio de un *chopper* a una frecuencia de 117 Hz. La luz blanca modulada se hace ingresar al monocromador de doble paso, que se encuentra comunicado y controlado por un computador, del que recibe las instrucciones de la longitud de onda a seleccionar.

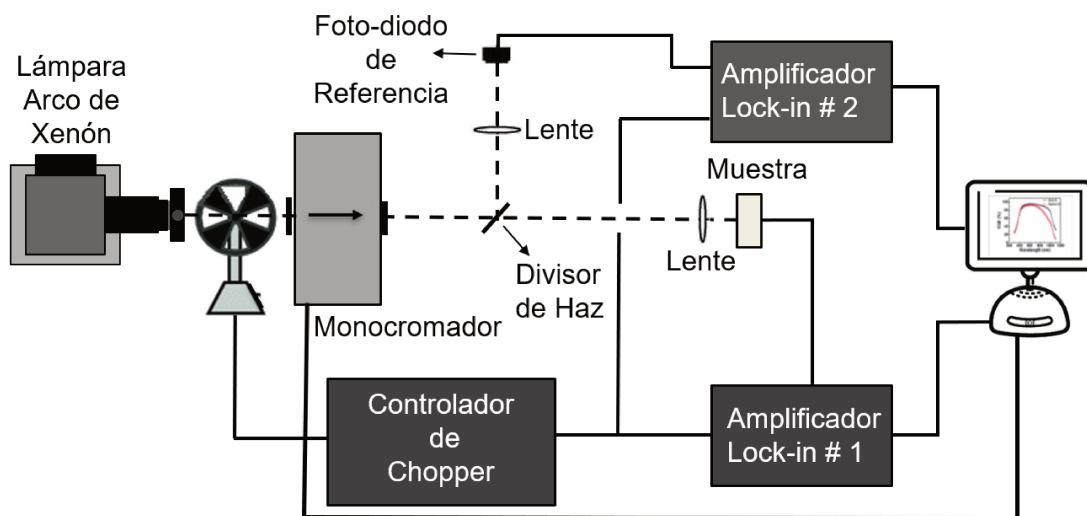


Figura 2.3.5. Esquema del diseño experimental usado para realizar las mediciones de EQE.

La luz monocromática en la salida óptica del monocromador se encuentra modulada a la frecuencia fijada por el chopper inicialmente. Dado que el monocromador utilizado descompone la luz mediante una red de difracción, además de la longitud de onda de interés se generan submúltiplos debidos a órdenes ópticos superiores. Para suprimir estas longitudes de onda extra, se usan filtros de corte adecuados. El haz monocromático se divide en dos utilizando un divisor de haz, y es focalizado por medio de lentes convergentes. Así, un haz se dirige hacia la muestra y otro hacia un fotodiodo de silicio de referencia, el cual monitorea la variación que pudiera ocurrir en el flujo fotónico para cada longitud de onda proveniente de la lámpara de arco de xenón.

Los valores de foto-corriente generados en este experimento son valores pequeños, debido al uso de redes de difracción para seleccionar una banda pequeña del espectro electromagnético. Esto implica que la relación señal/ruido suele ser elevada. Para contrarrestar este problema se utilizan amplificadores Corriente/Tensión de bajo ruido que se encuentran conectados a cada dispositivo. Estos multiplican la corriente generada en los dispositivos, dando como resultado una tensión de salida. Estas señales de tensión se derivan a amplificadores de tipo Lock-In, que detectan la componente de la señal de entrada que coincide en frecuencia con la señal de referencia generada por el controlador del chopper. Los amplificadores lock-in envían digitalmente la información registrada al computador través de una conexión IEEE, donde finalmente se realizará el registro de los datos medidos, con los que posteriormente se realiza el cálculo de EQE.

2.3.4 Calibración y factores de corrección.

Para calibrar el sistema de medición, se ubica en el lugar donde se coloca la muestra un foto-diodo calibrado de silicio marca Newport, de Eficiencia Cuántica Externa conocida en el rango de los 400-1100 nm (ver figura 2.3.6). El foto-diodo es colocado sobre una plataforma $x-y$, donde por medio de tornillos micrométricos, se encuentra la posición donde la generación de portadores sea máxima para cada longitud de onda registrada. El barrido de las longitudes de onda se realiza con una secuencia ascendente de paso de registro cada 10 nm, promediando 10 mediciones en cada paso y calculando su error estadístico correspondiente, desde los 400 nm hasta llegar a los 1100 nm. Este barrido en longitudes de ondas se divide en dos partes. La primera parte de la medición se registra la señal del foto-diodo en el rango 400-700 nm. En el próximo rango de longitudes de ondas, de 690 a 1100 nm, se coloca un filtro de corte de órdenes superiores de difracción a la salida óptica del monocromador. Este filtro de corte permite el paso de longitudes de ondas mayores a 690 nm, impidiendo el paso de los fotones de longitudes de ondas menores.

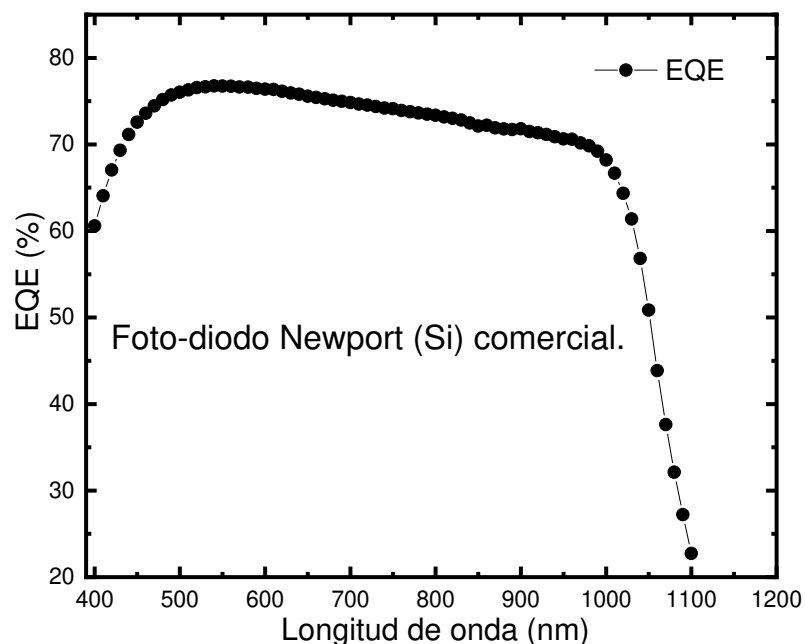


Figura 2.3.6. EQE del Foto-diodo de silicio calibrado Newport.

De esta manera, se obtiene la foto-corriente de cortocircuito generada en el foto-diodo calibrado por los fotones incidentes en las diferentes longitudes de ondas. En paralelo se registra la variación del flujo de fotones provenientes de la fuente de luz,

Capítulo 2

mediante el uso de un foto-diodo de referencia. Este mismo procedimiento realizado en el foto-diodo calibrado se realiza luego sobre la celda solar a estudiar, para la que también se monitorea la variación del flujo de fotones incidente durante la medición mediante el mismo foto-diodo de referencia. De esta forma, se obtiene el registro de la foto-corriente en el diodo calibrado y en la celda solar bajo estudio, y como factor de corrección, la foto-corriente medida en el diodo de referencia durante la medición del foto-diodo calibrado y de la celda solar. La expresión analítica a través de la cual se realiza el cálculo de la EQE en función de la longitud de onda para la celda solar se define como:

$$EQE_{celda}(\lambda) = \left(\frac{I_{celda}(\lambda)}{I_{FD}(\lambda)} \right) * \left(\frac{I_{Ref\ FD}(\lambda)}{I_{Ref\ celda}(\lambda)} \right) * EQE_{FD}(\lambda), \quad (2.12)$$

donde $I_{celda}(\lambda)$ es la foto-corriente registrada en la celda solar a estudiar e $I_{FD}(\lambda)$ es la foto-corriente registrada en el foto-diodo calibrado. El segundo factor de la ecuación es precisamente el factor de corrección, correspondiente en cada caso a la variación del flujo de fotones proveniente de la fuente de iluminación, donde $I_{Ref\ FD}(\lambda)$ es la foto-corriente registrada por el foto-diodo de referencia durante la medición del foto-diodo calibrado, e $I_{Ref\ celda}(\lambda)$ corresponde a la foto-corriente registrada durante la medición de la celda. Por último, se tiene la $EQE_{FD}(\lambda)$, Eficiencia Cuántica Externa del foto-diodo calibrado, la cual está tabulada (figura 2.3.5).

La expresión analítica (2.12) es válida para determinar la EQE de cualquier celda solar que se quiera estudiar en condiciones de cortocircuito o tensión aplicada. Si la fuente de iluminación no cambia entre la medición del foto-diodo calibrado y la celda solar que se quiera estudiar, EQE será independiente de la fuente de iluminación que se utilice. La obtención de EQE es a través de las foto-corrientes generadas en función del flujo de fotones incidente para cada longitud de onda; por lo tanto, a partir de la curva de EQE se puede determinar la densidad de corriente de la celda solar:

$$J = q \int_0^{\infty} \Phi(\lambda) \cdot EQE(\lambda) d\lambda, \quad (2.13)$$

donde q es la carga del electrón, $\Phi(\lambda)$ es el flujo de fotones incidente, y $EQE(\lambda)$ es la Eficiencia Cuántica del dispositivo solar en función de la longitud de onda incidente. La ecuación (2.13) permite en principio construir la curva J-V realizando un barrido en tensión durante la medición de la EQE de la celda solar a estudiar.

Capítulo 2

De la medida de EQE, también se puede determinar la Eficiencia Cuántica Interna (*IQE*), si se conoce la reflectancia, $R(\lambda)$, del dispositivo solar. La *IQE* es un número adimensional, y se refiere a la eficiencia con que los fotones que efectivamente son absorbidos por la celda solar, pueden generar portadores para su colección. Es decir que la *IQE* se define como el cociente entre el número de fotones absorbidos en cada longitud de onda y el número de portadores colectados en la celda solar. Suponiendo que toda la luz que no es reflejada será absorbida, se determina a partir de la siguiente expresión matemática:

$$IQE = \frac{EQE(\lambda)}{(1-R(\lambda))}, \quad (2.14)$$

2.3.5 Adquisición y tratamiento de los datos

El registro de la foto-corriente generada en los dispositivos, así como la selección del intervalo de tiempo y número de mediciones en cada longitud de onda, se realizan a través de un computador. El tiempo de adquisición para cada longitud de onda es de cinco segundos, promediando 10 mediciones, con un paso de 10 nm. Como se expuso anteriormente, el haz de luz a la entrada del monocromador es modulado por el chopper. La frecuencia a la cual se modula es de 117 Hz, ya que esta no es múltiplo de la frecuencia de línea que es de 50 Hz, disminuyendo el ruido eléctrico y a su vez también la interferencia que podría causar la iluminación ambiente del laboratorio donde se tiene el montaje experimental. La señal de referencia en los amplificadores lock-in es fijada por el controlador del chopper al cual se encuentran conectados. Como se mencionó en la sección 2.3.4, la adquisición de los datos se realiza en dos partes, una primera medición desde 400 hasta 700 nm, y la segunda parte que se realiza empleando el filtro de corte desde 690 hasta 1100 nm. Por lo tanto, luego es necesario realizar un empalme del primer grupo de mediciones con el segundo, obteniendo un único grupo de datos espectrales para el dispositivo fotovoltaico que se encuentre midiendo. Esta operación se realiza a través de la siguiente expresión:

$$f_e = \left(\frac{I^{Sf}(690 \text{ nm})}{I^{Cf}(690 \text{ nm})} \right), \quad (2.15)$$

Capítulo 2

donde I^{Sf} (690 nm) es la foto-corriente media en el dispositivo fotovoltaico sin colocar el filtro, e I^{Cf} (690 nm) es la foto-corriente media para la misma longitud de onda una vez colocado el filtro. Es necesario tener en cuenta la pérdida de intensidad producida por el filtro de corte en la segunda parte de la medición del dispositivo, f_e es el factor de empalme que considera dicha pérdida de intensidad. Este factor multiplica las foto-corrientes medidas para el rango de longitudes de ondas 690-1100 nm donde se coloca el filtro de corte, teniendo en cuenta que este mismo procedimiento se realiza tanto para la celda a medir como para el foto-diodo calibrado. De esta manera se unifica el grupo de datos obtenidos en el primer y segundo barrido de longitudes de ondas. La adquisición de la foto-corriente se realiza a través de los amplificadores de corriente y los amplificadores lock-in mencionados anteriormente. Los datos adquiridos son almacenados en el computador, en el cual se usa un programa desarrollado en MatLab para el control y adquisición de datos del montaje experimental. La programación en el software MatLab está realizada de manera que incluye la ganancia de los amplificadores Corriente/Tensión y tiene incluida la ecuación (2.11), lo que permite el cálculo de la Eficiencia Cuántica Externa a medida que se va desarrollando la medición. El archivo almacenado contiene cinco columnas: (i) las longitudes de onda medidas, (ii) las foto-corrientes generadas en el dispositivo correspondiente a cada longitud de onda, (iii) el error estadístico asociado a cada valor de foto-corriente medido, (iv) la foto-corriente registra en el foto-diodo de referencia anteriormente mencionado, y (v) el error estadístico asociado a esta última medición. Con los cinco parámetros almacenados y usando la ecuación (2.11), se obtiene la eficiencia cuántica de las celdas fotovoltaicas.

Para finalizar, es importante tener en cuenta que, para determinar correctamente la EQE, las áreas a través de las cuales incide la luz sobre el foto-diodo calibrado y sobre la celda solar a estudiar, deben ser iguales. Utilizando una misma máscara en ambos casos se garantiza que el área de incidencia de los fotones sea la misma en ambos dispositivos. Otro punto a tener en cuenta es la fuente de luz a usar; debe asegurarse que la lámpara usada cubra todo el rango de longitudes de ondas de interés con una intensidad suficiente como para poder realizar el estudio.

Los instrumentos utilizados en la configuración experimental para la obtención de la curva de EQE fueron los siguientes. Mediante dos Lock-in Stanford Reseach Systems, Modelos SR530 y SR510, se registra la fotocorriente generada en el dispositivo solar para cada longitud de onda incidente. El chopper utilizado para modular la intensidad del haz de luz es un HMS 220. Dos preamplificadores de corriente de bajo ruido, uno de ellos Stanford Reseach Systems modelo SR570 y el otro FEMTO modelo

DLPC-200, amplifican la señal. Finalmente, el monocromador empleado es un Thermo Vision Colorado, modelo 82050.

2.4 Referencias Bibliográficas.

- [1] H. Matsumura, "Catalytic chemical vapor deposition (CtI-cvd) method producing high quality hydrogenated amorphous silicon," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 25, no. 12 A, pp. L949–L951, 1986, doi: 10.1143/JJAP.25.L949.
- [2] I. A. Yunaz, K. Hashizume, S. Miyajima, A. Yamada, and M. Konagai, "Fabrication of amorphous silicon carbide films using VHF-PECVD for triple-junction thin-film solar cell applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 6–7, pp. 1056–1061, 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2008.11.048.
- [3] C. C. Tsai, J. C. Knights, G. Chang, and B. Wacker, "Film formation mechanisms in the plasma deposition of hydrogenated amorphous silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 59, no. 8, pp. 2998–3001, 1986, doi: 10.1063/1.336920.
- [4] S. J. Fonash, *Solar Cell Device Physics*. 2010. doi: 10.1016/C2009-0-19749-0.
- [5] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon," *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 16, 1983.
- [6] D. Wood. and J. Tauc, "Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors," *Physical Review B*, vol. 5, no. 8, pp. 3144–3151, 1972.
- [7] NIST, Resistivity and Hall Measurements, 2022. <https://www.nist.gov/pml/nanoscale-device-characterization-division/popular-links/hall-effect/resistivity-and-hall#sample> (Acceso 28/06/2022).
- [8] A. A. Ramadan, R. D. Gould, and A. Ashour, "On the Van der Pauw method of resistivity measurements," *Thin Solid Films*, vol. 239, no. 2, pp. 272–275, 1994, doi: 10.1016/0040-6090(94)90863-X.
- [9] F. Werner, "Hall measurements on low-mobility thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 122, no. 13, 2017, doi: 10.1063/1.4990470.
- [10] F. Ventosinos, "Caracterización de Silicio Amorfo Hidrogenado Utilizando Técnicas de Red Fotogenerada," Tesis Doctoral, Santa Fe, Argentina: Universidad Nacional del Litoral, 2013.
- [11] B. Yan *et al.*, "Hydrogenated amorphous silicon germanium alloy with enhanced photosensitivity prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition at high temperature," *Vacuum*, vol. 89, no. 1, pp. 43–46, 2013, doi: 10.1016/j.vacuum.2012.09.004.
- [12] P. Würfel and U. Würfel, "Physics of Solar Cell," Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. Weinheim, Germany, 2016, ISBN: 978-3-527-41311-9

3. PELÍCULAS DELGADAS DE SILICIO AMORFO HIDROGENADO.

3.1 Introducción.

Las celdas solares basadas en silicio amorfo hidrogenado (*a-Si:H*) han sido ampliamente estudiadas como posible respuesta a la demanda energética global, ya que por tratarse de celdas de película delgada consumen menos material y menos energía en su fabricación que las celdas convencionales de silicio cristalino (*c-Si*) [1]. Si bien estas celdas de *a-Si:H* nunca lograron los niveles de eficiencia y estabilidad necesarios para competir masivamente con las celdas de *c-Si*, cubren ciertos nichos de mercado [2]. La posibilidad de depositar capas delgadas sobre sustratos flexibles, en grandes áreas y con procesos de baja temperatura, brinda a estas celdas una ventaja en aplicaciones de electrónica flexible [3]. También las celdas de *a-Si:H* encuentran aplicaciones en productos semi-transparentes y en electrónica portátil [4]. Más aún, los récords de eficiencia para celdas solares de silicio se han logrado con heterojunturas *c-Si/a-Si:H* [5]. La deposición de las películas de *a-Si:H* se realiza a través del método de deposición química desde vapor asistida por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD*), de gran versatilidad, permitiendo depositar el material a bajas temperaturas ($T < 300^{\circ}\text{C}$) sobre grandes áreas [6]. Gran parte de la calidad de las películas delgadas de silicio dependen del proceso de deposición. Este convierte al silicio amorfo hidrogenado en un material con grandes ventajas para la industria electrónica y fotovoltaica.

En este capítulo se realiza una caracterización de las propiedades optoelectrónicas de distintas películas *a-Si:H*, tanto intrínsecas (tipo-i) como dopadas (tipo-n), en función de la dilución de hidrógeno usada durante la deposición. El propósito es optimizar las propiedades optoelectrónicas de las películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado para ser empleadas en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

3.2 Métodos experimentales.

3.2.1 Preparación de las muestras.

Las películas delgadas de silicio amorfo son depositadas a través del método de, *PECVD*, el cual se encuentra descrito en el Capítulo 2 de métodos y técnicas experimentales. Se realiza la deposición de dos tipos de películas: dopadas tipo-n e intrínsecas. La deposición se realiza sobre un sustrato de vidrio *Corning Eagle* comercial, de forma rectangular, con dimensiones de 5,0 cm de largo por 2,5 cm de ancho. Las películas semiconductoras fueron depositadas a 300 °C. El flujo total de los gases precursores fue 20 sccm, partiendo de la mezcla SiH_4-H_2 . La presión en la cámara fue de 700 μ Bar y la radiofrecuencia aplicada de 13,6 MHz con una potencia de 2 W. En el caso de las películas tipo-n, la mezcla de gases contiene Fosfina (PH_3), en una dilución al 1 % en SiH_4 . Durante la deposición de ambas muestras, se varió la concentración de dilución de H_2 en la mezcla de gases desde 0 hasta el 90 %. Es decir, el porcentaje de dilución significa el caudal de H_2 respecto del caudal total (H_2+SiH_4), siendo silano puro para las muestras intrínsecas y silano con un 1 % de fosfina para las muestras tipo-n.

3.2.2 Medidas ópticas.

Las propiedades ópticas de las diferentes películas de silicio amorfo, como la energía de la banda prohibida, el índice de refracción y el espesor, son determinadas a partir de la medición del espectro de transmitancia. El procedimiento se encuentra detallado en el capítulo de métodos experimentales (Capítulo 2). Aplicando el método de R. Swanepoel [7] y J. Tauc [8], las propiedades antes mencionadas son determinadas.

3.2.3 Medidas eléctricas.

Para la realización de mediciones de conductividad y foto-conductividad sobre el silicio amorfo hidrogenado, se depositan contactos coplanares de plata mediante evaporación al vacío (ver Capítulo 2). La separación entre los contactos es de 1 mm y su altura de 7 mm. La energía de activación de las diferentes películas se determina a

Capítulo 3

partir de mediciones de conductividad a oscuras en función de la temperatura. Las muestras son recocidas a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas dentro del crióstato evacuado al vacío ($2,8 \times 10^{-6}$ Torr), con el fin de aumentar la ohmicidad de los contactos, eliminar cualquier impureza que haya quedado adsorbida sobre la superficie, y llevar a la muestra a su estado de equilibrio térmico. La velocidad de enfriamiento de las muestras es de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, controlada mediante un controlador de temperatura Novus 1100. La energía de activación se determina a partir de la curva de descenso de la temperatura, en el rango de temperatura ambiente. Se realiza un gráfico del tipo "Arrhenius", del logaritmo natural de la conductividad en función del inverso de la temperatura, y se hace un ajuste lineal en el rango de la temperatura ambiente (entre 20 y $40\text{ }^{\circ}\text{C}$). La pendiente de la recta de ajuste es la energía de activación de la muestra, la cual permite determinar el nivel de Fermi de la misma.

Para las películas dopadas tipo-n, la determinación de los parámetros eléctricos, como movilidades y concentración de portadores, se realiza a partir de mediciones de Efecto Hall (descrito en el Capítulo 2). Para estas muestras nuevamente se depositan contactos de plata mediante evaporación. Los contactos están ubicados sobre las cuatro esquinas de las muestras a analizar (ver Capítulo 2). Esta geometría de los contactos se logra mediante el uso de máscaras durante la evaporación, dejando sólo descubierta el área donde se desea depositar la plata. El área total de las muestras es de 1 cm^2 , y el área cubierta por los contactos es menor al 3 % de la superficie.

Para las muestras intrínsecas, la medición de la fotoconductividad a distintos valores de intensidad de iluminación permite determinar el parámetro denominado gamma (γ). Este parámetro relaciona la fotoconductividad inducida, σ , con la intensidad de iluminación, G , mediante la fórmula $\sigma \propto G^{\gamma}$. Para películas de a-Si:H suele ubicarse en el rango de 0,5-1, tendiendo a 0,5 para recombinación bimolecular y a 1 para recombinación monomolecular [9].

Otros parámetros clave que avalan la buena calidad de las películas delgadas de silicio amorfo son las movilidades de los portadores y el tiempo de recombinación. Estos parámetros son determinados a través de la técnica de Red Fotogenerada Móvil (MGT) [10], [11]. La idea general de esta técnica, propuesta por Haken *et al.* en 1995 [10], [11] es iluminar una muestra con dos haces de luz coherente, generando un patrón de interferencia en la muestra de contactos coplanares. El diseño experimental para realizar estas mediciones se muestra en la figura 3.2.1. Cuando se introduce una ligera diferencia de frecuencia entre los dos haces, el patrón no es estático, sino que se mueve a una velocidad constante, v_{gr} . El patrón de interferencia en movimiento induce una

Capítulo 3

densidad de corriente de cortocircuito J_{SC} , y de la variación de J_{SC} con la velocidad v_{gr} se pueden deducir las movilidades de electrones (μ_N) y huecos (μ_P), así como su tiempo de recombinación (τ_R). Haken *et al*, en su publicación original donde presentan la técnica, encontraron una expresión matemática que relaciona la densidad de corriente con la velocidad, de la siguiente manera:

$$J_{SC}(v_{gr}) = \frac{C_1 v_{gr}}{C_2 + C_3 v_{gr}^2 + C_4 v_{gr}^4} \quad (3.1)$$

donde,

$$C_1 = \frac{q^2}{2\epsilon\epsilon_0} (g_{ac}\tau_R)^2 \frac{kT}{q} (\mu_N - \mu_P)(\mu_N + \mu_P),$$

$$C_2 = \tau_R^{-2} \left[\left(a + \frac{(b+1)^2}{4b} l^2 \right) (1 + l^2) \right]^2,$$

$$C_3 = k^2 \left[1 + a^2 + \frac{((b+1)^2 + 2a(b^2+1))}{2b} l^2 + \frac{(b+1)^2(b^2+1)}{4b^2} l^4 \right],$$

$$C_4 = k^4 \tau_R^2,$$

q es el valor absoluto de la carga del electrón, kT es la energía térmica, $g_{ac} = \sqrt{G_1 G_2}$ (G_1 y G_2 son las tasas de generación correspondientes al haz 1 y 2, respectivamente), $k = \frac{2\pi}{\Lambda}$ es la frecuencia espacial, donde Λ es el período espacial de interferencia. Las notaciones de a , b y l , se expresan de la siguiente manera.

$$a = \frac{\tau_R}{\tau_{diel}}, \quad b = \frac{\mu_N}{\mu_P}, \quad l = k\sqrt{\tau_R D_{amb}}, \quad D_{amb} = 2 \frac{kT}{q} \frac{\mu_N \mu_P}{(\mu_N + \mu_P)},$$

siendo τ_{diel} el tiempo de relajación dieléctrico y D_{amb} el coeficiente de difusión ambipolar. En definitiva, después de todas estas expresiones matemáticas, se tienen tres parámetros libres, las movilidades de deriva (μ_N y μ_P) y el tiempo de recombinación τ_R . Estos parámetros se obtienen del ajuste con la expresión (3.1) de una curva experimental.

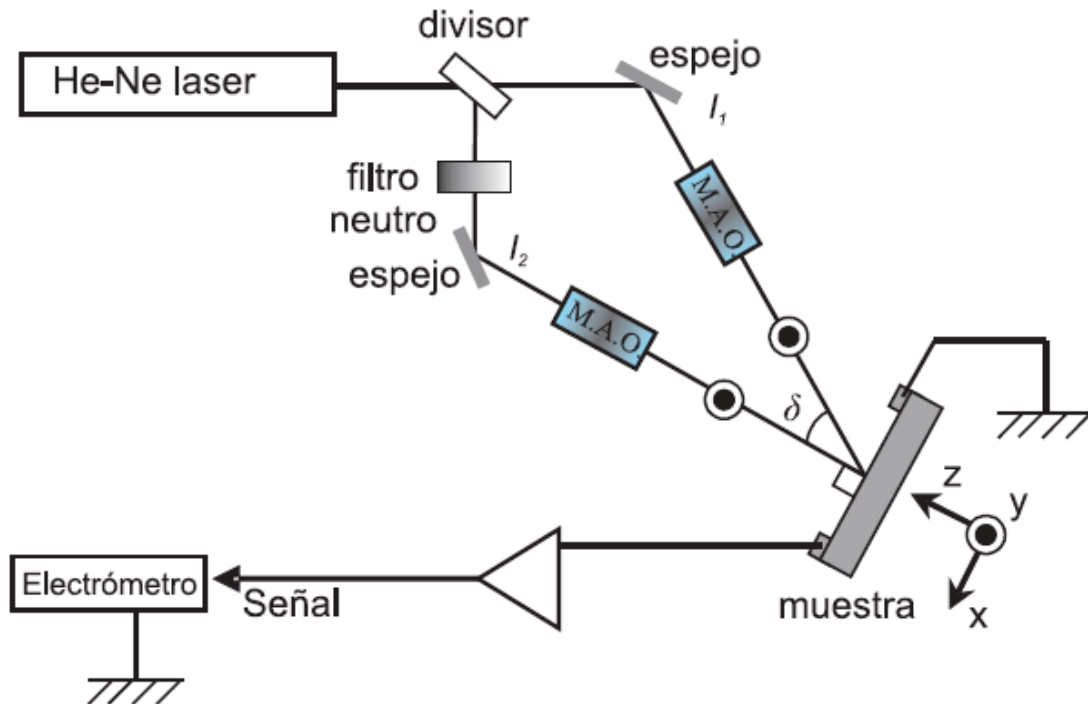


Figura 3.2.1. Esquema experimental de medición de MGT [12]. Los moduladores acusto-ópticos (M.A.O.) son los encargados de introducir una diferencia de frecuencia entre los dos haces de luz.

Para realizar las medidas se utilizó un láser de Helio-Neón (He-Ne), el cual tiene una longitud de onda $\lambda = 633 \text{ nm}$, correspondiente a $1,96 \text{ eV}$. Esta energía se encuentra por encima de la banda prohibida del silicio amorfo hidrogenado ($1,75 \text{ eV}$), garantizando una absorción de la luz y transiciones banda-a-banda cuando la muestra es iluminada. Utilizando un divisor óptico, la luz del láser se divide en dos haces, I_1 e I_2 . La intensidad de uno de los haces es atenuada por medio de un filtro neutro, de manera que I_2 tiene una intensidad mucho menor que I_1 . Estos haces pasan por moduladores acusto-ópticos (MAO), con lo cual se logra una pequeña diferencia de frecuencia ($\Delta F = \Delta F_1 - \Delta F_2$) entre los haces, sin cambiar la polarización de los mismos. Como consecuencia, $v_{gr} = \Delta F * \lambda$. Utilizando espejos se logra hacer incidir los haces entre los contactos coplanares de la muestra, formando un ángulo δ , el cual se puede variar si se desea. A continuación, se muestra (figura 3.2.2) una curva típica medida con esta técnica, aplicada a una película de silicio amorfo intrínseco. Se observa que existe alguna velocidad de movimiento de la red para la cual la curva pasa por un máximo. Esta velocidad está asociada con un tiempo característico de la muestra, el tiempo de recombinación.

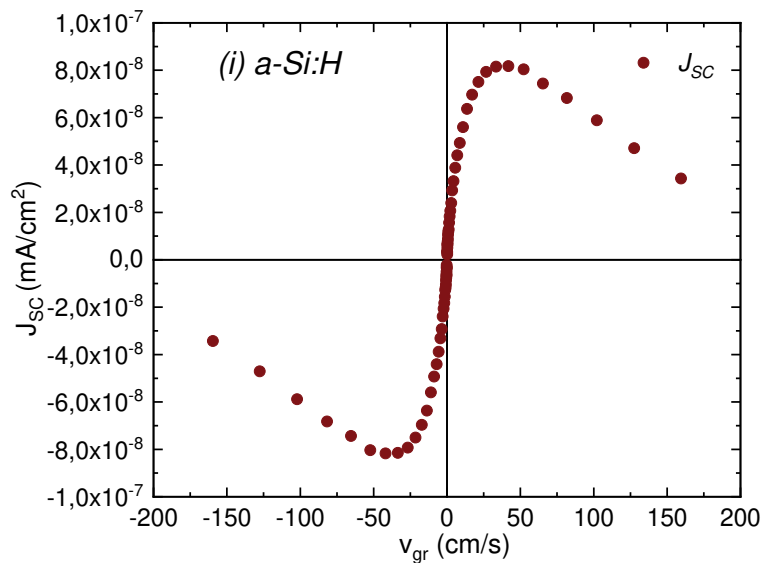


Figura 3.2.2. Curva experimental de MGT para una muestra de silicio amorfo hidrogenado. Densidad de corriente en función de la velocidad de la red móvil.

3.3 Resultados y discusión.

Durante la deposición de las diferentes películas de $a\text{-Si:H}$ se realiza una variación en la concentración de dilución de hidrógeno, con la finalidad de ver de qué manera se modifican las propiedades optoelectrónicas. Las propiedades ópticas, como índice de refracción, espesor de las películas y coeficiente de absorción, se pueden determinar a partir del espectro de transmitancia (ver figura 3.3.1). Aplicando el método de R. Swanepoel [7], tomando los máximos y mínimos del espectro de transmitancia, se obtienen el índice de refracción y el espesor de la muestra. Con estos dos parámetros, luego se determina el coeficiente de absorción α .

Capítulo 3

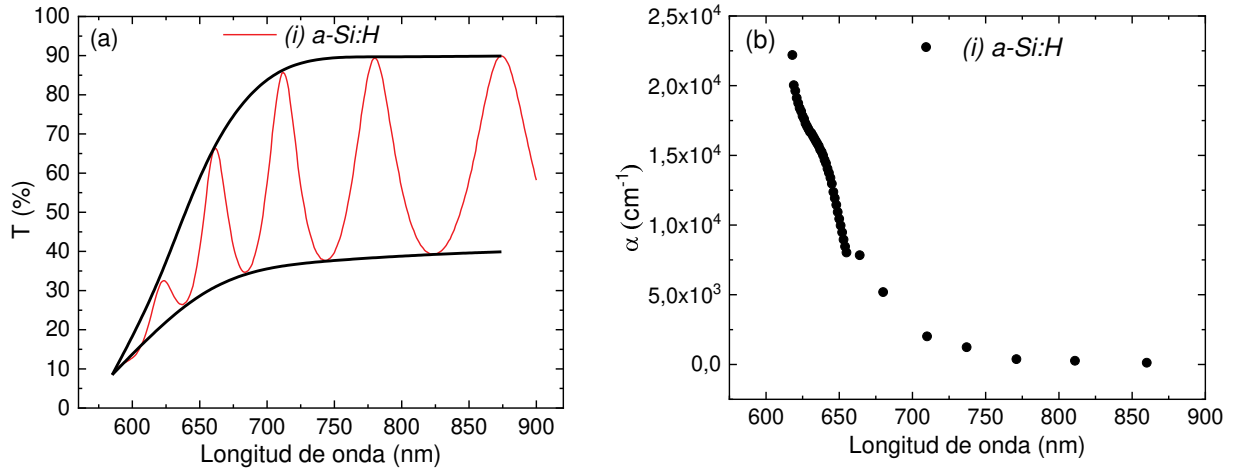


Figura 3.3.1. Determinación de parámetros ópticos del a-Si:H. (a) espectro de transmitancia en función de la longitud de onda y (b) coeficiente de absorción en función de la longitud de onda.

En figura 3.3.1 (a) se observan las envolventes de los máximos y mínimos, producto de las múltiples interferencias constructivas y destructivas provocadas por el haz de luz que se transmite directamente y el haz de luz que realiza sucesivas reflexiones en las interfaces. El coeficiente de absorción mostrado en figura 3.3.1 (b) es calculado a partir del espectro de transmitancia, conociendo el índice de refracción y el espesor de la muestra. El coeficiente de absorción α del silicio amorfo hidrogenado tiene valores típicos de $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ para energías del orden de la banda prohibida [13]. Para calcular esta energía con mayor precisión se aplica el método de Wood y Tauc, descrito en el Capítulo 2, que se muestra en la Figura 3.3.2 (a).

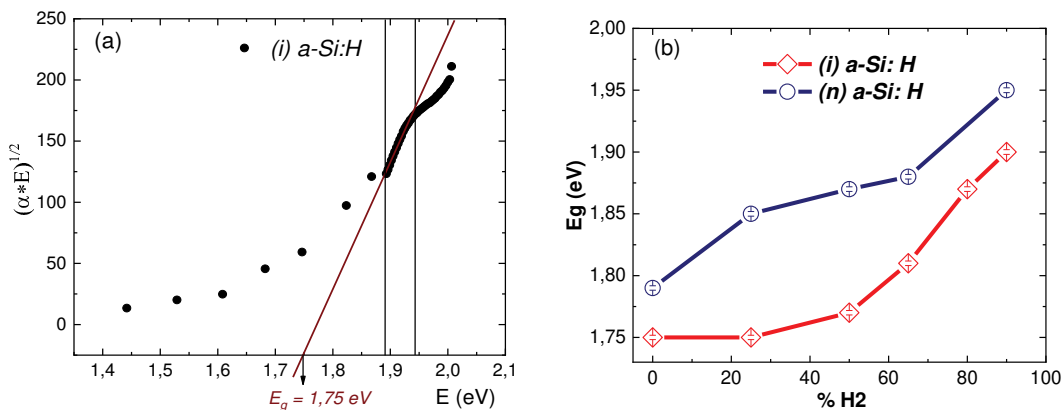


Figura 3.3.2. Determinación del gap a partir del coeficiente de absorción en a-Si:H: (a) Gráfico de Tauc para determinar la energía de la banda prohibida y (b) E_g en función de la concentración de H_2 en la mezcla de gases de partida para silicio amorfo hidrogenado tipo-i y tipo-n.

Capítulo 3

La energía de la banda prohibida obtenida a partir de la figura 3.3.2 (a) corresponde a una película intrínseca con una concentración de dilución de hidrógeno igual a cero. El valor obtenido, $E_g = 1,75$ eV, se encuentra dentro del rango esperado para el silicio amorfo fabricado a partir de SiH_4 puro [14]. Cuando se varía la concentración de dilución de hidrógeno en la mezcla de gases precursores $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ desde 0 % hasta 90 % [figura 3.3.2 (b)], E_g aumenta tanto para las películas dopadas tipo-n como las intrínsecas. El hidrógeno satura enlaces colgantes del silicio amorfo y modifica la densidad de estados dentro de la banda prohibida del material. Esto se ve reflejado en la energía de la banda prohibida, la cual aumenta con la concentración de hidrógeno, mientras esta concentración se mantenga por debajo de la saturación [14].

Se analizó también la conductividad a oscuras en función de la temperatura para las diferentes muestras en función de la concentración de dilución de H_2 . La conductividad de las diferentes películas se determina aplicando la ecuación 2.7 descrita en el Capítulo 2. Para el caso de las películas tipo-i se aplica una tensión de 100 V; en el caso de las películas dopadas tipo-n, debido a su mayor conductividad, la tensión aplicada durante el experimento fue de 5 V. La longitud y separación de los contactos coplanares es la misma para ambos tipos de muestra (1 mm de separación entre los contactos y 7 mm de largo). Las gráficas de $\ln(\sigma)$ vs $1/KT$ de las muestras intrínsecas y dopadas con dilución de $\text{H}_2 = 0$ se muestra en la figura 3.3.3 (a). La energía de activación de las diferentes películas se determina a partir de la pendiente de las rectas resultantes de un ajuste lineal. Para ambos tipos de muestras, el rango de interés de la energía de activación es la región de temperatura ambiente, ya que la finalidad de estas películas es su aplicación para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. En la figura 3.3.3 (b) se observa cómo varía la energía de activación en función del % H_2 en la mezcla de gases de partida.

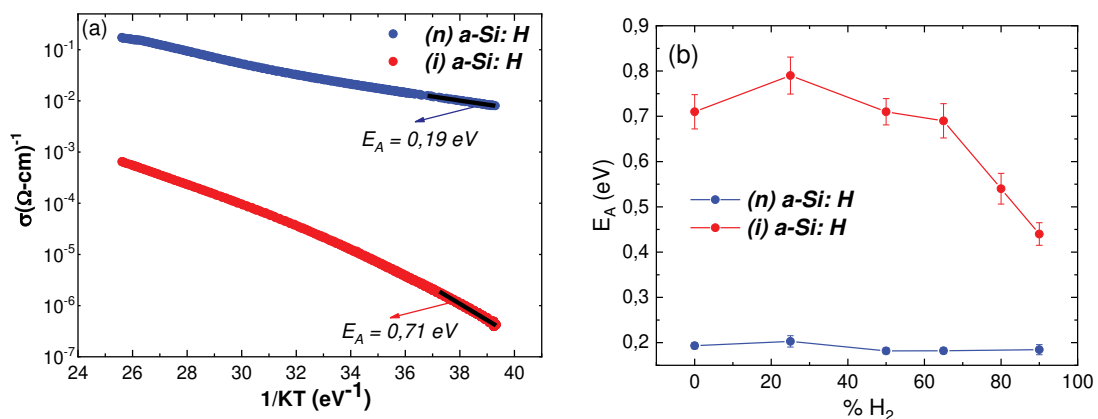


Figura 3.3.3. Cálculo de la energía de activación para distintas películas de a-Si:H. (a) determinación de la energía de activación para muestra sin dilución de H_2 y (b) energía de activación en función de la dilución H_2 para películas intrínsecas y dopadas tipo-n.

Capítulo 3

La E_A define la posición del nivel de Fermi, $E_C - E_F$ o $E_F - E_V$, según que los portadores mayoritarios sean electrones o huecos, siendo E_C y E_V el fondo de la banda de conducción y el tope de la banda de valencia, respectivamente. En la figura 3.3.3 (a), se observan los valores de la energía de activación 0,71 eV y 0,19 eV para las películas intrínsecas y dopadas, respectivamente, correspondientes a % $H_2 = 0$. Para obtener películas intrínsecas de alta calidad, que permitan ser usadas en la fabricación de diversos dispositivos optoelectrónicos, la energía de activación debe ubicarse en el intervalo (0.7-0.9) eV. Se observa en la figura 3.3.3 (b) que para valores superiores al 50% de H_2 , se nota una caída de la energía de activación para las películas intrínsecas. Este decaimiento de la energía de activación para las películas intrínsecas, muestra cómo el nivel de Fermi se corre hacia la banda de conducción a medida que aumenta la concentración de dilución de hidrógeno, lo cual ya ha sido observado [14]. Contrario a esto, en el caso de las películas dopadas se mantiene prácticamente constante la energía de activación, quedando en evidencia que para las películas dopadas tipo-n la concentración de dilución de hidrógeno no afecta la posición del nivel de Fermi, la cual se encuentra definida fundamentalmente por la energía del nivel del dopante dentro de la banda prohibida.

El tipo de portador mayoritario, la concentración de portadores mayoritarios y la movilidad de estos portadores en función de la concentración de hidrógeno fueron determinadas para las muestras dopadas a partir de las mediciones de Efecto Hall, técnica descrita en el Capítulo 2. Para la muestra intrínseca, la muy baja conductividad hizo que las mediciones fueran muy imprecisas. El signo del voltaje Hall determinó que los portadores mayoritarios son los electrones en todos los casos. Esto nos permite afirmar también que, en la Figura 3.3.3(b), la energía de activación se corresponde con la posición del nivel de Fermi respecto de la banda de conducción. La Figura 3.3.4 muestra la concentración de electrones (n) y la movilidad Hall de los electrones (μ) en función del porcentaje de hidrógeno en la mezcla de gases de partida, n, μ vs % H_2 , para la muestra dopada.

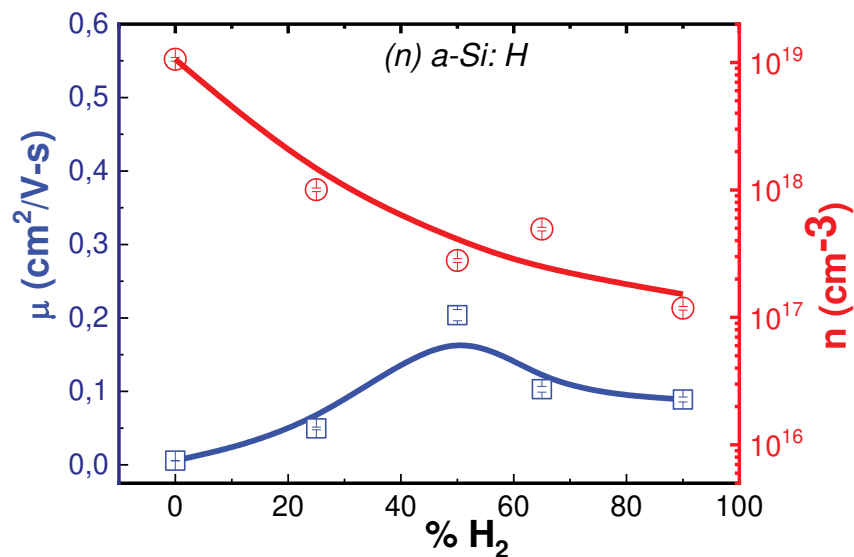


Figura 3.3.4. Movilidad de portadores (eje izquierdo) y concentración de portadores (eje derecho) en función de la dilución de hidrógeno.

En la figura 3.3.4 se observa cómo, a medida que aumenta la dilución de hidrógeno, la movilidad aumenta hasta llegar a su máximo para una dilución del 50%. Cuando la dilución de H₂ es mayor que el 50%, la movilidad de los portadores muestra una desmejora. En el caso de las concentraciones de portadores, su valor máximo lo presenta para una dilución de H₂ = 0, correspondiente a $n = 1,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. A medida que aumenta la dilución de hidrógeno, la concentración de portadores decrece. Este efecto en la concentración de portadores puede deberse a que un aumento en la saturación de los enlaces colgantes del silicio amorfo mediante la incorporación de H₂, dificulta la incorporación de dopante en la red de la muestra. Efectivamente, el hidrógeno reduce la coordinación media de la red, ya que se liga a un sólo átomo de silicio, dando una estructura menos tensionada. La flexibilidad de la red permite que una cierta fracción de átomos dopantes adapten su entorno local como para optimizar su propia configuración, enlazándose a sólo tres átomos de silicio y permaneciendo por lo tanto inactivos como dopantes. Es por ello que la eficiencia de dopado es menor a medida que la red se encuentra más relajada, lo que ocurre al aumentar la dilución con hidrógeno.

Como se mencionó anteriormente, la caracterización de las películas dopadas e intrínsecas es con la finalidad de ser empleadas en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. En la fabricación de dispositivos solares tipo PIN, los espesores típicos de las capas tipo-n y p suelen ser entre los 10-30 nm. La caracterización de los parámetros optoelectrónicos de las películas dopadas tipo-n, muestran una calidad suficiente como capa transportadora de electrones para dichas celdas solares, garantizando el transporte de los portadores hasta los contactos del dispositivo. Todos los parámetros determinados

Capítulo 3

de estas películas se muestran en la Tabla 3.3.1. Se observa que la conductividad a oscuras es alta, lo cual es esperado debido a la alta concentración de portadores (electrones) y la cercanía del nivel de Fermi a la banda de conducción.

Tabla 3.3.1. parámetros de las películas (n) a-Si:H en función de la concentración de dilución de hidrógeno.

Concentración de H ₂ en SiH ₄ - % H ₂	E _g (eV)	E _A (eV)	σ _{osc} (Ohm-cm) ⁻¹	μ (cm ² /V-s)	n (cm ⁻³)
0	1,79	0,19	9,6×10 ⁻³	5,64×10 ⁻³	1,1×10 ¹⁹
25	1,85	0,20	8,0×10 ⁻³	49,6×10 ⁻³	1,0×10 ¹⁸
50	1,87	0,18	9,1×10 ⁻³	204×10 ⁻³	2,8×10 ¹⁷
65	1,88	0,18	8,1×10 ⁻³	103×10 ⁻³	4,9×10 ¹⁷
90	1,95	0,18	1,7×10 ⁻³	89×10 ⁻³	1,2×10 ¹⁷

En el caso de las películas de silicio amorfo intrínseco, como se mencionó anteriormente, la elevada resistividad hace difícil poder aplicar la técnica de efecto Hall. Sin embargo, es importante conocer los parámetros de transporte como las movilidades (μ_N y μ_P) y el tiempo de recombinación (τ_R), para evaluar la posible performance de las películas intrínsecas como capa absorbente en un dispositivo solar tipo PIN. Estos parámetros son determinados a partir de las mediciones de red fotogenerada móvil (MGT), para muestras con dilución de hidrógeno igual a cero. Una vez medida la curva de la densidad de corriente en función de la velocidad de la red móvil, se realiza un ajuste teórico con la ecuación (3.1). En la figura 3.3.5 se muestran las mediciones J_{SC} vs v_{gr} (símbolos) y los ajustes (líneas) para tres valores de la tasa de generación de portadores, G , manteniendo el período de la red constante. Para las tres curvas mostradas se puede observar un buen ajuste ($R^2 = 0,97$), guardando una muy buena relación con los datos experimentales. A medida que aumenta G se observa una tendencia a crecer para la densidad de corriente, y un corrimiento del máximo hacia mayores velocidades.

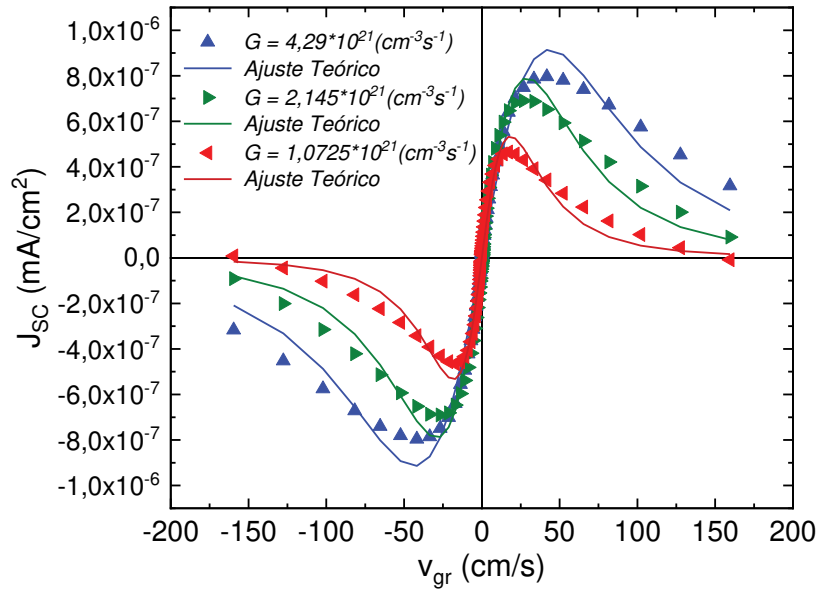


Figura 3.3.5. Densidad de corriente de corto circuito en función de la velocidad de la red móvil, medida (símbolos) y ajustada a partir de la expresión matemática 3.1 (líneas).

El ajuste teórico de las curvas de J_{SC} en función de v_{gr} mostrado en la figura 3.3.5 permite determinar los tres parámetros característicos para las películas de silicio amorfo intrínseco. Otra información que se puede extraer de la misma, es el tipo de semiconductor (tipo n o p) según la forma de la curva. Para la configuración experimental utilizada, una forma de la curva como la mostrada, la cual tiene valores positivos de densidad de corriente para valores positivos de la velocidad de la red móvil, se corresponde con un semiconductor tipo-n. Esto coincide con observaciones de otros autores, quienes encuentran que el silicio amorfo hidrogenado no intencionalmente dopado es intrínsecamente tipo-n [15]. Las movilidades (μ_N y μ_P) obtenidas a partir de este ajuste corresponden a las movilidades de deriva, de acuerdo al formalismo desarrollado por Haken *et al.* [11]. En la figura 3.3.6 se muestran ambas movilidades, obtenidas a partir de los ajustes de las tres curvas medidas, en función de la generación.

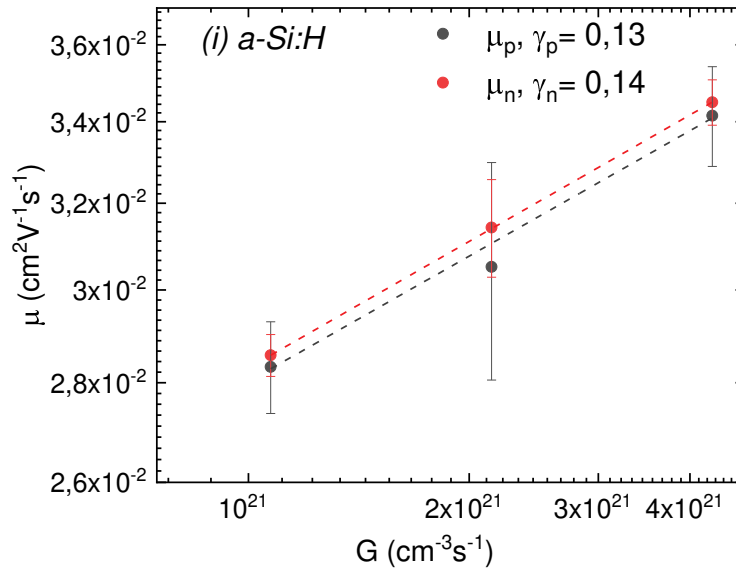


Figura 3.3.6. Movilidades de deriva de portadores mayoritarios (μ_N) y minoritarios (μ_p) en función de la generación. Determinación del parámetro γ_{μ_N} , γ_{μ_p} .

Se puede observar que, a medida que la generación es mayor, la movilidad de deriva de los portadores aumenta. La dependencia es similar para ambos portadores, con exponentes en las relaciones $\mu_N \propto G^{\gamma_{\mu N}}$ y $\mu_p \propto G^{\gamma_{\mu p}}$ muy similares, $\gamma_{\mu_N} = 0,14$ y $\gamma_{\mu_p} = 0,13$. La movilidad de deriva tiene en cuenta los eventos de atrapamiento y re-emisión que sufren los portadores en su movimiento, y que por lo tanto disminuyen la movilidad respecto del valor en las bandas. A medida que aumenta G , aumenta la ocupación de las trampas, disminuyendo entonces la probabilidad de atrapamiento, lo que explica el aumento de la movilidad de deriva observado en la figura 3.3.6. También se puede ver que las movilidades de electrones y huecos muestran una leve diferencia, siendo μ_N levemente superior a μ_p . Este comportamiento es esperable debido al carácter tipo-n de las muestras, como demostraron las medidas de MGT.

El tiempo de recombinación, τ_R , debe considerarse como el tiempo total transcurrido entre la creación y la recombinación final de las cargas fotogeneradas, incluyendo también el tiempo pasado como carga atrapada. Este tiempo se grafica en función de la generación en la figura 3.3.7. Como puede verse, τ_R disminuye a medida que aumenta G , con un exponente $\gamma_{\tau_R} = -0,45$ en la relación $\tau_R \propto G^{\gamma_{\tau R}}$. Esta disminución puede entenderse teniendo en cuenta que, a mayor generación, hay mayor cantidad de portadores en las bandas, lo que aumenta la probabilidad de recombinación y por lo tanto baja τ_R .

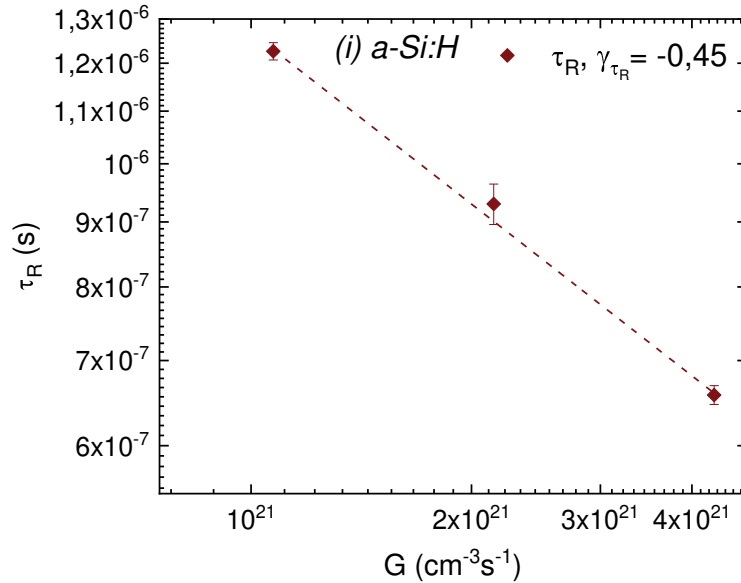


Figura 3.3.7. Tiempo de recombinación de los portadores en función de la generación. Determinación del parámetro γ_{τ_R} .

De las movilidades y el tiempo de recombinación determinados a partir del ajuste de los datos experimentales, se puede calcular la longitud de difusión de electrones y huecos, L_{dn} y L_{dp} , respectivamente. Este parámetro brinda información acerca de la distancia que recorren los portadores por difusión desde que son generados por la luz hasta que se recombinan o son extraídos por los contactos. Las longitudes de difusión se determinan usando las siguientes expresiones

$$L_{dn} = \sqrt{2KT\mu_N\tau_R} \quad , \quad L_{dp} = \sqrt{2KT\mu_P\tau_R} \quad (3.2)$$

En la figura 3.3.8 se muestra la longitud de difusión de los portadores en función de la generación. Al igual que para las movilidades, las longitudes de difusión de los electrones son levemente mayores que para los huecos, debido al carácter tipo-n del silicio amorfo intrínseco. Como se puede apreciar, la disminución del tiempo de recombinación con G predomina sobre el aumento de las movilidades, y las longitudes de difusión disminuyen con la generación.

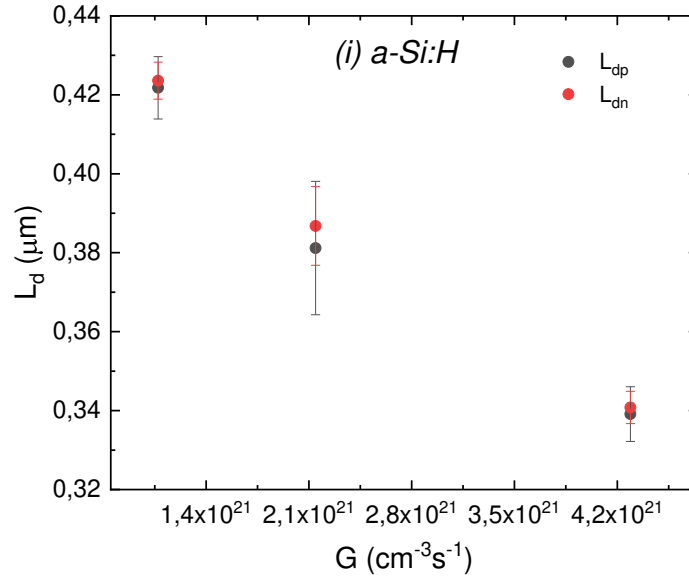


Figura 3.3.8. Longitudes de difusión de electrones y huecos del (i) a-Si: H en función de la generación.

La longitud de difusión de los portadores varía entre los 0,34 y 0,43 μm . Típicamente, en la fabricación de dispositivos solares tipo PIN, el espesor de la capa absorbente ((i) a-Si:H) suele estar entre 300 y 600 nm. Los valores numéricos de las longitudes de difusión nos llevarían a pensar que, en la fabricación de los dispositivos antes mencionados, buena parte de los portadores fotogenerados (e^- y h^+) por la incidencia de luz, no llegarán a difundir hasta los contactos eléctricos. Sin embargo, en las celdas de a-Si:H el transporte es más por arrastre (*drift*) en el campo eléctrico interno que por difusión. Las longitudes de arrastre pueden calcularse como

$$L_{drift,N} = \mu_N \tau_R \xi \quad , \quad L_{drift,P} = \mu_P \tau_R \xi \quad , \quad (3.3)$$

donde ξ es el campo eléctrico interno, típicamente de $\sim 5 \times 10^4 \text{ V/cm}$ para una celda de a-Si:H de buena calidad en cortocircuito. Esta longitud de arrastre se presenta en la Figura 3.3.9 en función de la tasa de generación. En este caso, las longitudes de arrastre son superiores a los 10 μm , lo que garantizaría la colección de las cargas.

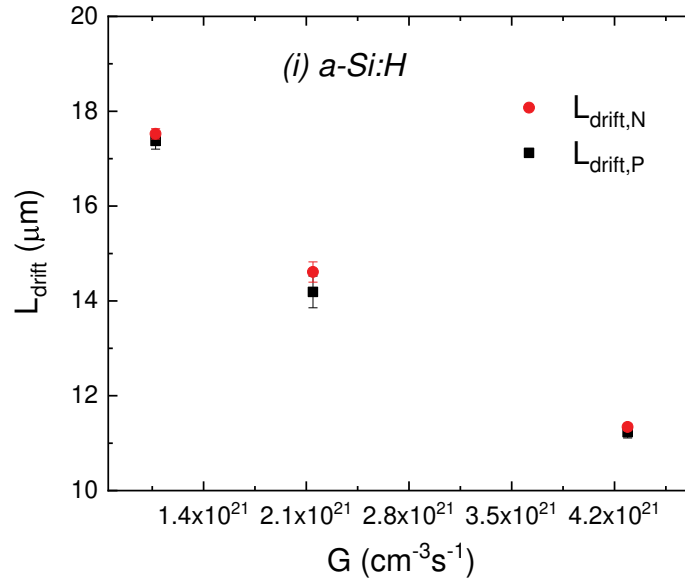


Figura 3.3.9. Longitudes de arrastre de electrones y huecos en la capa de (i) a-Si: H con un campo eléctrico de 5×10^4 V/cm, en función de la generación.

Otro de los parámetros que contribuyen a tener una caracterización más completa sobre la calidad de las películas de silicio amorfo intrínseco es el cociente entre la conductividad a oscuras y la fotoconductividad, llamada la ganancia fotoconductiva. La fotoconductividad puede calcularse como: $\sigma_{ph} = q\tau_R G(\mu_N + \mu_P)$, y para la máxima tasa de generación resulta $\sigma_{ph} = 3,1 \times 10^{-5} (\Omega.cm)^{-1}$. Por su parte, la conductividad a oscuras de esta muestra es $\sigma_{osc} = 4,6 \times 10^{-9} (\Omega.cm)^{-1}$, con lo cual $\frac{\sigma_{ph}}{\sigma_{osc}} = 6,7 * 10^3$, lo cual nos permite inferir que la película de silicio amorfo tiene una buena calidad.

A partir de la fotoconductividad se determina también el parámetro γ , que es el exponente de la relación $\sigma_{ph} \propto G^\gamma$. La figura 3.3.10 muestra la fotoconductividad en función de la generación en escalas logarítmicas, y el ajuste lineal que permite determinar el parámetro γ .

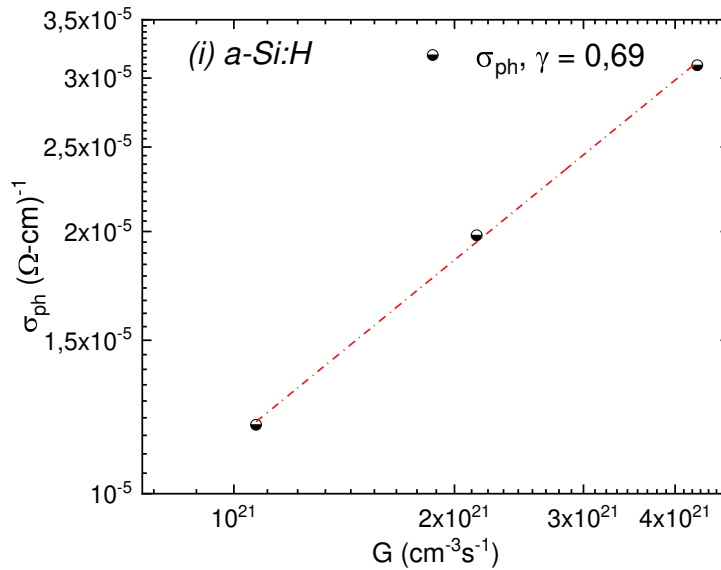


Figura 3.3.10: Variación de la conductividad en función de la generación y determinación del parámetro característico γ .

El parámetro γ determina la naturaleza del mecanismo de recombinación de los portadores; un γ tendiendo a 0,5 indica recombinación bimolecular (recombinación banda-a-banda entre electrones y huecos), mientras que un γ tendiendo a 1 indica recombinación monomolecular (recombinación a través de estados en la banda prohibida). El valor obtenido, $\gamma = 0,69$, indica que existe competencia entre ambos procesos de recombinación [14].

Con la obtención de los parámetros eléctricos haciendo uso de la técnica de *MGT* se tiene una caracterización bastante completa sobre la calidad de las películas tipo-i. Estas capas, preparadas con una dilución de hidrógeno igual cero, podrían ser usadas como capa absorbente en la fabricación de dispositivos solares. Los parámetros optoelectrónicos obtenidos para las películas intrínsecas se muestran en la tabla 3.3.2. Los parámetros eléctricos obtenidos a partir de la técnica de *MGT* se muestran en función de la variación de la generación. Se encuentra resaltado el comportamiento de los parámetros para la mayor generación ($G = 4,29 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$), esta es una situación bastante cercana a las condiciones de trabajo reales de las películas intrínsecas cuando se encuentran conformando un dispositivo solar expuesto a la luz solar.

Capítulo 3

Tabla 3.3.2 Muestra los parámetros optoelectrónicos obtenido a partir de la técnica de MGT, para una película de a-Si: H con 0 % de dilución de hidrogeno.

Generación ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)	τ_R (s)	σ_{ph} (Ohm-cm) ⁻¹	μ_N ($\text{cm}^2/\text{V-s}$)	μ_P ($\text{cm}^2/\text{V-s}$)	$L_{drift,N}$ (μm)	$L_{drift,P}$ (μm)
$4,29 \times 10^{21}$	$6,6 \times 10^{-7}$	$3,1 \times 10^{-5}$	$34,5 \times 10^{-3}$	$34,2 \times 10^{-3}$	11,3	11,2
$2,14 \times 10^{21}$	$9,3 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$31,4 \times 10^{-3}$	$30,5 \times 10^{-3}$	14,6	14,2
$1,07 \times 10^{21}$	$1,2 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$28,6 \times 10^{-3}$	$28,3 \times 10^{-3}$	17,5	17,4

3.4 Conclusiones.

Se realizó un estudio de películas de silicio amorfo hidrogenado depositadas por PECVD con distintas diluciones de hidrógeno en la mezcla $\text{SiH}_4\text{-H}_2$. A medida que se modifica la dilución con H_2 , las propiedades optoelectrónicas de las películas son modificadas, algunas de forma más sensible que otras. Para las muestras de a-Si: H tipo-n, la energía de activación es $E_A \sim 0,18$ eV independientemente del % H_2 . El ancho de la banda prohibida E_g se mantiene en todos los casos por encima del valor para las muestras intrínsecas. En el caso de la movilidad, para la muestra dopada se ve que tiene un valor óptimo (máximo) a 50% de dilución de H_2 , correspondiéndose con una concentración de dopantes de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Sin embargo, la mayor conductividad se da para la muestra con 0 % de H_2 , producto de una concentración de dopantes de $1,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Para las muestras intrínsecas se encuentra que $E_A \sim 0,7 - 0,8$ eV para bajas diluciones de H_2 , mientras que comienza a disminuir para diluciones mayores a 60%. El uso de la técnica fotoconductiva MGT, aplicada sobre las películas de (i) a-Si:H, permitió determinar las propiedades eléctricas. A partir del ajuste de las curvas J_{SC} en función de v_{gr} , se obtuvieron los parámetros característicos, como movilidades (μ_N y μ_P) y tiempo de recombinación. Las movilidades mostraron una tendencia creciente a medida que aumentaba la tasa de generación de los portadores, evidenciándose una leve superioridad de la movilidad de los electrones sobre la de los huecos, coincidente con el leve carácter tipo-n que presentan los semiconductores intrínsecos de silicio amorfo hidrogenado. Las longitudes de difusión de los portadores (L_{dn} y L_{dp}), determinadas a partir de las movilidades y el tiempo de recombinación, muestran un comportamiento decreciente a medida que la generación de portadores aumenta. Los valores de L_{dn} y L_{dp} varían entre 0,33 y 0,43 μm , manteniendo una mayor longitud de difusión los electrones, lo cual es congruente con lo observado desde las movilidades de los portadores. Las

longitudes de arrastre ($L_{drift,N}$ y $L_{drift,P}$), determinadas a partir de las movilidades, el tiempo de recombinación y el campo eléctrico, también muestran un comportamiento decreciente a medida que la tasa de generación aumenta. Los valores de $L_{drift,N}$ y $L_{drift,P}$ varían entre 11,2 y 17,5 μm , manteniendo los electrones una mayor longitud de arrastre. Finalmente, se obtuvo el parámetro γ del exponente de la relación de potencias que guarda la fotoconductividad con la tasa de generación. El valor obtenido permite estimar la naturaleza de los mecanismos de recombinación, observándose una mezcla entre un mecanismo monomolecular y uno bimolecular.

3.5 Referencias Bibliográficas.

- [1] R. A. Street, "Hydrogenated amorphous silicon," Cambridge solid state science series, Cambridge University Press, United Kingdom, 1991, ISBN: 0521 371 562.
- [2] J. I. Pankove, "Silicon, Hydrogenated Amorphous," *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, pp. 781–792, Jan. 2003, doi: 10.1016/B0-12-227410-5/00689-X.
- [3] C. H. Yang *et al.*, "Hydrogenated amorphous silicon solar cells on textured flexible substrate copied from a textured glass substrate template," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 32, no. 9, 2011, doi: 10.1109/LED.2011.2159259.
- [4] J. S. Cho *et al.*, "Energy harvesting performance of bifacial and semitransparent amorphous silicon thin-film solar cells with front and rear transparent conducting oxide contacts," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 202, 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.110078.
- [5] NREL (2022). Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (Acceso 28/06/2022)
- [6] C. C. Tsai, J. C. Knights, G. Chang, and B. Wacker, "Film formation mechanisms in the plasma deposition of hydrogenated amorphous silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 59, no. 8, pp. 2998–3001, 1986, doi: 10.1063/1.336920.
- [7] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon," *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 16, 1983.
- [8] D. L. Wood and J. Tauc, "Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors," *Physical Review B*, vol. 5, no. 8, pp. 3144–3151, 1972.
- [9] A. Rose, "Concepts in photoconductivity and allied problems". RCA Laboratories, Robert E. Krieger Publishing CO. Huntington, New York, USA, (1978).
- [10] U. Haken, M. Hundhausen, and L. Ley, "Analysis of the moving-photocarrier-grating technique for the determination of mobility and lifetime of photocarriers in semiconductors," *Physical Review B*, vol. 51, no. 16, 1995.
- [11] U. Haken, M. Hundhausen, and L. Ley, "Moving grating technique: A new method for the determination of electron and hole mobilities and their lifetime," *Applied Physics Letters*, vol. 63, no. 22, pp. 3066–3068, 1993, doi: 10.1063/1.110260.

- [12] F. Ventosinos, “Caracterización de Silicio Amorfo Hidrogenado Utilizando Técnicas de Red Fotogenerada,” Tesis Doctoral, Santa Fe, Argentina: Universidad Nacional del Litoral, 2013.
- [13] M. Daouahi, A. ben Othmane, K. Zellama, A. Zeinert, M. Essamet, and H. Bouchriha, “Effect of the hydrogen bonding and content on the opto-electronic properties of radiofrequency magnetron sputtered hydrogenated amorphous silicon films,” *Solid State Communications*, vol. 120, no. 5–6, pp. 243–248, 2001, doi: 10.1016/S0038-1098(01)00350-7.
- [14] P. Chaudhuri, Swati Ray and A. K. Barua, “The effect of mixing hydrogen whit silane on the electronic and optical properties of hydrogenated amorphous silicon thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 113, pp. 261–270, 1984.
- [15] M. Legesse, M. Nolan, and G. Fagas, “Revisiting the dependence of the optical and mobility gaps of hydrogenated amorphous silicon on hydrogen concentration,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 45, pp. 23956–23963, 2013, doi: 10.1021/jp408414f.
- [16] F. Ventosinos *et al.*, “Estimation of carrier mobilities and recombination lifetime in halide perovskites films using the moving grating technique,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 53, no. 41, 2020, doi: 10.1088/1361-6463/ab9d59.

4. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES DE SILICIO AMORFO HIDROGENADO.

4.1 Introducción.

En el capítulo anterior se realizó una caracterización de películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado, por la importancia que representa este material en la industria fotovoltaica dado su bajo costo de fabricación en comparación con el silicio cristalino [1]. Las celdas solares de silicio en películas delgadas son una posible respuesta a la demanda energética de hoy. El silicio amorfo hidrogenado ha jugado durante décadas un papel crucial en esto, ya sea como capa intrínseca o activa entre capas dopadas para constituir dispositivos PIN, o, en un grado cada vez más importante, en combinación con obleas de silicio cristalino en heterojunturas [2]. Estas ventajas que presenta el silicio amorfo justifican el gran interés de la comunidad científica sobre este material y los dispositivos solares construidos a partir de él, puesto en mejorar los rendimientos de estos dispositivos.

En este capítulo se propone realizar un estudio de las propiedades optoelectrónicas de celdas solares de silicio amorfo de simple juntura tipo PIN. El objetivo de dicho estudio es poder identificar cuáles son los parámetros que limitan la eficiencia del dispositivo solar. Para ello se realizan mediciones de curvas corriente-tensión (J-V) y de eficiencia cuántica externa (EQE), tanto en cortocircuito como con tensión aplicada. También se realizarán simulaciones computacionales con un programa de cómputo especialmente diseñado para reproducir el comportamiento de dispositivos fotovoltaicos.

4.2 Métodos experimentales

4.2.1 Preparación de las muestras

Las celdas solares de silicio amorfo hidrogenado se fabricaron por el método de deposición química desde vapor asistida por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD*), el cual ya fue descrito anteriormente en el Capítulo 2 de métodos y técnicas experimentales. Para la fabricación de las celdas solares PIN se realizaron las deposiciones de las diferentes películas en el orden que se conforma el dispositivo. Como sustrato se utiliza un vidrio *Corning Eagle* comercial, el cual en una de sus caras tiene un *Oxido Conductor Transparente (TCO)* sobre el cual se realizan las deposiciones. En nuestro caso usamos óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$ o FTO), con una resistencia por cuadro menor a $14 \Omega/\square$, que a su vez funciona como contacto frontal transparente de los dispositivos solares. El sustrato tiene una geometría rectangular de 5,0 cm de largo por 2,5 cm de ancho. Todas las películas (*p-i-n*) que conforman el dispositivo solar se depositan a una temperatura de 300 °C. Durante la fabricación de la celda solar PIN, se controla el espesor de cada capa, a través del tiempo y la velocidad de deposición. El flujo total de los gases precursores fue 20 sccm, con distintas mezclas de gases para las tres capas que fueron depositadas. La presión en la cámara fue de 700 μBar y la radiofrecuencia aplicada de 13,6 MHz, con una potencia de 2 W. La primera de las películas depositadas sobre el TCO es la capa tipo-p de a-SiC:H. Como dopante tipo-p se utiliza Trimetilboro (*TMB*), en una dilución al 1 % en SiH_4 . El tiempo de deposición fue de 40 segundos, equivalente a un espesor de la película entre 20 y 25 nm. Sobre la capa tipo-p, se deposita la capa tipo-i a partir de la mezcla (SiH_4) puro, durante 30 minutos, con un espesor aproximado de entre 500 y 550 nm. Finalmente, se realiza la deposición de la película tipo-n. Como gas dopante se utiliza Fosfina (PH_3), en una dilución al 1 % en SiH_4 . El tiempo de deposición fue de 90 segundos, obteniendo un espesor de entre los 20 y 25 nm. De esta manera se termina de fabricar el apilado de las capas para la conformación del dispositivo fotovoltaico PIN.

Para finalizar la conformación del dispositivo solar fabricado en nuestro laboratorio, se depositaron contactos de plata sobre la última capa depositada (capa-n). Para ello se usó el método de Evaporación al Vacío, descrito en el Capítulo 2. Para la evaporación, las muestras fueron cubiertas con máscaras metálicas de la misma geometría que las muestras, provistas de orificios circulares a través de los cuales se depositará el material sobre la celda solar. Durante la evaporación se mantiene una

presión 1×10^{-6} Torr, ubicando la muestra cubierta por la máscara a 12 cm del material (plata) a evaporar. Una vez evaporados los contactos de plata queda conformado el dispositivo solar, como se muestra en la figura 4.2.1. La estructura final del dispositivo solar es vidrio/TCO/(p) a-SiC:H/ (i) a-Si:H/(n) a-Si:H/ Ag. El área de las celdas queda definida precisamente por el área del contacto de plata depositado. Para los dispositivos fabricados en nuestro laboratorio tenemos un área de $2,8 \text{ mm}^2$, figura 4.2.1.

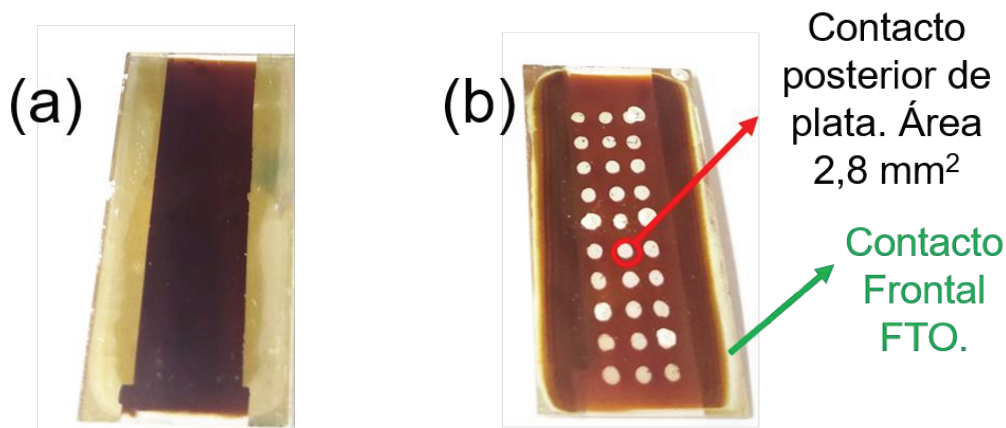


Figura 4.2.1. Celda solar de silicio amorfo hidrogenado (PIN) #1. (a) lado del vidrio por donde ingresa la luz al dispositivo y (b) parte posterior del dispositivo solar, donde se encuentran ubicado los contactos de plata que definen el área de cada celda

En la figura 4.2.1 se muestran dos imágenes; la primera, 4.2.1 (a), muestra el lado del vidrio por donde será iluminada la celda. En la figura 4.2.1 (b) se observa la parte posterior de la celda, donde se encuentran los contactos eléctricos. El contacto de plata evaporado (círculo rojo) delimita el área de la celda solar ($2,8 \text{ mm}^2$) y permite la conducción de los electrones. A los lados se encuentran dos tiras de plata depositadas sobre el TCO, que corresponde al otro contacto eléctrico, el cual permite la conducción de huecos. Las tiras de plata se depositan para bajar la resistencia en serie que aporta el contacto frontal. De aquí en adelante estas celdas se nombrarán como celda o dispositivo #1.

Por otro lado, se realizaron también mediciones sobre una celda solar tipo PIN fabricada en el Laboratorio de Física de Interfaces y Capas Delgadas, École Polytechnique, Palaiseau, Francia. Esta celda fue depositada empleando el mismo método de fabricación por PECVD. El plasma se establece entre el electrodo de RF y el electrodo conectado a tierra, donde se ubica el sustrato. Ambos electrodos tienen 12 cm de diámetro, y se encuentran separados 2,5 cm. Todas las películas (*p-i-n*) que

conforman el dispositivo solar se depositan a una temperatura de 175 °C. Durante la fabricación de la celda solar PIN, el flujo total de los gases precursores fue de 30 sccm, partiendo de mezclas de silano (SiH_4) con diferentes gases. La presión en la cámara fue de 67 μ Bar y la radiofrecuencia de 13,6 MHz con una potencia de 2 W. Como sustrato se utiliza un vidrio *Corning Eagle* comercial, cubierto en una de sus caras con un TCO de óxido de indio dopado con estaño (ITO). La primera de las películas depositadas sobre el TCO es el (p) a-SiC:H, partiendo de la mezcla de SiH_4 con trimetilboro diluido al 1 % en H_2 . Sobre la capa-p de silicio amorfo se realiza la deposición de la capa intrínseca o activa de la celda, a partir de SiH_4 puro. Finalmente se deposita la capa-n, utilizando PH_3 como fuente de fósforo para el dopado tipo-n. Para terminar de conformar el dispositivo, se realiza la evaporación de contactos de plata sobre la última capa. El área de cada celda es de 12,5 mm², quedando determinada por el contacto eléctrico de plata, como se muestra en la figura 4.2.2.

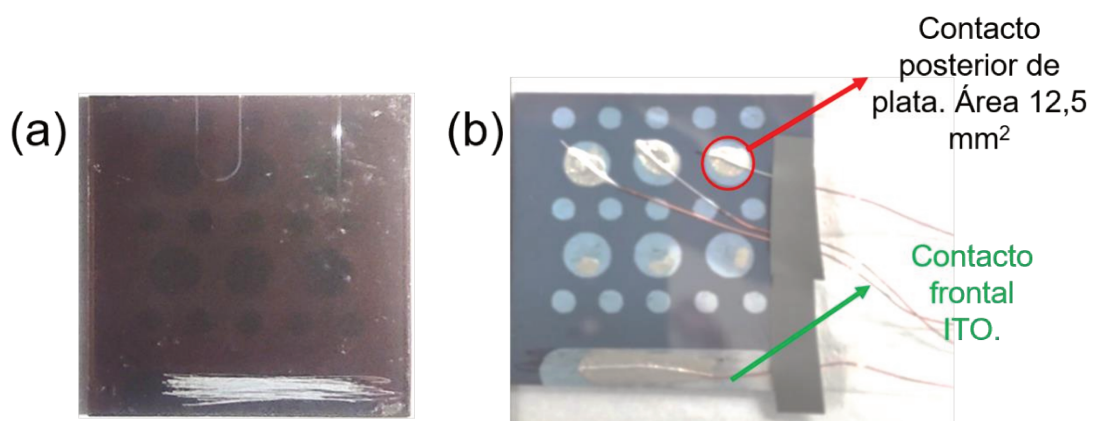


Figura 4.2.2. Celda solar de silicio amorfo hidrogenado (PIN) #2. (a) lado del vidrio, por donde ingresa la luz al dispositivo y (b) parte posterior del dispositivo solar, donde se encuentran ubicado los contactos de plata que definen el área de cada celda.

En la figura 4.2.2 se muestra el dispositivo solar fabricado en Francia. En la figura 4.2.2 (a), se muestra el lado del vidrio por donde ingresa la luz, y en la figura 4.2.2 (b) la parte posterior del dispositivo, donde con color rojo, se encuentra señalado el contacto eléctrico de plata (conducción de electrones), el cual determina el área de la celda solar. El otro contacto eléctrico del dispositivo queda formado sobre el TCO que favorece la conducción de huecos del dispositivo solar. Con el fin de distinguir entre un dispositivo y otro, de ahora en más los dispositivos fabricados en Francia serán identificados como celda o dispositivo #2

4.2.2 Medidas ópticas.

Mediante el uso un espectrofotómetro se realizan mediciones de transmitancia y reflectancia sobre ambos dispositivos solares (#1 y #2), en el rango de longitudes de onda entre los 400 y 900 nm, en una zona que no se encuentra cubierta por los contactos de plata. Para realizar las mediciones de ambos parámetros, el equipo es calibrado y configurado en los modos de medición correspondientes. En el caso de la medida de transmitancia, se realiza de la manera que se encuentra descrita en el Capítulo 2 de métodos experimentales. Para la medida de reflectancia se utiliza un portamuestras diferente (Figura 4.2.3), de forma piramidal con espejos incorporados, a través de los cuales se refleja la luz que incide sobre la muestra, mientras que la porción de luz reflejada por la celda solar es registrada por el espectrofotómetro.

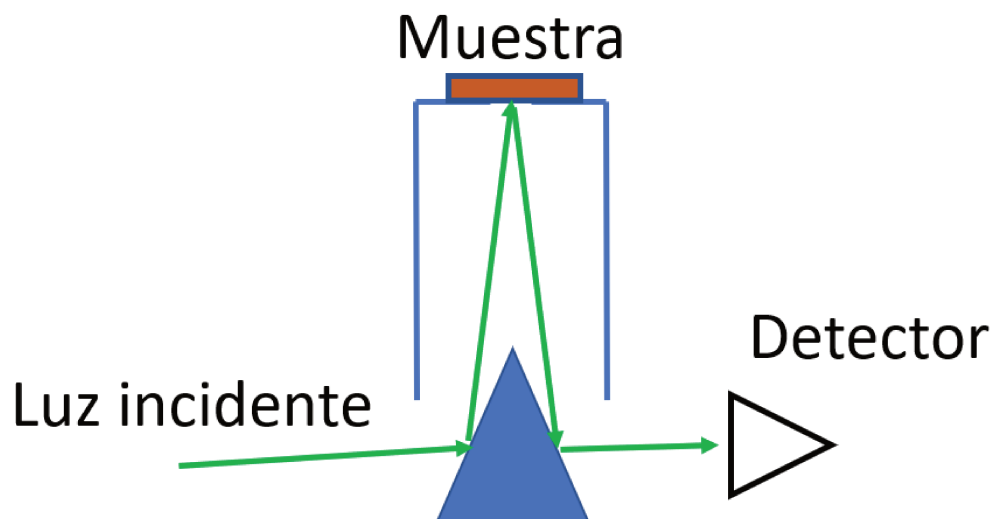


Figura 4.2.3. Esquema del portamuestras utilizado para adaptar el espectrofotómetro disponible para realizar mediciones de reflectancia.

4.2.3 Caracterización optoelectrónica.

Para la caracterización de los dispositivos solares se realizan mediciones de la curva característica densidad de corriente-tensión, J-V, método descrito en el Capítulo 2. Como fuente de iluminación se usa una lámpara de tungsteno halógeno, con una intensidad de 100 mW/cm^2 , equivalente a 1 sol en el espectro AM1.5, ajustada mediante el uso de un fotodiodo de silicio cristalino calibrado. La medición se realiza en un rango de tensiones desde -1 V hasta 1 V, con un paso de 0,05 V. Las mediciones de la curva densidad de corriente en función del voltaje fueron desarrolladas a temperatura ambiente, $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para tener una caracterización más completa sobre las diferentes zonas de los dispositivos solares, se realizan mediciones de eficiencia cuántica externa (EQE, ver Capítulo 2), en cortocircuito (sin tensión aplicada) y con tensión aplicada. Las mediciones de EQE se realizan en el rango de longitudes de onda entre los 400 y 850 nm. El barrido de las longitudes de onda se realiza con un paso de registro de 10 nm, promediando 10 mediciones en cada paso. Para la determinación de la eficiencia cuántica externa se utiliza nuevamente el fotodiodo calibrado, usando la expresión matemática (2.11) descrita en el Capítulo 2. Las mediciones con tensión aplicada se realizan con tres tensiones en polarización inversa: 0, -0,5 V y -1 V. La fuente a través de la cual se le aplica la tensión a la celda solar fue fabricada usando dos pilas AA alcalinas, cada una de ellas de 1,5 V, conectadas en serie. A través de un potenciómetro se regula el voltaje de salida de la fuente, la cual a su vez cuenta con un interruptor que permite invertir la polaridad. Utilizando esta fuente de tensión se garantiza evitar el ruido de la red eléctrica, lo cual puede provocar fluctuaciones en la tensión aplicada en el dispositivo solar. La conexión desde la salida de la fuente hasta las celdas solares se hace a través de un cable coaxial. En la figura 4.2.4 se muestra una imagen de la fuente de tensión utilizada durante la medición de la eficiencia cuántica con campo aplicado. Todas las mediciones de EQE fueron realizadas a temperatura ambiente (25 °C).



Figura 4.2.4. Fuente de tensión fabricada para realizar mediciones de eficiencia cuántica externa con tensión aplicada.

4.3 Resultados y discusión

La determinación de los parámetros ópticos de transmitancia y reflectancia en función de la longitud de onda se muestran en la figura 4.3.1. Estos parámetros nos

brindan información de antemano, sobre el aprovechamiento del espectro de luz incidente sobre los dispositivos solares.

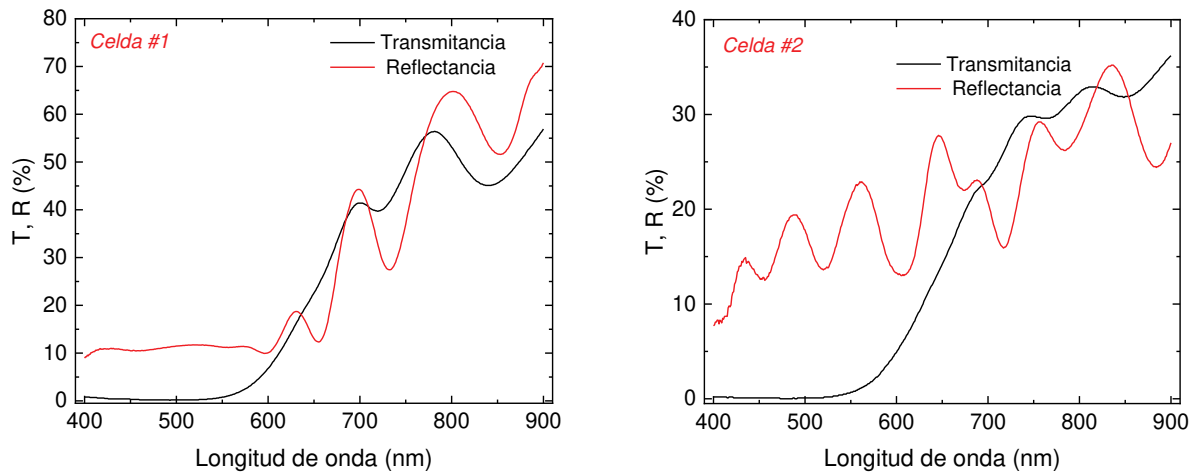


Figura 4.3.1. Espectro de transmitancia y reflectancia en función de la longitud de onda de los dispositivos solares (#1 y #2), con áreas de $2,8 \text{ mm}^2$ y $12,5 \text{ mm}^2$, respectivamente. La luz incide desde la parte frontal (vidrio), hacia el interior de los dispositivos.

Del espectro de transmitancia y reflectancia en el dispositivo #1, vemos que la transmitancia es casi cero en el rango entre los 400 y 550 nm. Para longitudes de onda mayores a los 600 nm se nota un aumento del espectro, hasta alcanzar el 57 % de transmitancia para los 900 nm. A partir del espectro de transmitancia se puede notar que el espesor de capa absorbente es menor que para la celda #2, ya que los máximos o mínimos se encuentran más separados en longitud de onda. A su vez, los máximos y mínimos producto de las múltiples interferencias se observan con buena definición, debido a la baja dispersión de la luz en esta celda de interfaces planas. En la reflectancia de la celda #1, se observa una pérdida de luz constante del 10 % hasta los 600 nm, para luego aumentar hasta el 70 % para los 900 nm. La celda #1 muestra una menor absorción de la luz en el dispositivo solar.

En el dispositivo #2, se puede observar que dentro del dispositivo se tiene una buena absorción de la luz incidente. Los máximos y mínimos no se observan de forma definida, posiblemente debido a la dispersión de la luz por las superficies texturadas. A su vez la transmitancia, al igual que el dispositivo #1, es prácticamente cero entre los 400 y 550 nm. La transmitancia empieza a aumentar para longitudes de onda mayores a los 600 nm, hasta alcanzar el 35 % para los 900 nm. A partir de la periodicidad de los picos se puede notar que el espesor de la capa absorbente es mayor que para la celda

#1, ya que los máximos o mínimos se encuentran más juntos en longitudes de onda. De forma general la transmitancia es baja en todo el espectro, producto de la gran absorción y dispersión de la luz en el dispositivo. El espectro de reflectancia de la celda #2 muestra una pérdida que comienza en el orden del 10 % para longitudes de ondas cortas, y termina en el orden del 30 % para longitudes de onda largas. Se observa cómo los máximos y mínimos producto las múltiples interferencias se encuentran bien definidos, con alguna estructura no periódica debido a la presencia de una multicapa. La celda #2 muestra una mayor absorción de la luz que el dispositivo #1.

A partir de la medición de la curva J vs V se pueden determinar los parámetros eléctricos de las celdas solares, como V_{OC} , J_{sc} , FF y eficiencia de conversión de la luz en energía eléctrica. Estos parámetros permiten evaluar la calidad de los dispositivos fotovoltaicos, como se observa en la Figura 4.3.2.

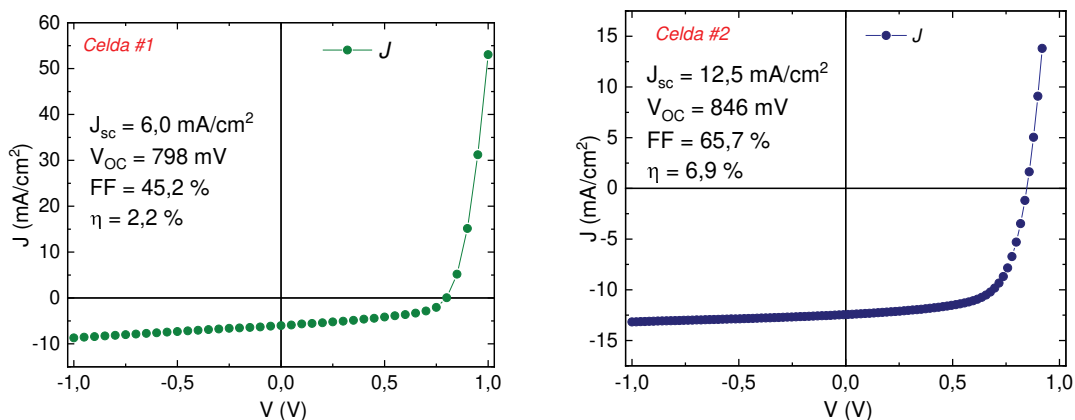


Figura 4.3.2. Densidad de corriente en función del voltaje. Determinación de los parámetros eléctricos en los dispositivos solares.

En la figura 4.3.2 se muestran los parámetros eléctricos de los dispositivos solares. En el caso de los dispositivos solares fabricados en nuestro laboratorio (Celda #1), se observa un valor de $V_{OC} = 798$ mV y una $J_{sc} = 6,0$ mA/cm². EL FF es una indicación de la forma rectangular de la curva J - V , y se determina a partir de la expresión 2.9 (ver Capítulo 2). Este parámetro, que de antemano nos brinda información parcial sobre la calidad del dispositivo solar, tiene en este caso un valor bajo de $FF = 45,2$ %, posiblemente debido a una baja resistencia en paralelo. Los tres parámetros anteriores son directamente proporcionales a la eficiencia del dispositivo solar, por lo cual sus valores bajos corresponden a una eficiencia pobre en la conversión de la luz. La eficiencia η se determina a partir de la expresión 2.10 (ver Capítulo 2), y en el caso de

esta celda tiene un valor $\eta = 2,2 \%$. En el caso de los dispositivos fabricados en Francia (celda #2), se puede observar desde la curva $J-V$ una pequeña ganancia en el V_{OC} respecto a la celda #1, a 846 mV. La densidad de corriente ($J_{sc} = 12,5 \text{ mA/cm}^2$) es muy superior a la obtenida en la celda #1, representando una ganancia en un factor superior a 2, respecto del dispositivo #1. También se puede observar que esta curva tiene un factor de $FF = 65,7 \%$, que representa una mejor calidad del dispositivo #2. Con los tres parámetros antes mencionados se determina la eficiencia en la conversión de la luz solar en energía eléctrica, $\eta = 6,9 \%$, la cual puede ser comparada con el récord en celdas solares de a-Si:H de simple juntura, que es del 10,2 % [3]. Es decir, se trata de una buena celda solar, aunque no excelente.

Las celdas solares se comportan como fotodiodos rectificadores, favoreciendo la conducción en un único sentido (para tensiones positivas, polarización en directa) y bloqueando el paso de los portadores en sentido contrario (polarización negativa). Dicho esto, en una celda ideal la parte de la curva $J-V$ para tensiones negativas debería ser constante, es decir que el máximo valor posible para la corriente de la celda solar correspondería a la J_{sc} . Observando la curva de $J-V$ de la celda #2, en tensiones negativas el comportamiento de diodo rectificador es bastante bueno, observándose una pequeña pendiente en la curva que puede estar asociada con la resistencia en paralelo de la celda. La celda #1 presenta una pendiente mucho más pronunciada, observándose que para tensiones negativas la corriente fotogenerada es superior a la J_{sc} . Esto nos permite inferir que la resistencia en paralelo es menor que para la celda #2.

Para comprender mejor el efecto de las resistencias en serie y paralelo, se realizó un ajuste de las curvas $J-V$ mostradas en la Figura 4.3.2 con un modelo de la celda solar que incluye el efecto de las resistencias. El modelo se esquematiza en la Figura 4.3.3, e incluye una fuente de corriente que genera una fotocorriente I'_{sc} , un diodo no-ideal con factor de idealidad n , y las resistencias en serie R_s y en paralelo R_{sh} .

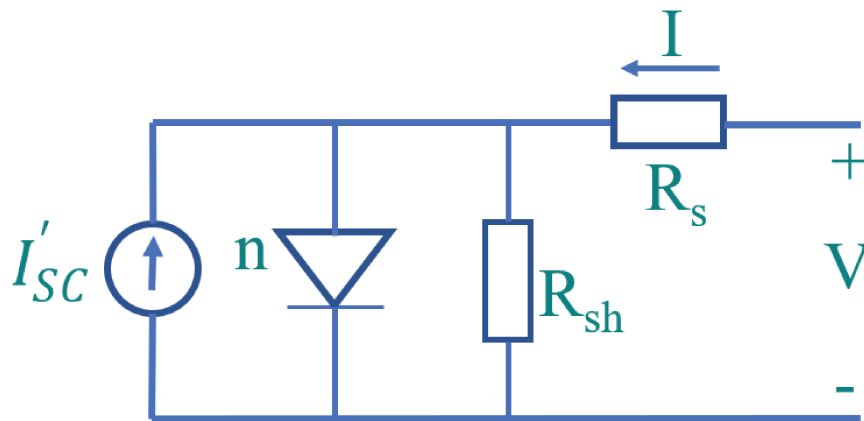


Figura 4.3.3. Modelo de circuito eléctrico de la celda solar, incluyendo una fuente de corriente, un diodo no-ideal, una resistencia en paralelo y una resistencia en serie.

Con este modelo, la ecuación que describe la densidad de corriente en función de la tensión aplicada resulta

$$J = J_0 \left[e^{\frac{q(V-JR'_s)}{nKT}} - 1 \right] + \frac{V-JR'_s}{R'_{sh}} - J'_{SC} , \quad (4.1)$$

donde J_0 es la densidad de corriente de saturación inversa del diodo ($J_0 = \frac{I_0}{A}$), n es el factor de idealidad del diodo, $R'_s = R_s \times A$ es la resistencia serie específica (A es el área de la celda, R'_s tiene unidades de $\Omega \cdot \text{cm}^2$), $R'_{sh} = R_{sh} \times A$ es la resistencia paralelo específica (unidades de $\Omega \cdot \text{cm}^2$), y J'_{SC} es la densidad de corriente que entrega la fuente de corriente ($J'_{SC} = \frac{I'_{SC}}{A}$). Un ajuste de las curvas J-V de la Figura 4.3.2 arroja los siguientes valores para las dos celdas:

Parámetros	Celda #1	Celda #2
J'_{SC} [mA/cm ²]	6,0	12,3
J_0 [mA/cm ²]	$2,53 \times 10^{-7}$	$2,35 \times 10^{-4}$
n []	1,87	3,01
R'_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	1,18	0,68
R'_{sh} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	290	1030

Efectivamente se observa que la resistencia paralelo específica es 3,5 veces menor en la celda #1 que en la celda #2, y la resistencia serie específica es mayor casi

en un factor 2. Estos efectos resistivos, sumados a la baja corriente fotogenerada, hacen que la celda #1 sea menos eficiente.

En los dispositivos fotovoltaicos, la extracción de portadores fotogenerados es un proceso esencial, y la presencia de centros de recombinación dentro de las capas absorbentes deteriora significativamente la densidad de corriente de cortocircuito. Las mediciones de eficiencia cuántica externa permiten explorar el comportamiento de las diferentes zonas que conforman las celdas [4], permitiendo abrir espectralmente la curva J-V. El uso de la expresión matemática 2.13 (ver Capítulo 2) permite determinar, a partir de los espectros de EQE y el flujo de fotones de la fuente de luz utilizada, la J_{SC} de los dispositivos solares. Además, conociendo el espectro de reflectancia de los dispositivos, se puede determinar la IQE como se explicó en el Capítulo 2, usando la expresión 2.14 (ver Capítulo 2). La Figura 4.3.4 muestra los resultados de las mediciones de eficiencia cuántica realizadas sobre las dos celdas.

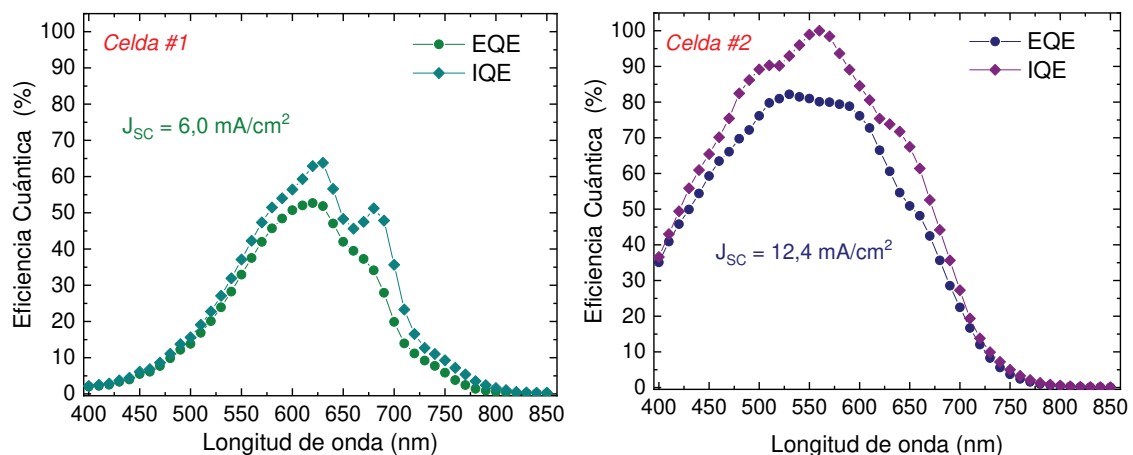


Figura 4.3.4. Medidas de eficiencia cuántica en cortocircuito en función de la longitud de onda para los dispositivos solares #1 y #2.

La medición de las curvas de EQE se realiza en cortocircuito y sin luz de fondo. Para la determinación de la densidad de corriente de cortocircuito, en ambas celdas se hace uso de la expresión 2.13. Los valores obtenidos para ambos dispositivos coinciden efectivamente con los obtenidos desde las curvas J-V. Las longitudes de ondas cortas son absorbidas en la superficie del dispositivo, en el caso de la celda #1, se puede observar que, para las longitudes de ondas cortas, la colección de portadores es muy pobre, menor al 5 %, por lo que se puede inferir una velocidad de recombinación superficial de los portadores fotogenerados muy elevada. También se advierten pérdidas por recombinación en la interfaz entre las capas p/i, adicionalmente al 10 % de

pérdida de luz debido a reflectancia para longitudes de onda entre 400 y 600 nm. Buena parte de los portadores fotogenerados en la capa absorbente se pierden por procesos de recombinación antes de llegar a los contactos eléctricos. El máximo de EQE para este dispositivo es casi del 55 %, obtenido entre los 600 y 650 nm, y el máximo de IQE es de 64 % para 630 nm. Para longitudes de ondas superiores a los 700 nm la EQE comienza a disminuir fuertemente, y tiende a cero para valores superiores a 800 nm.

Para el dispositivo #2 se observa que la colección de los portadores fotogenerados para las longitudes de onda cortas es aceptable, teniendo en cuenta que un 10 % de la luz se pierde por reflectancia, como fue observado en la figura 4.3.1. La luz absorbida en el TCO y en la capa p también se pierde, debido a la alta concentración de defectos de esta última capa. A su vez, los electrones generados en los primeros nanómetros de la capa i deben atravesar todo el espesor de esta capa para llegar hasta la capa n , donde son portadores mayoritarios y pueden ser extraídos por el contacto posterior. En este trayecto sufren eventos de recombinación, por lo que también se pierde una parte de ellos. El máximo de eficiencia cuántica externa en estos dispositivos es observado entre los 550 y 600 nm, correspondiente al 80 %. Descontando la luz perdida por reflexión, la eficiencia cuántica interna llega casi al 100 %. Para longitudes de ondas largas, superiores a los 600 nm, la luz es absorbida en forma más uniforme dentro del dispositivo. La luz absorbida en la parte posterior de la capa i genera huecos que deben atravesar todo el espesor de la capa para llegar a la capa p y al contacto frontal. Estos huecos pueden sufrir recombinación en el trayecto, por lo que hay pérdidas en la colección y por ello la EQE comienza a disminuir. Para luz de energía menor a la banda prohibida del semiconductor, el material se hace transparente tendiendo a cero la EQE para los 800 nm.

A partir de las curvas de EQE también se puede determinar la energía de la banda prohibida de la capa activa de los dispositivos solares, a partir de la derivada de EQE en función de la longitud de onda $\left(\frac{d(EQE)}{d(\lambda)}\right)$. Esto se muestra en la Figura 4.3.5. En los dispositivos #1 se observa un pico en 700 nm, lo cual corresponde a una energía de la banda prohibida de 1,77 eV. Este valor de E_g encontrado en el dispositivo #1, es coincidente con el valor obtenido en el Capítulo 3 a partir de las medidas de transmitancia óptica, donde para una capa de (i) a-Si: H sin dilución de H₂ se obtuvo $E_g = 1,75$ eV. Para los dispositivos #2, se observa un pico en 681 nm, correspondiente a una energía de la banda prohibida a 1,82 eV. La energía de la banda prohibida es diferente en ambos dispositivos, lo cual puede estar asociado a diferentes condiciones

de deposición de los dispositivos solares. Se ha observado en trabajos anteriores que la temperatura de deposición de las capas modifica la energía de la banda prohibida [5], [6], al igual que la incorporación de hidrógeno en la capa activa del dispositivo [7]. Se sabe que el contenido de hidrógeno en el a-Si:H depositado por PECVD disminuye cuando aumenta la temperatura de deposición [1]. También se ha encontrado que un mayor contenido de hidrógeno da lugar a un aumento en la energía de la banda prohibida, lo cual se asocia con un reemplazo de enlaces débiles Si-Si por enlaces más fuertes Si-H [1]. Todo esto es consistente con nuestros resultados, ya que la Celda #2 fue depositada a una menor temperatura que la Celda #1, con lo que se espera un mayor contenido de hidrógeno y una mayor energía de la banda prohibida.

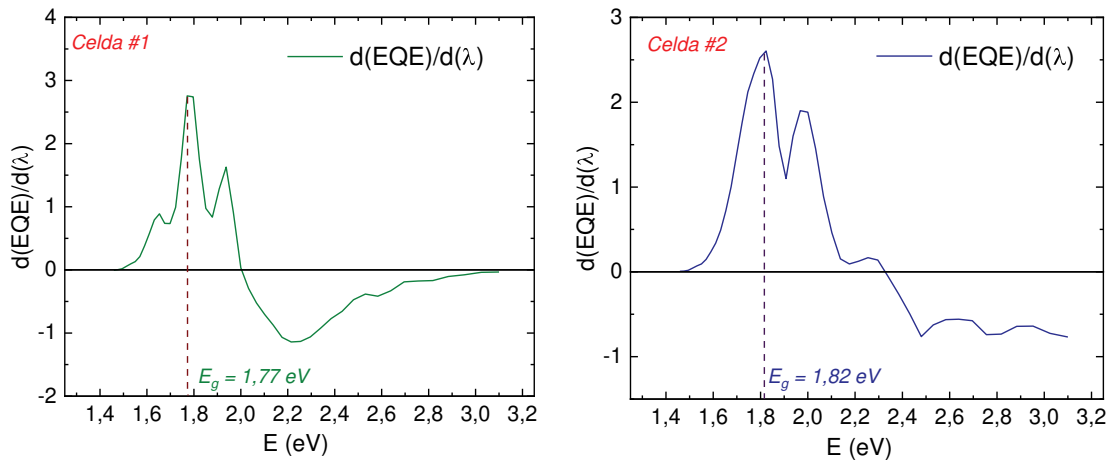


Figura 4.3.5. Determinación de la energía de la banda prohibida (E_g) a partir de $\left(\frac{d(EQE)}{d(\lambda)}\right)$, para los dispositivos solares #1 y #2.

A partir de la energía de la banda prohibida de los dispositivos, es posible determinar el déficit del voltaje de circuito abierto, $V_{OC,def}$, el cual es definido por $V_{OC,def} = E_g/q - V_{OC}$. Este parámetro se encuentra relacionado con la calidad de la capa activa del material y con las pérdidas de portadores debido a la recombinación a través de estados de defectos de la banda prohibida [8]. Para el caso de la celda #1, se tiene un $V_{OC} = 798$ mV y el $V_{OC,def} = 972$ mV. Para el dispositivo #2, también se determinó $V_{OC,def} = 974$ mV. En ambos dispositivos se observa que el déficit del voltaje de circuito abierto es similar, con valores que coinciden con los reportados por otros autores [9]. Este comportamiento, con un valor relativamente grande de $V_{OC,def}$, es típico en celdas solares de silicio amorfo. Como comparación, en las celdas de GaAs pueden observarse valores tan bajos como $V_{OC,def} = 47$ mV. En las celdas de a-Si:H, los cuasi-niveles de

Fermi para cada tipo de portador se encuentran relativamente alejados de los bordes de banda respectivos, como se verá en la próxima sección a partir de simulaciones realizadas [10].

Otro de los parámetros que se puede determinar a partir de la eficiencia cuántica externa es el ancho de la cola de banda de valencia (Energía de Urbach, E_U), que es una propiedad intrínseca del material y nos brinda información sobre el grado de desorden estructural de la red de a-Si:H. Las colas de bandas se determinan a partir de la expresión matemática [8]

$$\ln(EQE) = \frac{h\nu}{E_U} + C, \quad (4.2)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón y C es una constante. Realizando el ajuste de las curvas mostradas en la figura 4.3.4 mediante el uso de la expresión 4.1, se determina la E_U como se muestra en la figura 4.3.6.

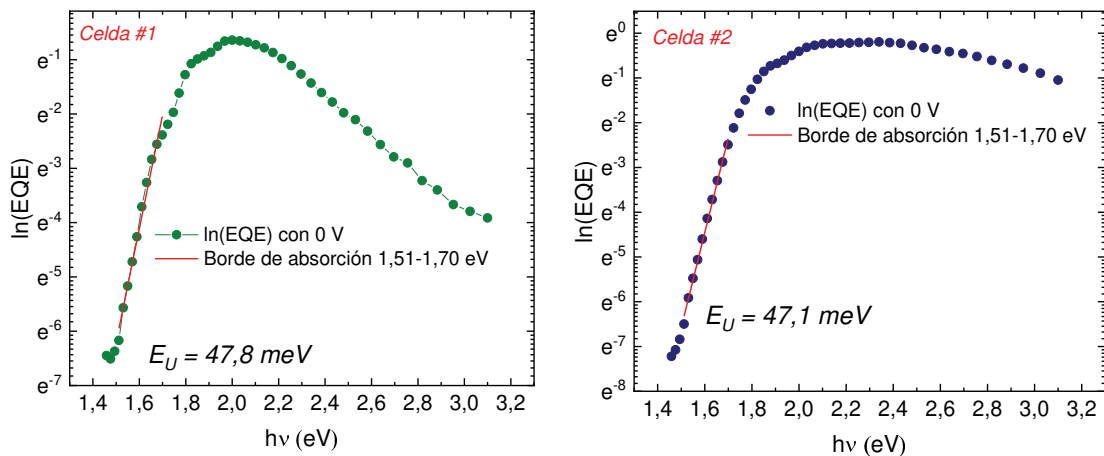


Figura 4.3.6. Determinación de la Energía de Urbach a partir del $\ln(EQE)$ en función de la energía del fotón, en los dispositivos solares #1 y 2.

Las E_U de ambos dispositivos son muy similares, de 47,8 y 47,1 meV para los dispositivos #1 y #2, respectivamente. Estos valores se encuentran cercanos a lo esperado para el a-Si:H de buena calidad, que exhibe valores de $E_U \sim 45$ meV [1]. En otros trabajos también se han encontrados valores cercanos a los calculados en esta Tesis, por ejemplo, para una celda solar PIN con una eficiencia del 8 % [11].

De forma general se puede notar, a partir de las curvas de EQE obtenidas en corto circuito para ambos dispositivos solares, que la calidad de la celda #1 en las diferentes zonas la recolección de los portadores es inferior a la celda #2. Esto se nota

en forma más pronunciada en la zona de longitudes de ondas cortas, donde la celda #1 muestra una muy pobre colección de los portadores. En el máximo de EQE también se observa que la celda #2 presenta un comportamiento superior respecto a la celda #1.

Las mediciones de EQE con tensión aplicada han sido ampliamente usadas para determinar la calidad de los dispositivos fotovoltaicos [12-14]. Con este propósito hemos realizado nuevas mediciones de eficiencia cuántica, con tensiones negativas aplicadas, sobre las celdas #1 y #2. Estas mediciones permiten obtener información complementaria sobre la calidad de las diferentes zonas que conforman las celdas solares. En la figura 4.3.7 se muestran las curvas de EQE de las celdas solares en función de la tensión aplicada.

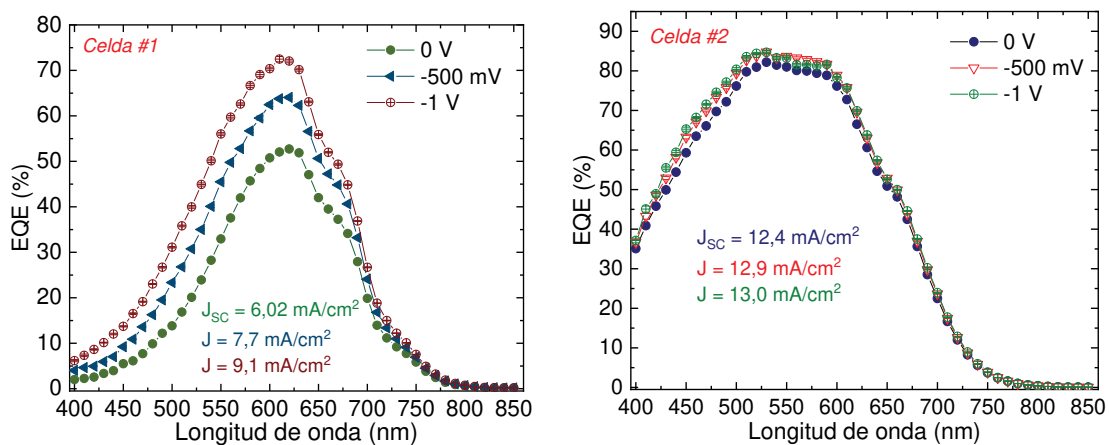


Figura 4.3.7. Eficiencia cuántica externa en función de la tensión aplicada en polarización inversa (0, -500 mV y -1 V) para los dispositivos solares #1 y #2.

En la celda #1 se observa un aumento de la densidad de corriente cuando se aplica una polarización inversa. Se puede observar que la curva de EQE para -500 mV y -1V tiene una mejoría significativa, con un máximo del 70 % de EQE para la máxima tensión aplicada. Esta mejoría en el dispositivo está asociada a las pérdidas de portadores por mecanismos de recombinación. Cuando se aplica un campo externo mejora el campo interno propio del dispositivo, permitiendo coleccionar los portadores que antes se perdían por recombinación sin llegar a los contactos eléctricos del dispositivo. Se podría inferir que en campo interno formado en este dispositivo es débil, por lo cual no es suficiente para separar y coleccionar todos los portadores fotogenerados en la capa absorbente o activa (capa-i). Este comportamiento es consistente con lo observado en la curva J-V de la celda, donde para tensiones negativas se nota una gran pendiente en la curva. Contrariamente, para la celda #2, las curvas no presentan grandes cambios con

tensión aplicada respecto a la curva de EQE medida con 0 V. La ganancia en densidad de fotocorriente para tensiones negativas aplicadas es muy pequeña, apenas con una diferencia de 0,6 mA/cm² para la mayor tensión aplicada (-1V). Esto es consistente con lo observado desde la curva J-V (Figura 4.3.2), donde se aprecia que el comportamiento de fotodiodo rectificador es bueno, con una corriente que depende poco de la tensión negativa aplicada. Es decir que, en esta celda #1, el campo eléctrico interno parece ser suficiente como para coleccionar los portadores fotogenerados

Una forma de analizar en qué zona de la celda solar se encuentran las mayores pérdidas en la colección de cargas, es a través de la pérdida de EQE, definida como $EQE_{loss} = \frac{EQE(-V)}{EQE(0)}$. Los resultados de EQE_{loss} en función de la longitud de onda, para las dos celdas, se muestran en la Figura 4.3.8.

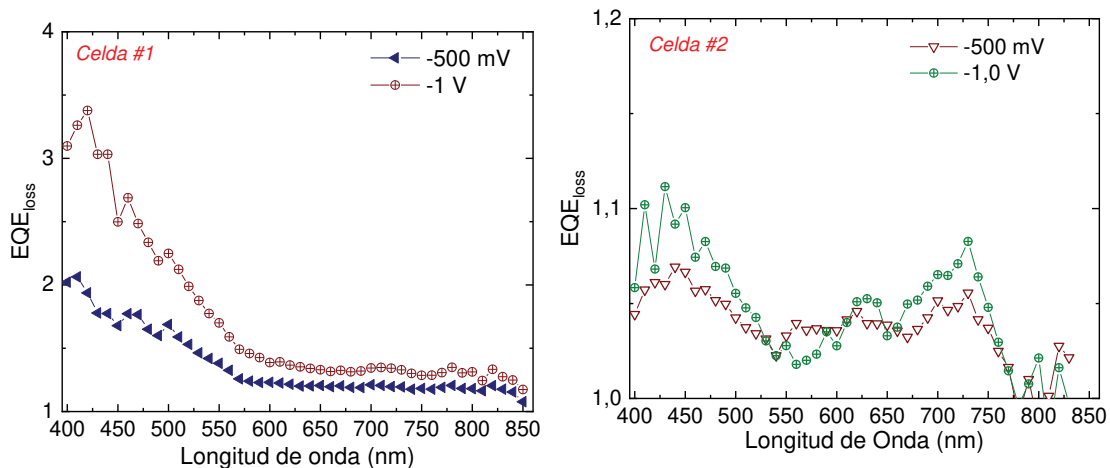


Figura 4.3.8. Pérdida de eficiencia cuántica en función de la longitud de onda para dos tensiones de polarización inversa (-500 mV y -1 V), para los dos dispositivos solares.

Para la Celda #1, se tiene una pérdida de colección importante para las longitudes de onda más cortas, que luego tiende a disminuir. En la zona de 400-500 nm, que corresponde a la luz absorbida en la zona frontal de la capa *i*, la recombinación en la interfaz *p/i* limita la colección de cargas cuando no hay un campo eléctrico interno fuerte. En estos primeros nanómetros de la capa *i* la luz absorbida genera una elevada concentración de electrones, los cuales, si no son extraídos rápidamente por un campo eléctrico fuerte, pueden difundir hacia la capa *p* donde recombinan con los huecos. Es por ello que, en esta Celda #1, el refuerzo del campo eléctrico con una tensión negativa mejora mucho la colección de las cargas. El mayor campo eléctrico aumenta la longitud

de deriva de los electrones, que entonces sí pueden atravesar todo el espesor de la capa i para llegar a la capa n y ser extraídos por el contacto posterior. En cambio, para la Celda #2, la pérdida en la EQE es relativamente pareja para todas las longitudes de onda dentro de la banda prohibida. Las cargas extra que se colectan con la polarización inversa están sólo en el orden del 5 %, es decir que el campo eléctrico interno en esta celda parece ser suficiente como para lograr colectar las cargas. Las pérdidas que se tienen se deben a otros mecanismos que no dependen del campo eléctrico interno.

Hasta ahora, a partir de las técnicas experimentales aplicadas se ha logrado una amplia caracterización de los dispositivos solares analizados. Se ha observado un mejor comportamiento en los dispositivos #2, los cuales presentan una eficiencia superior a los dispositivos #1. Con el objetivo de obtener más información acerca de los procesos que ocurren dentro del dispositivo con mayor eficiencia (#2), se realizan simulaciones a partir del Software D-AMPS-1D, descrito en la siguiente sección.

4.4 Software de simulación D-AMPS-1D.

El software de simulación unidimensional D-AMPS-1D (Desarrollos - Analysis of Microelectronic and Photonic Devices – one Dimensional), se encuentra desarrollado sobre la base de AMPS, el cual fue programado inicialmente en la Universidad de Pennsylvania, EE.UU, durante 1988-1993, por el grupo liderado por el Prof. S. J. Fonash [15]. La letra “D” se refiere a nuevos desarrollos introducidos en AMPS-1D, la mayoría de ellos apuntados a una mejor caracterización y diseño de dispositivos solares de silicio amorfo, cristalino o microcristalinos, introducidos por el Dr. Francisco Rubinelli [16]. En D-AMPS se utilizan la técnica de diferencias finitas y el algoritmo de Newton-Raphson para resolver numéricamente las tres ecuaciones fundamentales de los dispositivos semiconductores (la ecuación de Poisson y las ecuaciones de continuidad de electrones y huecos) con condiciones de contorno apropiadas. La ecuación de Poisson vincula las poblaciones de portadores libres, las poblaciones de cargas atrapadas y las poblaciones de dopantes ionizados con el campo electrostático presente en el semiconductor. En un espacio unidimensional donde los parámetros varían en función de la posición, la ecuación de Poisson viene dada por

$$\frac{d}{dx} \left(\varepsilon(x) \frac{d\Psi}{dx} \right) = q [p(x) - n(x) + N_D(x) - N_A(x) + p_t(x) - n_t(x)] , \quad (4.3)$$

donde Ψ es el potencial electrostático, $\varepsilon(x)$ es la permitividad del material, q es la carga del electrón, $p(x)$ y $n(x)$ son las densidades de huecos y electrones, respectivamente, $N_D(x)$ y $N_A(x)$ son las densidades de impurezas ionizadas donoras y aceptoras, respectivamente. Por último, los términos $p_t(x)$ y $n_t(x)$ son las densidades de los huecos y electrones atrapados en los estados localizados de la banda prohibida del semiconductor. La derivada negativa del potencial electrostático en función de la posición da el campo eléctrico $\xi = -\frac{d\Psi}{dx}$.

Las ecuaciones de continuidad describen el flujo de portadores libres, junto a las tasas de recombinación (R) y generación óptica (G_{op}) de pares e-h, que con la ecuación de Poisson completan la descripción del transporte eléctrico de electrones y huecos en las bandas de conducción y valencia, respectivamente.

$$\frac{1}{q} \left(\frac{dJ_n}{dx} \right) = -G_{op}(x) + R(x), \quad (4.4)$$

$$\frac{1}{q} \left(\frac{dJ_p}{dx} \right) = G_{op}(x) - R(x), \quad (4.5)$$

donde J_n y J_p corresponden a las densidades de corriente de electrones y huecos, respectivamente. Las derivadas de las densidades expresan el flujo neto entrante o saliente en un diferencial de volumen, mientras que G_{op} incluye las fuentes y R las pérdidas de portadores dentro del volumen. Las densidades de corrientes quedan definidas de forma muy general, de las siguientes maneras para ser utilizadas en D-AMPS:

$$J_n(x) = q\mu_n n \left(\frac{dE_{Fn}}{dx} \right), \quad (4.6)$$

$$J_p(x) = q\mu_p p \left(\frac{dE_{Fp}}{dx} \right), \quad (4.7)$$

donde μ_n y μ_p son las movilidades de electrones y huecos, respectivamente, y E_{Fn} y E_{Fp} son los cuasi-niveles de Fermi para electrones y huecos. Este concepto es empleado cuando el sistema se encuentra fuera del equilibrio térmico. Cuando el sistema se encuentra en equilibrio, los cuasi-niveles de Fermi son remplazados por el nivel de Fermi del material con las concentraciones en equilibrio.

Aquí se realizó una breve descripción del sistema de ecuaciones no lineales y acopladas principales, que resuelve el software de D-AMPS-1D. A partir del mismo se puede evaluar la curva densidad de corriente-voltaje (J-V) en condiciones de oscuridad e iluminación, la eficiencia cuántica externa, la reflectividad, el campo eléctrico, las concentraciones de portadores libres y atrapados, las corrientes de electrones y de huecos, la distribución de carga espacial, el campo eléctrico, las tasas de recombinación y de generación, el diagrama de bandas en condiciones de equilibrio y fuera de equilibrio, etc. Una descripción detalla sobre todo el software D-AMPS-1D se encuentra en el manual [17].

Para la simulación de los dispositivos solares PIN se introducen los parámetros que caracterizan a cada capa del dispositivo solar. También se insertan los parámetros habituales asociados al contacto frontal y posterior. La temperatura para el desarrollo de la simulación es fijada en 300 K. En las siguientes tablas se muestran los diferentes parámetros de entrada en el código. La tabla 4.3.1 muestra los parámetros insertados para cada capa, mientras que la tabla 4.3.2 presenta los parámetros generales asociados con los contactos eléctricos.

Tabla 4.3.1. Parámetros de entrada en el código D-AMPS-1D. Se introducen los espesores de las diferentes capas que conforman el dispositivo, la energía de la banda prohibida (E_g), las movilidades de electrones y huecos (μ_n y μ_p), respectivamente, la permitividad relativa ($\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$), definida como la permitividad del material sobre la permitividad del vacío (ϵ_0), la afinidad electrónica, y la densidad de estados aceptores o donores (N_A/N_D), respectivamente.

<i>Parámetros</i>	<i>(p) a-SiC:H</i>	<i>(i) a-Si:H</i>	<i>(n) a-Si:H</i>
<i>Espesor (nm)</i>	<i>20</i>	<i>260</i>	<i>20</i>
<i>E_g (eV)</i>	<i>1.9</i>	<i>1.82</i>	<i>1.72</i>
<i>μ_n ($cm^2/V-s$)</i>	<i>10</i>	<i>10</i>	<i>10</i>
<i>μ_p ($cm^2/V-s$)</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>
<i>ϵ_r</i>	<i>7.2</i>	<i>11.9</i>	<i>11.9</i>
<i>Afinidad electrónica (eV)</i>	<i>3.94</i>	<i>4.03</i>	<i>4.03</i>
<i>N_A/N_D (cm^{-3})</i>	<i>1×10^{19}</i>	<i>-</i>	<i>1×10^{19}</i>

Tabla 4.3.2. Parámetros generales del dispositivo usados durante la simulación. Para el contacto frontal se muestran las velocidades de recombinación superficial de electrones y huecos (SNO y SPO), barrera de los electrones en el contacto eléctrico frontal (PSIBO) y por último en índice de refracción del contacto frontal con el medio (RITOP). En contacto posterior tendremos los mismos parámetros, la velocidad de recombinación superficial de electrones y huecos (SNL y SPL), respectivamente, la barrera para los electrones (PSIBL) y por el último el índice de refracción con el medio (RIBOT).

Contacto Frontal		Contacto Posterior	
PSIBO	1,53 (eV)	PSIBL	0,24 (eV)
SNO	2×10^9 (cm/s)	SNL	2×10^7 (cm/s)
SPO	2×10^9 (cm/s)	SPL	2×10^9 (cm/s)
RITOP	1,48	RIBOT	1

Los parámetros de entrada para realizar la simulación, son los usados comúnmente para celdas de PIN de silicio amorfo. Es sabido que la capa frontal de carburo de silicio amorfo tipo-p tiene un valor de E_g de entre 1,8-1,9 eV. Es importante que el gap de esta capa-p frontal sea elevado para evitar en lo posible la absorción de luz en la misma, ya que por ser una capa fuertemente dopada posee una alta densidad de defectos que actúan como centros de recombinación [18]. La energía de la banda prohibida de la capa activa fue determinada experimentalmente (ver Figura 4.3.5). Los valores de las densidades de estados aceptores y donores (N_A/N_D), la permitividad relativa ϵ_r y la afinidad electrónica, son parámetros comúnmente empleados cuando se utiliza el código D-AMPS-1D [19]. También los parámetros generales de las Tabla 4.3.2 son valores estándar que se usan en este tipo de simulaciones, lo mismo que las movilidades de electrones y huecos [20].

En la Figura 4.4.1 se muestra la curva J-V simulada de la celda #2, comparada con la curva experimental. Para realizar el ajuste, se modificaron fundamentalmente las densidades de estados dentro de la banda prohibida para las distintas capas que conforman la celda, moviéndonos dentro del rango de valores considerados aceptables. Las densidades de estados que proporcionaron el ajuste mostrado en la Figura 4.4.1 se presentan en la Figura 4.4.2. Se observa que, para estos parámetros de entrada dentro del código, se obtiene un buen ajuste de la medida experimental.

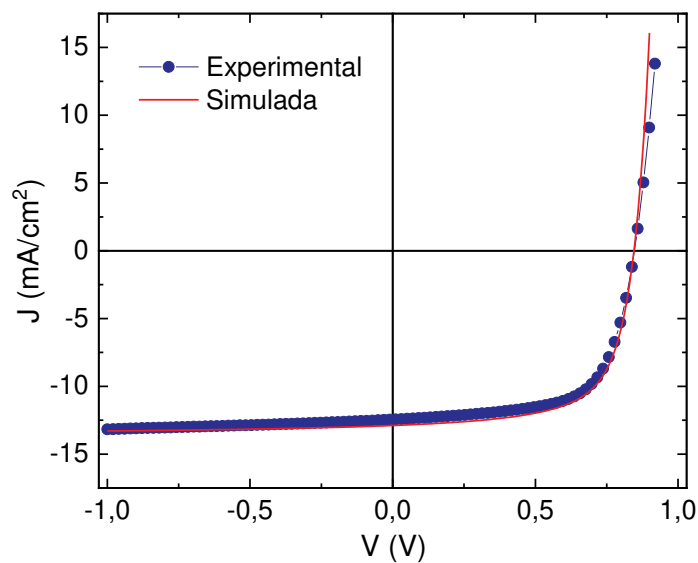


Figura 4.4.1. Ajuste cuantitativo de la curva densidad de corriente en función del voltaje. Celda #2, curva experimental (símbolos) y ajustada mediante la simulación con el código D-AMPS-1D (línea roja).

De la curva simulada también se determinaron los parámetros característicos que avalan la calidad del dispositivo, los cuales se muestran en la tabla 4.3.3. Se puede observar una buena correspondencia con los parámetros obtenidos experimentalmente. Se nota una pequeña diferencia en la eficiencia del dispositivo, menor al 3%, la cual se debe precisamente a la pequeña diferencia entre las densidades de corriente de cortocircuito de la celda experimental y la simulada.

Tabla 4.3.3. Parámetros característicos obtenidos a partir de la simulación del dispositivo solar y los obtenidos a partir de la medición de la curva J-V

Parámetros	Curva Simulada	Curva Experimental
V_{oc} (mV)	845	846
J_{sc} (mA/cm ²)	12,89	12,46
FF (%)	65,70	65,67
η (%)	7.15	6,91

En la figura 4.4.2 se muestran las densidades de estados de las diferentes capas que conforman la celda solar (*p-i-n*), representada por dos Gaussianas (donora y aceptora) en cada capa, y por dos colas de banda (cola de banda de valencia, *CBV* y cola de banda de conducción, *CBC*).

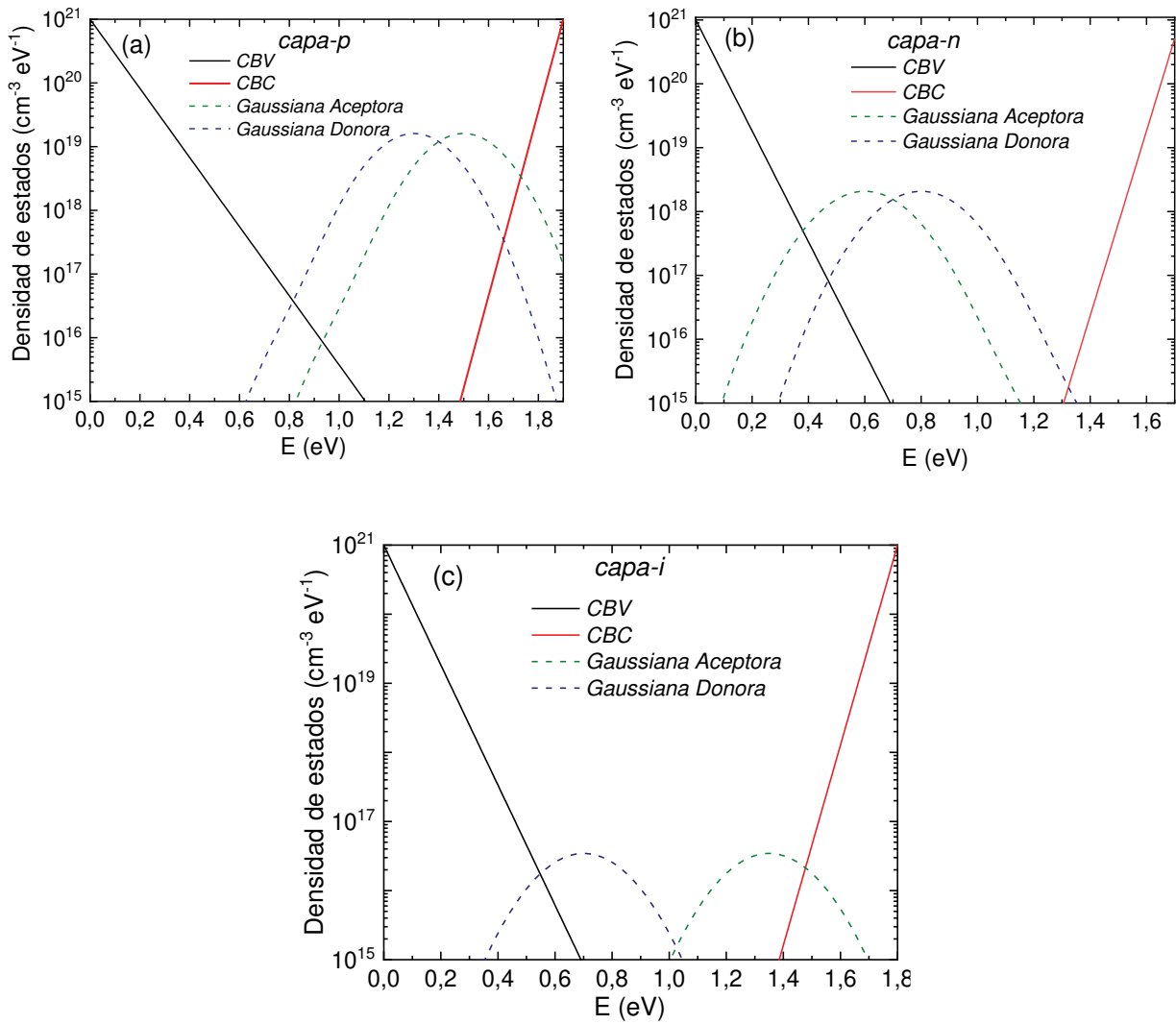


Figura 4.4.2. Densidades de estados en función de la energía dentro de la banda prohibida para cada capa del dispositivo solar (p-i-n). (a) Densidad de estados de la capa-p, Gaussiana aceptora (línea verde discontinua) y Gaussiana donora (línea azul discontinua). (b) Densidad de estados de la capa-n, Gaussiana aceptora (línea verde discontinua) y Gaussiana donora (línea azul discontinua). (c) Densidad de estados de la capa-i, Gaussiana aceptora (línea verde discontinua) y Gaussiana donora (línea azul discontinua).

Para la capa-p, mostrada en la figura 4.2.2 (a), la densidad total de defectos es de $5,25 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, tanto para la Gaussiana donora como para la aceptora. Las Gaussianas se encuentran distribuidas dentro de la banda prohibida de la capa-p en las posiciones 1,3 eV para la donora y 1,5 eV para la aceptora, y ambas tiene una desviación estándar de 0,13 eV. Las energías características de las colas de bandas son de 80 meV para la CBV y 30 meV para la CBC.

La alta densidad de defectos y la CBV ancha son resultados esperables para una capa de a-SiC:H muy dopada, con un alto grado de desorden [16,19]. La posición energética de las Gaussianas cercanas al borde de banda de conducción es lo que se ha encontrado para muestras tipo-p [19]. En la capa-n, mostrada en la figura 4.4.2 (b), la densidad de defectos asociada a cada Gaussiana es de $6,78 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Las posiciones energéticas dentro de la banda prohibida son 0,7 eV para la Gaussiana donora y 0,9 eV para la aceptora, con anchos de 0,13 eV. En este caso, las energías características asociadas a las colas de banda son de 50 meV para la CBV y de 30 meV para la CBC. Nuevamente, por ser una capa muy dopada la densidad de defectos es alta, y por ser una capa tipo-n las Gaussianas se encuentran desplazadas hacia la banda de valencia [19]. Finalmente, en la figura 4.4.2 (c), se observan las densidades de defectos para la capa-i. Por ser una capa poco dopada, la densidad de defectos es menor que para las capas dopadas (p y n). La capa- i tiene un valor de densidad de defectos de $1,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, tanto para la Gaussiana donora como para la aceptora. Los centros de las Gaussianas se encuentran en 0,7 eV para la donora y 1,35 eV para la aceptora. Las energías características de las colas de banda resultan 50 meV para la CBV y 30 meV para la CBC, que se encuentran dentro del rango de valores usualmente encontrados para el a-Si:H intrínseco [1].

De dicha simulación también se puede obtener la curva de eficiencia cuántica externa. El ajuste de la eficiencia cuántica externa se muestra en la figura 4.4.3. Para este parámetro no se obtuvo un ajuste de la curva experimental tan bueno como el observado en la curva J-V, obtenido a partir de los mismos parámetros de entrada en el código. Este comportamiento puede estar asociado a los parámetros ópticos observados en la Figura 4.3.1, donde se encontró que el dispositivo presenta pérdidas en la absorción de la luz y una fuerte dispersión de la misma. Esto se observa en la curva de EQE simulada, sobre todo en la superficie del dispositivo, donde la pérdida es más marcada. Para las longitudes de ondas largas se observa una mejor correlación entre la curva experimental y la simulada.

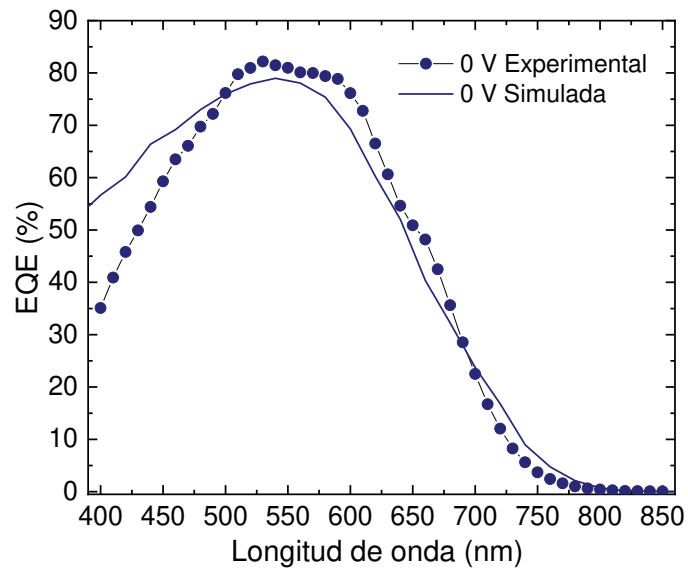


Figura 4.4.3. Ajuste cuantitativo de la curva de EQE medida en corto circuito. Celda #2, curva experimental (símbolos) y ajustada mediante la simulación con el código D-AMPS-1D (línea Azul).

En el caso de las curvas de EQE modeladas con polarización inversa aplicada, que se presentan en la Figura 4.4.3, muestran el mismo comportamiento que las curvas experimentales (figura 4.3.7). De estas curvas se puede apreciar que efectivamente la pérdida por recombinación de los portadores fotogenerados es baja. Se observa una pequeña ganancia en la eficiencia cuántica externa con tensión aplicada entre los 400 y 650 nm, respecto a la EQE medida con 0 V, lo cual es coincidente con lo observado desde la curva J-V, que para tensiones negativas muestra una curva bastante plana, con una pendiente muy pequeña. En el insertado de la figura 4.4.4 se muestra un detalle de la parte más afectada por las tensiones negativas.

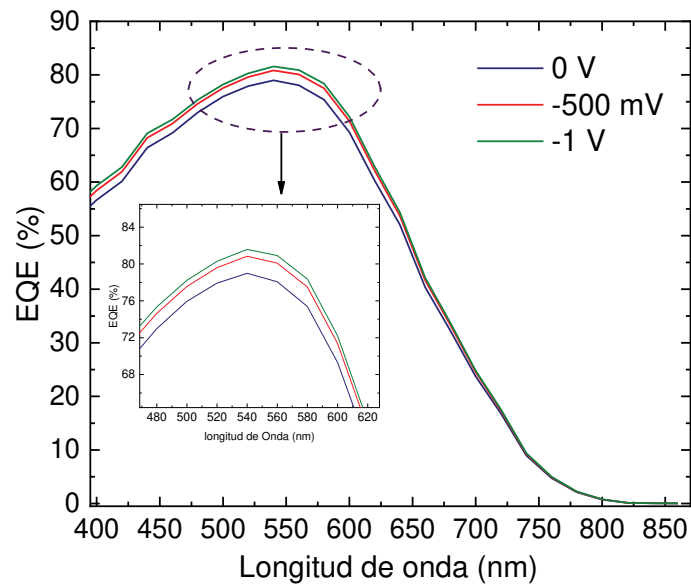


Figura 4.4.4. Curvas de EQE en función de la tensión aplicada, modeladas desde el código D-AMPS-1D (líneas).

Uno de los parámetros importantes que determinan la calidad de los dispositivos fotovoltaicos es la densidad de corriente de cortocircuito, la cual afecta de forma directa la eficiencia del dispositivo. La densidad de corriente total está definida por la suma de las densidades de corriente de electrones y de huecos a través del dispositivo solar (ver figura 4.4.5).

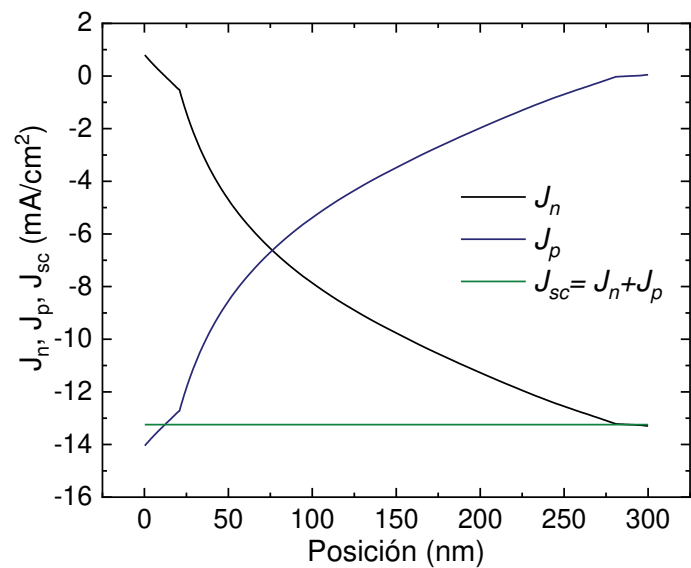


Figura 4.4.5. Densidad de corriente de electrones y huecos, J_n y J_p , respectivamente. Densidad de corriente de corto circuito $J_{sc} = J_n + J_p$ del dispositivo solar.

Las densidades de corriente de electrones y huecos muestran el comportamiento típico a través del dispositivo. La J_p tiene su máximo en la capa-p, donde los huecos son los portadores mayoritarios. Esta densidad de corriente va disminuyendo hacia el interior de la capa-i, para finalmente hacerse mínima en la capa n. Lo contrario ocurre con J_n , que es mínima en la capa p, para luego ir aumentando a medida que atraviesa la capa i. Finalmente, en la capa-n alcanza el máximo donde los electrones son los portadores mayoritarios. La densidad de corriente de corto circuito es la suma de ambas corrientes, $J_n + J_p$, y debe permanecer constante en todo el dispositivo solar ($J_{SC} = 12,89 \text{ mA/cm}^2$), lo que es observado en la figura 4.4.5.

Uno de los parámetros que afecta o limita la densidad de corriente de corto circuito es el campo eléctrico (ξ) que se establece en el interior del dispositivo. El campo eléctrico debe ser alto con el fin de poder separar y recolectar el máximo número de pares $e-h$ fotogenerado en la capa-i, donde se absorbe en 90 % de la luz que absorbe el dispositivo solar. La formación del campo, a su vez, depende de la distribución de carga espacial, mostrada en la figura 4.4.6 (a). Todas estas figuras corresponden a la condición de cortocircuito.

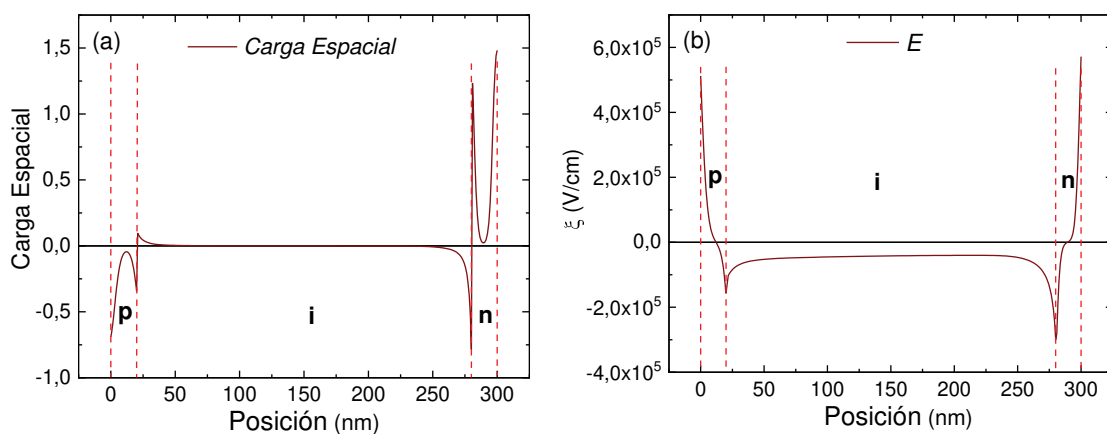


Figura 4.4.6. (a) carga espacial en función de la posición y (b) campo eléctrico en función de la posición.

Se observa cómo la distribución de cargas en las interfaces no es homogénea. En la capa p las cargas negativas corresponden a los aceptores ionizados. En la interfaz entre las capas p/i , se observan cargas positivas ubicadas del lado i y cargas negativas del lado p , lo que da lugar a un campo eléctrico fuerte hacia $-x$. Lo mismo es observado en la interfaz entre las capas i/n , donde se tienen cargas negativas del lado i y positivas

del lado n (donores ionizados). Mientras que en el volumen de la capa- i se puede ver que la distribución de carga espacial es nula, lo cual es correcto debido a que esta capa es intrínseca. Desde la distribución de carga espacial se puede deducir el campo eléctrico formado en el interior del dispositivo, el cual será negativo en todo el dispositivo excepto en la primera parte de la capa p y en la última de la capa n . El campo eléctrico, mostrado en la figura 4.4.6 (b), tendrá una forma definida por la distribución de carga espacial. En la interfaz p/i el campo eléctrico es menor que en la interfaz i/n , debido a un menor número de cargas positivas y negativas. A través de la capa i se observa un campo más pequeño, del orden de -4×10^4 V/cm. En cambio, el campo eléctrico formado en las interfaces del dispositivo es elevado, entre $-1,5 \times 10^5$ V/cm en la interfaz p/i y $-2,9 \times 10^5$ V/cm en la i/n , garantizando la separación y recolección de los portadores fotogenerados en la capa- i o activa.

Por otro lado, en el dispositivo se observa una elevada generación óptica de pares e-h (ver Figura 4.4.7 (a)), lo que es favorable. Sin embargo, a su vez se observa que la recombinación total de los portadores también es elevada (ver Figura 4.4.7 (b)), que contrarresta tener una mayor eficiencia en el dispositivo solar.

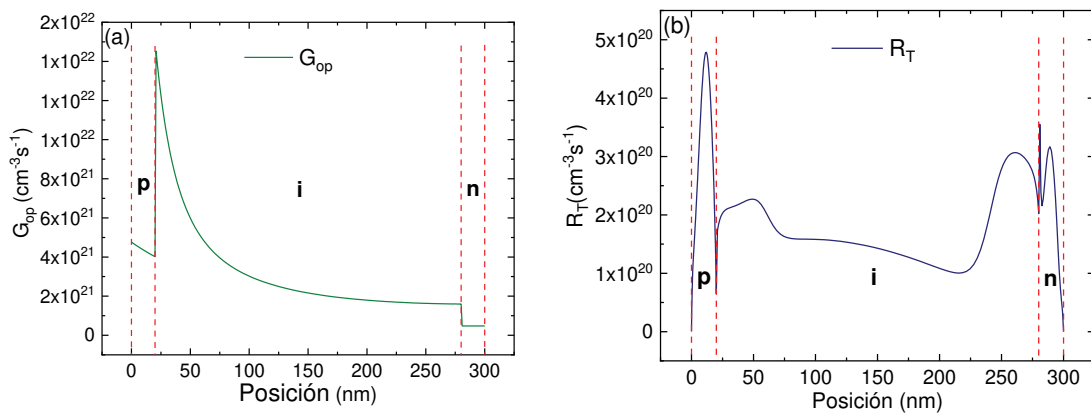


Figura 4.4.7. (a) generación óptica (G_{op}) de los portadores en función de la posición en el dispositivo. y (b) Recombinación total (R_T) de los portadores en función de la posición del dispositivo.

La generación de los foto-portadores, observada en la figura 4.4.7 (a), muestra de qué manera ocurre la generación de pares e-h a través de las diferentes capas que conforman el dispositivo solar. En la zona frontal (capa- p), la generación es relativamente baja (del orden de $4 \times 10^{21} cm^{-3}s^{-1}$), lo cual es esperable debido al elevado gap ($E_g = 1,9$ eV) y el delgado espesor de la película. En la interfaz p/i la generación

alcanza un máximo de $1,32 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, debido al menor $E_g = 1,82 \text{ eV}$ y al elevado coeficiente de absorción que posee esta capa. Efectivamente, este comportamiento es el deseado en una celda PIN, que la mayor cantidad de pares e-h sean generados en la capa activa del material, la cual es menos defectuosa al ser una capa intrínseca. Se observa que G_{op} va disminuyendo a medida que se atraviesa el volumen de la capa activa, debido a que la luz va siendo absorbida progresivamente. Finalmente, en la zona posterior del dispositivo (interfaz i/n), cae nuevamente la generación debido al menor coeficiente de absorción en esta capa. Contrariamente a lo que ocurre con la generación óptica, se observa en la figura 4.4.7 (b) que la recombinación en la capa- p es elevada, del orden de $10^{20}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Esta capa se encuentra fuertemente dopada, lo que implica una alta densidad de defectos y alta recombinación. Es por ello que se trata de minimizar la absorción de luz en esta capa, ya que prácticamente todos los pares e-h generados se pierden por recombinación. En la interfaz p/i la recombinación disminuye, debido al campo eléctrico intenso que extrae los portadores generados. De hecho, la mayor recombinación se da en el centro de la capa p , donde el campo eléctrico tiende a cero. En el volumen de la capa activa, la recombinación se mantiene prácticamente constante, pero tiene un pico sobre la parte posterior de la capa i . Finalmente, se tiene otro pico en el centro de la capa n , donde el campo eléctrico vuelve a ser cero. Se observa que la recombinación en el dispositivo solar alcanza el máximo en la zona frontal, por donde ingresa la luz y se tiene la mayor generación óptica de pares e-h. En la zona posterior los mecanismos de generación y recombinación son menos pronunciados.

Dentro de los resultados que arroja el código D-AMPS-1D, se encuentran las estructuras de bandas formadas entre las tres capas que conforman el dispositivo solar. En la Figura 4.4.8 se muestran los diagramas de bandas, en condiciones de equilibrio a oscuras y en cortocircuito bajo iluminación.

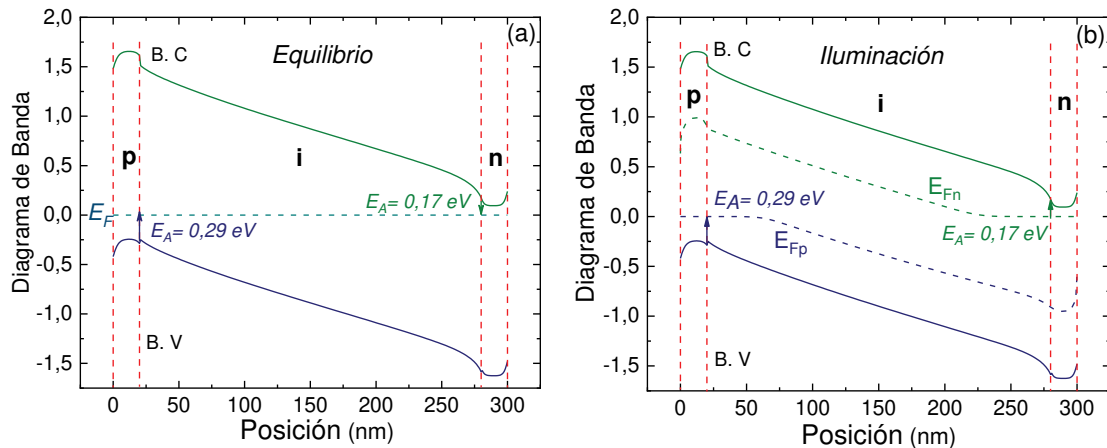


Figura 4.4.8. (a) estructura de bandas en condiciones de equilibrio; en color azul se muestra la Banda de Valencia, en color verde la Banda de Conducción y en líneas discontinuas la Energía de Fermi en función de la posición en el dispositivo, y (b) estructura de bandas fuera del equilibrio (cortocircuito) en función de la posición en el dispositivo; donde se muestran los cuasi-niveles de Fermi para electrones y huecos.

La estructura de bandas en equilibrio (Figura 4.4.8 (a)) muestra cómo el nivel de Fermi es constante en todo el dispositivo, tomado como cero de energía en D-AMPS. En las interfaces p/i e i/n se observan las diferencias de energía entre las bandas de valencia y de conducción, respectivamente, con E_F . La energía de activación E_A se define como la diferencia de energía entre el borde de banda correspondiente y la posición del nivel de Fermi, $E_C - E_F$ o $E_F - E_V$. Para la interfaz p/i , $E_A = 0,29$ eV, encontrándose más próximo el nivel de Fermi a la banda de valencia por el carácter tipo-p de la película. En la interfaz i/n , $E_A = 0,17$ eV, valor que concuerda con la energía de activación encontrada en el Capítulo 3 para las películas dopadas tipo-n. Entre ambas energías de activación, se observa que la correspondiente a la interfaz i/n es menor que la determinada en p/i , esto corrobora la mayor dificultad para lograr un dopaje tipo-p efectivo en el a-SiC:H usado como capa frontal. Para pasar de un nivel de Fermi próximo a la banda de valencia en la capa-p a un nivel de Fermi próximo a la banda de conducción en la capa-n, las bandas deben curvarse en el interior del dispositivo. Esto se corresponde con el campo eléctrico interno mostrado anteriormente.

Cuando el dispositivo se encuentra fuera del equilibrio (bajo iluminación y en condición de cortocircuito, como se observa en la figura 4.4.8 (b)), el nivel de Fermi ya no es continuo, sino que se desdobra dando lugar a los cuasi-niveles de Fermi (E_{Fn} y E_{Fp}) de electrones y huecos, respectivamente. Sin embargo, como no hay tensión

externa aplicada, la curvatura de las bandas es la misma que para equilibrio a oscuras. El cuasi-nivel de Fermi para huecos del lado p coincide con el cuasi-nivel de Fermi para electrones del lado n, estando ambos en el cero de energía. La energía de activación es invariante ante la nueva situación fuera del equilibrio.

El código de D-AMPS-1D es una herramienta muy versátil para predecir el comportamiento de los dispositivos solares, tanto tipo PIN como con otras configuraciones [17]. Se han realizado varios trabajos en los que se estudia cómo variaciones del espesor de la capa activa, o de otros parámetros, influyen sobre el comportamiento del dispositivo [19], [21], [22].

4.5 Conclusiones.

Se fabricaron dispositivos solares de silicio amorfo tipo PIN, a partir del método *PECVD*. De las mediciones ópticas de transmitancia y reflectancia, se observó que en ambos dispositivos se tiene una pérdida de luz por reflectancia del orden del 10% en las longitudes de ondas cortas. Los dispositivos fabricados en Francia mostraron una mayor dispersión de la luz que los dispositivos fabricados en nuestro laboratorio. Se realizó la caracterización optoelectrónica de las celdas solares tipo PIN. A partir de la medición *J-V*, se determinaron los parámetros característicos de los dispositivos fotovoltaicos. La celda solar #2 mostró mejor eficiencia de conversión fotovoltaica ($\eta = 6,91\%$), respecto al dispositivo #1 ($\eta = 2,18\%$). Desde las mediciones de EQE sin tensión aplicada, se determinó la corriente de corto circuito de ambos dispositivos y la energía de la banda prohibida de la capa intrínseca. Este último parámetro es diferente en ambos dispositivos, ya que se midió 1,77 y 1,82 eV para los dispositivos #1 y #2, respectivamente. La J_{sc} , obtenida de las medidas de EQE, corroboró el valor obtenido desde las curvas de *J-V*. En ambos dispositivos se determinó el $V_{OC,def}$, como así también la E_u , obteniéndose valores similares para ambos. El $V_{OC,def}$ es en ambos dispositivos superior al V_{OC} .

Las mediciones de EQE en función de la polarización inversa, permitieron abrir espectralmente la curva *J-V* para las tensiones de -500 mV y -1 V. La influencia de la tensión externa sobre la densidad de corriente fue superior en los dispositivos #1 que en los #2. Esto permitió verificar que la pérdida por recombinación es superior en los dispositivos #1, donde el campo externo aplicado mejora la colección de portadores considerablemente en la zona superficial y en el volumen del dispositivo. En cambio, en

los dispositivos #2 la influencia del campo externo es muy inferior, ya que apenas modifica la zona frontal del dispositivo. Todo esto se reflejó en las curvas de EQE con campo aplicado.

Mediante el uso del software D-AMPS-1D, se realizó el ajuste cuantitativo de las curvas J-V y EQE. Se encontró la densidad de estados en las distintas capas que permite reproducir las curvas experimentales. Los parámetros característicos obtenidos a partir de la simulación guardaron una buena correlación con los parámetros experimentales, con una diferencia menor al 3 % entre las eficiencias, asociada a la diferencia entre la J_{sc} simulada y la experimental. En el ajuste de la curva de EQE con 0 V, se observó una diferencia entre las curvas experimental y simulada, sobre todo en la zona frontal del dispositivo. Esto se adjudica a la gran dispersión de la luz, vistas desde las medias de reflectancia y transmitancia. A pesar de esta diferencia en la zona frontal, se pudieron reproducir las curvas de EQE con tensión aplica, donde se observó el mismo comportamiento visto en las curvas experimentales.

A partir de la simulación por medio del código D-AMPS-1D, se pudo extraer información adicional sobre otros parámetros clave que tienen relación directa con el rendimiento del dispositivo solar. Se observó la distribución de carga espacial en el dispositivo, la cual guarda una relación directa con el campo eléctrico interno de la celda solar. Se obtuvieron las densidades de corriente de electrones y huecos, con las cuales queda definido el carácter continuo de la J_{sc} a través de todo el dispositivo.

Se analizó la generación óptica y la recombinación total del dispositivo solar. Se logró identificar las zonas del dispositivo donde se produce la mayor generación de pares e-h, la cual efectivamente se encuentra en la capa activa del material. Al mismo tiempo, mediante la simulación del dispositivo se pudo ver que la mayor pérdida por recombinación tiene lugar en la capa-p, debido a la gran densidad de defectos que se encuentran en ella. Finalmente se mostraron los diagramas de bandas, en equilibrio (oscuridad) y en condiciones de cortocircuito bajo iluminación. Desde el diagrama de bandas en equilibrio se determinó la energía de activación para las capas p y n . Cuando el dispositivo se encuentra fuera de equilibrio el nivel de Fermi se desdobra en los cuasi-niveles de Fermi de electrones y huecos, que intervienen en las respectivas densidades de corriente.

4.6 Referencias Bibliográficas

- [1] R. A. Street, "Hydrogenated amorphous silicon," Cambridge solid state science series, Cambridge University Press, United Kingdom, 1991, ISBN: 0521 371 562
- [2] M. Stuckelberger, R. Biron, N. Wyrsh, F. J. Haug, and C. Ballif, "Review: Progress in solar cells from hydrogenated amorphous silicon," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 76, no. November, pp. 1497–1523, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.190.
- [3] NREL (2022). Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (Acceso 28/06/2022)
- [4] 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, 2016, doi: 10.1063/1.4960698.
- [5] J. K. Saha, B. Bahardoust, K. Leong, A. B. Gougam, N. P. Kherani, and S. Zukotynski, "Spectroscopic ellipsometry studies on hydrogenated amorphous silicon thin films deposited using DC saddle field plasma enhanced chemical vapor deposition system," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 9, pp. 2863–2866, 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2010.12.074.
- [6] A. ben Abdelmoumen, R. Cherfi, M. Kechoune, and M. Aoucher, "Hydrogenated amorphous silicon deposited by pulsed DC magnetron sputtering. Deposition temperature effect," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 1, pp. 369–371, 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2008.08.133.
- [7] P. Chaudhuri, Swati Ray and A. K. Barua, "The effect of mixing hydrogen whit silane on the electronic and optical properties of hydrogenated amorphous silicon thin films," *Thin Solid Films*, vol. 113, pp. 261–270, 1984.
- [8] J. Chantana, Y. Kawano, T. Nishimura, A. Mavlonov, and T. Minemoto, "Impact of Urbach energy on open-circuit voltage deficit of thin-film solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 210, no. February, p. 110502, 2020, doi: 10.1016/j.solmat.2020.110502.
- [9] U. Rau, B. Blank, T. C. M. Müller, and T. Kirchartz, "Efficiency Potential of Photovoltaic Materials and Devices Unveiled by Detailed-Balance Analysis," *Physical Review Applied*, vol. 7, no. 4, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1103/PhysRevApplied.7.044016.
- [10] R. R. King *et al* "Band gap-voltage offset and energy production in next-generation multijunction solar cells," *Prog. Photovolt: Res. Appl*, pp.797–812, 2011, doi: 10.1002/pip.1044
- [11] V. Dalal, R. Knox, and B. Moradi, "Measurement of Urbach edge and midgap states in amorphous silicon p-i-n devices," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 31, no. 3, pp. 349–356, 1993, doi: 10.1016/0927-0248(93)90129-Q.
- [12] X. X. Liu, and J. R. Sites, "Solar-cell collection efficiency and its variation with voltage," *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 1, pp.577-581, (1994), <https://doi.org/10.1063/1.355842>
- [13] D.L. Batzner *et al* "Study of spatially resolved impurity diffusion in CdTe solar cells using voltage dependent quantum efficiency," *Thin Solid Films* pp-431–432, (2003), doi:10.1016/S0040-6090(03)00191-3

- [14] J. R. Sites , H. Tavakoliant and R. A. Sasala, “Analysis Of Apparent Quantum Efficiency ,” *Solar cells*, vol. 29, pp. 39–48, 1990
- [15] P. J. McElheny, J. K. Arch, H. S. Lin, and S. J. Fonash, “Range of validity of the surface-photovoltage diffusion length measurement: A computer simulation,” *Journal of Applied Physics*, vol. 64, no. 3, pp. 1254–1265, 1988, doi: 10.1063/1.341843.
- [16] F. A. Rubinelli, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp, “Microcrystalline n-i-p tunnel junction in a-Si:H/a-Si:H tandem cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 7, pp. 4010–4018, 2001, doi: 10.1063/1.1352032.
- [17] S. J. Fonash et al., “a Manual for Amps-1D,” The Center for Nanotechnology Education and Utilization The Pennsylvania State University, pp. 1–59, 1997.
- [18] D. Zhang, D. Deligiannis, G. Papakonstantinou, R. A. C. M. M. van Swaaij, and M. Zeman, “Optical enhancement of silicon heterojunction solar cells with hydrogenated amorphous silicon carbide emitter,” *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 4, no. 6, pp. 1326–1330, 2014, doi: 10.1109/JPHOTOV.2014.2344768.
- [19] L. Bechane, N. Bouarissa, and K. Loucif, “Numerical Simulation and Optimization of the Performances of a Solar Cell (p-i-n) Containing Amorphous Silicon Using AMPS-1D,” *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, vol. 22, no. 4, pp. 531–535, 2021, doi: 10.1007/s42341-020-00262-4.
- [20] M. I. Kabir, Z. Ibrahim, K. Sopian, and N. Amin, “Effect of structural variations in amorphous silicon based single and multi-junction solar cells from numerical analysis,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 9, pp. 1542–1545, 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2009.12.031.
- [21] J. R. Ray, C. J. Panchal, M. S. Desai, and U. B. Trivedi, “Simulation of CIGS thin film solar cells using AMPS-1D,” *Journal of Nano- and Electronic Physics*, vol. 3, no. 1 PART4, pp. 741–746, 2011.
- [22] F. A. Rubinelli, J. K. Arch, and S. J. Fonash, “Effect of contact barrier heights on a-Si:H p-i-n detector and solar-cell performance,” *Journal of Applied Physics*, vol. 72, no. 4, pp. 1621–1630, 1992, doi: 10.1063/1.351679.

5. ESTUDIOS DE FOTOCONDUCTIVIDAD EN PELÍCULAS DELGADAS DE PEROVSKITAS.

5.1 Introducción.

En la década de 1990, las perovskitas orgánicas e inorgánicas (POI) fueron ampliamente estudiadas tanto en su síntesis como en sus propiedades optoelectrónicas [1]. Casi veinte años después, el grupo de Miyasaka propuso por primera vez la incorporación de las POI como capa absorbente o activa en celdas solares fotoelectroquímicas, registrando una eficiencia de conversión de la luz solar en energía eléctrica del 3% [2]. Ese trabajo marcó el comienzo de una nueva fase de la investigación fotovoltaica. El uso de perovskitas como capa activa en las celdas fotovoltaicas resultó en un espectacular aumento interanual en la eficiencia de conversión de energía, alcanzando en la actualidad el 25,7 % [3]. Esto dio un gran impulso al desarrollo de un material que mostró ser bastante variable e inestable en sus propiedades, siendo el problema de la inestabilidad probablemente el mayor inconveniente para la inserción de las celdas solares de perovskita (CSP) como una nueva tecnología fotovoltaica de bajo costo y alta eficiencia [4], [5]. Adicionalmente, la presencia de trampas, centros de recombinación derivados de impurezas químicas y/o defectos estructurales, y la singular conducción iónica de la perovskita, tienen implicaciones negativas en el desempeño del dispositivo. Pero estos no son los únicos criterios importantes para evaluar el funcionamiento del dispositivo. La conductividad eléctrica y la fotoconductividad son parámetros clave para el desarrollo de la eficiencia y estabilidad de estos dispositivos solares [6].

Entre las diferentes POI existentes, el miembro más estudiado de esta familia y más comúnmente utilizado como capa absorbente en CSP es el triyoduro de plomo y metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ o MAPbI_3 o en su defecto MAPI). El MAPbI_3 tiene una energía de la banda prohibida directa de $\sim 1,6$ eV, alto coeficiente de absorción óptico, borde de absorción definido y buenas longitudes de difusión de los portadores [7], [8]. Además,

las CSP también tienen ventajas significativas para la tecnología fotovoltaica, como ser fabricadas a partir de diferentes procesos escalables como la deposición por pulverización [9], el recubrimiento por rotación (*spin-coating*) [10], y la evaporación en vacío [11], entre otros. Las múltiples variables involucradas en la preparación de POI por *spin-coating*, el método de síntesis más popular hasta la fecha, conduce a una gran variabilidad en las propiedades de los materiales preparados por diferentes laboratorios. Por otro lado, la deposición en vacío brinda más control sobre las variables operativas, con muestras que exhiben una alta cristalinidad e interfaces suaves. Sin embargo, se sabe que el sustrato sobre el que crece la película de perovskita influye en las propiedades finales del material [12]. En las CSPs, la capa absorbente crece sobre diferentes capas de transporte o pasivación, dependiendo de la arquitectura del dispositivo solar (*PIN* o *NIP*). La influencia de los sustratos en las propiedades de las POI es un tema que merece mayor investigación, y será abordado en este capítulo.

En cuanto a las técnicas de caracterización, los métodos ópticos han sido ampliamente utilizados [13]–[16], mientras que las medidas de conductividad, aunque muy importantes para el desempeño de las CSP, han sido menos empleadas. Entre las técnicas basadas en la conductividad, la espectroscopia de impedancia es una de las más utilizadas, necesitándose modelos muy sofisticados para interpretar los resultados, pero incluso en ocasiones con conclusiones contrapuestas [17], [18]. Por otro lado, las medidas de fotoconductividad pueden proporcionar información sobre los procesos de generación, transporte y recombinación de carga bajo iluminación. Recientemente, Basumatary y Agarwal [19] estudiaron estos procesos en películas delgadas de MAPbI_3 obtenidas por evaporación térmica y recubrimiento por inmersión. Su estudio se centró en la influencia de la temperatura, la duración de la iluminación y la intensidad de la iluminación en la fotocorriente. El comportamiento transitorio se estudió ajustando con funciones exponenciales las curvas de decaimiento de la corriente obtenidas experimentalmente. Del mismo modo, Gordillo *et al.* [20] reportaron información sobre los mecanismos que afectan los procesos de atrapamiento y recombinación de portadores, a partir de un ajuste de medidas de fotocorriente transitoria en películas delgadas de MAPbI_3 , MAPbI_2Br y MAPbI_2Cl preparadas por *spin coating*. En ambos trabajos, las curvas de subida y bajada de la fotocorriente se ajustaron utilizando el método propuesto por Serfaty y Joshi [21], que asume que la forma de las curvas de relajación puede describirse mediante múltiples términos exponenciales.

En este capítulo se propone utilizar una metodología diferente a las anteriormente mencionadas, que consiste en resolver el sistema de ecuaciones de balance para los electrones y huecos libres, mediante un modelo teórico que tiene en cuenta los diferentes mecanismos de recombinación y/o atrapamiento y liberación. La resolución de estas ecuaciones diferenciales para diferentes conjuntos de parámetros permite reproducir cualitativamente los comportamientos experimentales medidos. Este tipo de enfoque para estudiar los fenómenos de fotoconductividad transitoria se ha empleado para el ZnO [22], el GaN crecido de forma epitaxial [23, 24] y el a-Si:H [25], pero hasta la fecha, que sepamos, no ha sido empleado para estudiar la fotoconductividad en materiales absorbentes de perovskita. Proceder de esta manera, en comparación con el ajuste con funciones exponenciales, permite obtener mayor información sobre la física de los procesos de recombinación. Más aún, permite la interpretación de comportamientos más complicados, como el máximo en la fotoconductividad (*overshooting en inglés*) que se verá en los resultados experimentales, que no se puede explicar del todo por funciones exponenciales.

5.2 Métodos experimentales

5.2.1 Preparación de las muestras

Las muestras fueron fabricadas en el Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), perteneciente a la Universidad de Valencia, España. Los sustratos de vidrio se compraron a Naranjo Substrates. La N4,N4,N4',N4'-tetra([1,1'-bifenil]-4-il)-[1,1':4',1'-terfenil]-4,4'-diamina (TaTm) fue proporcionada por Novaled GmbH, y el fullereno (C₆₀) y el PbI₂ fueron comprados a Sigma Aldrich. El CH₃NH₃I (MAI) fue comprado a Lumtec. Los sustratos de vidrio se limpiaron con detergente, agua desionizada e isopropanol bajo un baño ultrasónico, seguido de un tratamiento con UV-O₃. Luego, estos sustratos se transfirieron a una cámara de vacío dentro de una caja de guantes llena de N₂ para la deposición de las diferentes capas. Se prepararon cuatro muestras, con estructuras i) vidrio/PbI₂/MAPbI₃, ii) vidrio/TaTm/MAPbI₃, iii) vidrio/C₆₀/MAPbI₃ y iv) vidrio/MAPbI₃. El método de sublimación al vacío se encuentra descrito en detalle en la publicación [7]. En resumen, los polvos precursores se colocan por separado en crisoles cerámicos, los cuales se calientan en alto vacío utilizando fuentes Creaphys GmbH, hasta que los materiales comienzan a sublimarse. Mediante el uso de sensores de microbalanza de cuarzo se puede controlar con precisión la tasa de evaporación de cada componente. Para las capas de PbI₂, TaTm y C₆₀ el espesor fue de unos 10 nm.

Capítulo 5

Para la deposición de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI), se utilizaron cantidades estequiométricas de yoduro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) y yoduro de plomo (II) (PbI_2). Controlando el espesor de la capa con un tercer sensor ubicado cerca del sustrato, se prepararon películas de perovskita de 500-600 nm de espesor. Luego, las muestras se transfirieron a otra cámara de vacío para depositar contactos de oro. En esta cámara, el principio de funcionamiento para la evaporación es similar, pero el calor se logra aplicando una entrada de alta corriente a través de una navicilla de tungsteno con granallas de oro. Finalmente, las muestras fueron encapsuladas con Al_2O_3 depositado por deposición atómica (*atomic layer deposition*, ALD). En la figura 5.2.1 se representa de forma esquemática la arquitectura de las diferentes muestras que serán estudiadas.

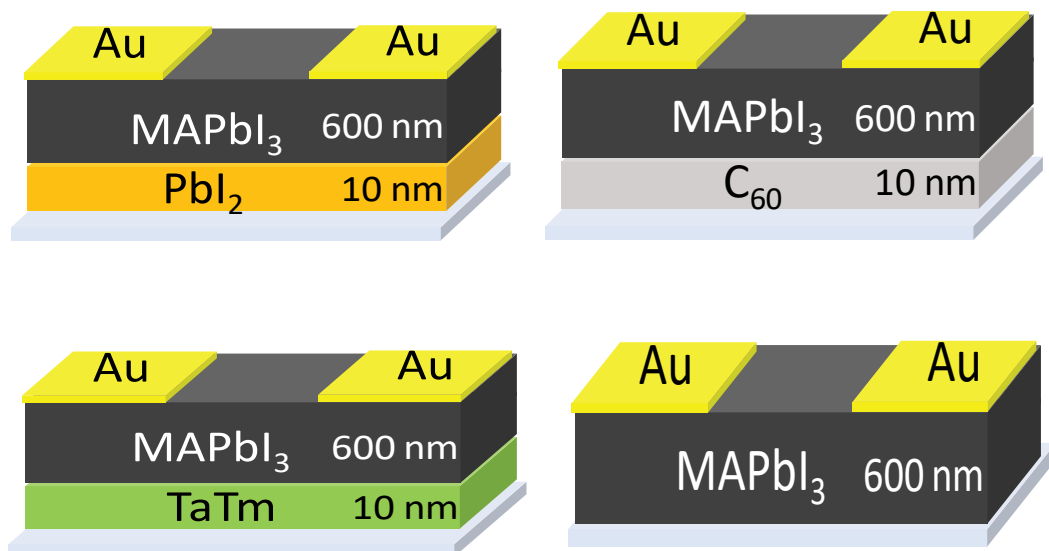


Figura 5.2.1. Esquema representativo de las diferentes películas de perovskitas depositadas por sublimación al vacío.

5.2.2 Medidas ópticas.

A través de la técnicas ópticas descritas en el capítulo 2, se realizan mediciones de transmitancia y reflectancia sobre las películas de MAPbI_3 depositadas sobre los distintos sustratos. A partir del espectro de transmitancia, y aplicando el método descrito por R. Swanepoel [26], se determina la energía de la banda prohibida de la perovskita. Usando como referencia una oblea de silicio cristalina, para la cual se tiene tabulado el

coeficiente de reflectancia, se determina el coeficiente de reflectancia de la MAPbI₃. Con los espectros de transmitancia y reflectancia se puede determinar la absorbancia de la perovskita.

5.2.3 Mediciones eléctricas.

Las mediciones de conductividad a oscuras y bajo iluminación se realizaron con las películas de MAPbI₃ colocadas dentro de un criostato evacuado a una presión de $2,8 \times 10^{-6}$ Torr. Como primer punto, antes de cada medición, se verificó la ohmicidad de los contactos. Luego se aplicó una tensión constante de 20 V entre los contactos coplanares, separados por 2 mm. Las muestras se sometieron a ciclos simétricos de luz y oscuridad de una hora. En todos los casos, antes de iluminar las muestras, estas se mantuvieron en oscuridad durante 30 minutos con el voltaje aplicado, con el fin de estabilizar las condiciones antes de cada medición. Para los ciclos de iluminación se utilizó una lámpara LED de luz blanca, de potencia 6 W, ubicada afuera del criostato. La luz se hizo incidir a través de una ventana de cuarzo transparente, como se muestra en la figura 5.2.2. Este tipo de lámpara, por el espectro que posee (Figura 5.2.2), garantiza que la temperatura de la muestra bajo estudio permanezca a temperatura ambiente durante la medición. La temperatura de la muestra se registró por medio de una termocupla, que se encuentra conectada a un controlador de temperatura (Novus 1100), lo que permite registrar la temperatura durante todos y cada uno de los experimentos de forma permanente. La fotocorriente generada bajo iluminación, y la corriente generada mientras las muestras se mantenían en la oscuridad, se midieron con un electrómetro Keithley 617 y se registraron cada 5 segundos. Los pares de valores de corriente y tiempo, para cada ciclo, se almacenaron usando un computador conectado al electrómetro para su posterior procesamiento.

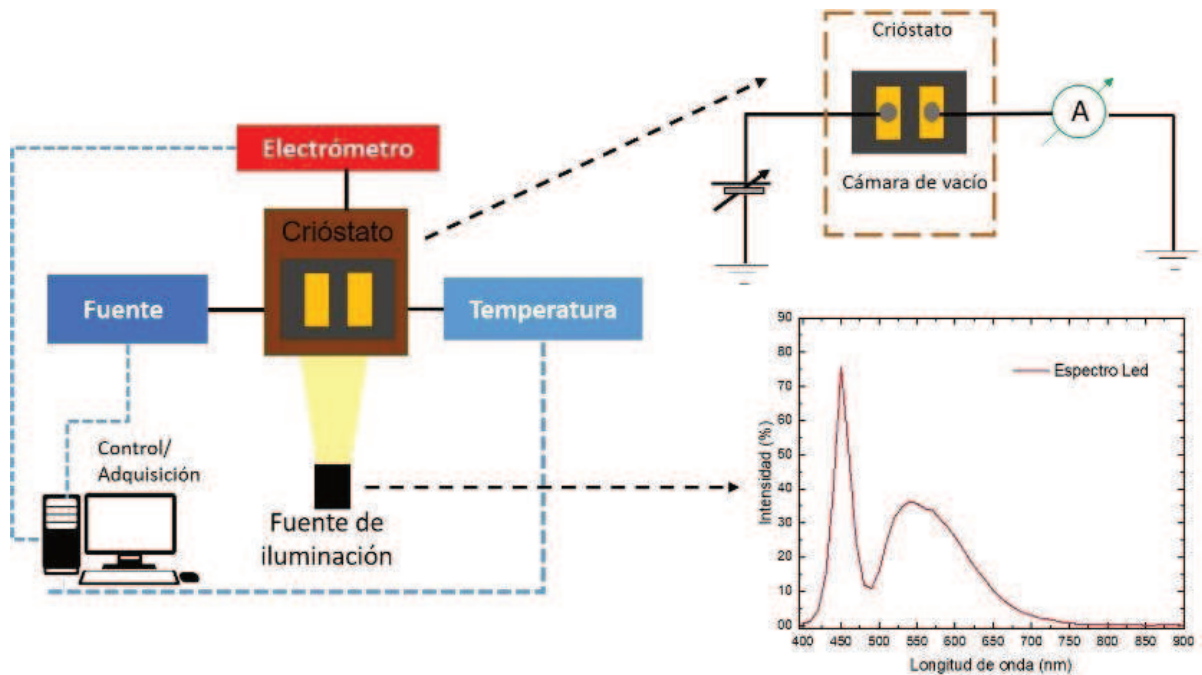


Figura 5.2.2. Esquema experimental para las mediciones de conductividad. Se muestra también el espectro de la lámpara LED.

5.3 Resultados y discusión.

En la figura 5.3.1 (a) se muestran las mediciones realizadas para verificar la ohmicidad de los contactos de las diferentes películas. Para los cuatro tipos de películas, se observa que el comportamiento se ajusta muy bien a una recta que pasa por el origen, cumpliendo con la Ley de Ohm. Este tipo de comportamiento, nos da información sobre la calidad de los contactos, mostrando que no existen barreras para el transporte de las cargas. Los contactos no tendrán un efecto negativo en la caracterización eléctrica de las películas.

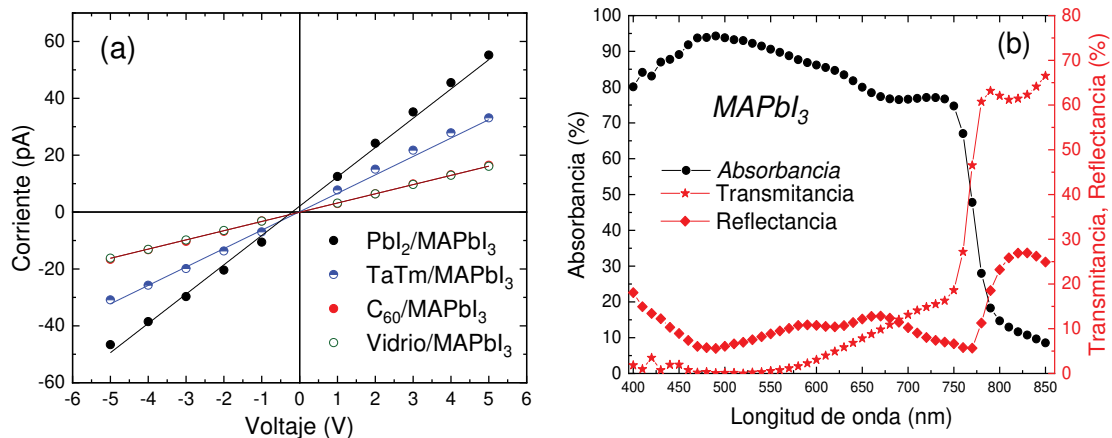


Figura 5.3.1: Ohmicidad de los contactos y propiedades ópticas de las MAPbI₃. (a) ohmicidad de los contactos, (b) curva de absorbancia, transmitancia y reflectancia en función de la longitud de onda.

En el caso de las propiedades ópticas de las perovskitas (figura 5.3.1 (b)), se puede observar del espectro de absorbancia (círculos negros), que desde los 400 nm hasta los 780 nm aproximadamente hay una fuerte absorción de la luz. Esto coincide con el gap óptico de la MAPbI₃, de 1,6 eV según el método de Swanepoel aplicado a los datos de transmitancia, lo que a su vez está de acuerdo con lo reportado en la literatura [27], [28]. En paralelo se nota que la pérdida de luz por reflectancia es cercana al 20% para las longitudes de onda más cortas. Después cae para valores menores, y vuelve a aumentar para longitudes de onda mayores a E_g . En general se puede decir que, en todo el rango de longitudes de onda desde los 400 hasta los 780nm, la pérdida por reflectancia es en promedio de entre el 10 y el 15% en todo el espectro. De esta figura se observa la buena calidad como capa absorbente que presenta la perovskita para ser usada en celdas solares.

Se midieron las respuestas de conductividad de películas delgadas de MAPbI₃ crecidas sobre diferentes sustratos. Como se explicó en la introducción, investigar la influencia del sustrato en las propiedades de la película de perovskita es bastante interesante, ya que el material absorbente crecerá sobre diferentes capas dependiendo de la configuración del dispositivo. El comportamiento de las cuatro películas estudiadas después del encendido o apagado de la luz, se muestra en la Figura 5.3.2. Primero nos concentraremos en el comportamiento después del encendido de la iluminación. La estructura Pbl₂/MAPbI₃ [ver Figura 5.3.2(a)] tiene la respuesta de fotoconductividad comúnmente más observada en perovskitas y otros materiales semiconductores [21], [29], que consiste en un rápido aumento en los primeros segundos de iluminación,

Capítulo 5

seguido de un aumento más suave que tiende a un valor estable. El drástico aumento de conductividad observado en la película de $\text{PbI}_2/\text{MAPbI}_3$ tan pronto como se enciende la luz, puede atribuirse fácilmente a la rápida generación de pares electrón-hueco debido a la absorción de fotones con energías comparables o mayores a la energía de banda prohibida. La estabilización que sigue se debe a un balance entre la generación y la recombinación, lo que lleva a una situación de estado estacionario. Es interesante notar la escala de tiempos del proceso de estabilización, ya que toma alrededor de 2200 segundos para que la conductividad alcance un valor constante de $\sim 1.1 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. La conductividad a oscuras, que corresponde al primer punto de la Figura 5.3.2 (a), es $2 \times 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, lo que corresponde a una ganancia de fotoconductividad de ~ 550 .

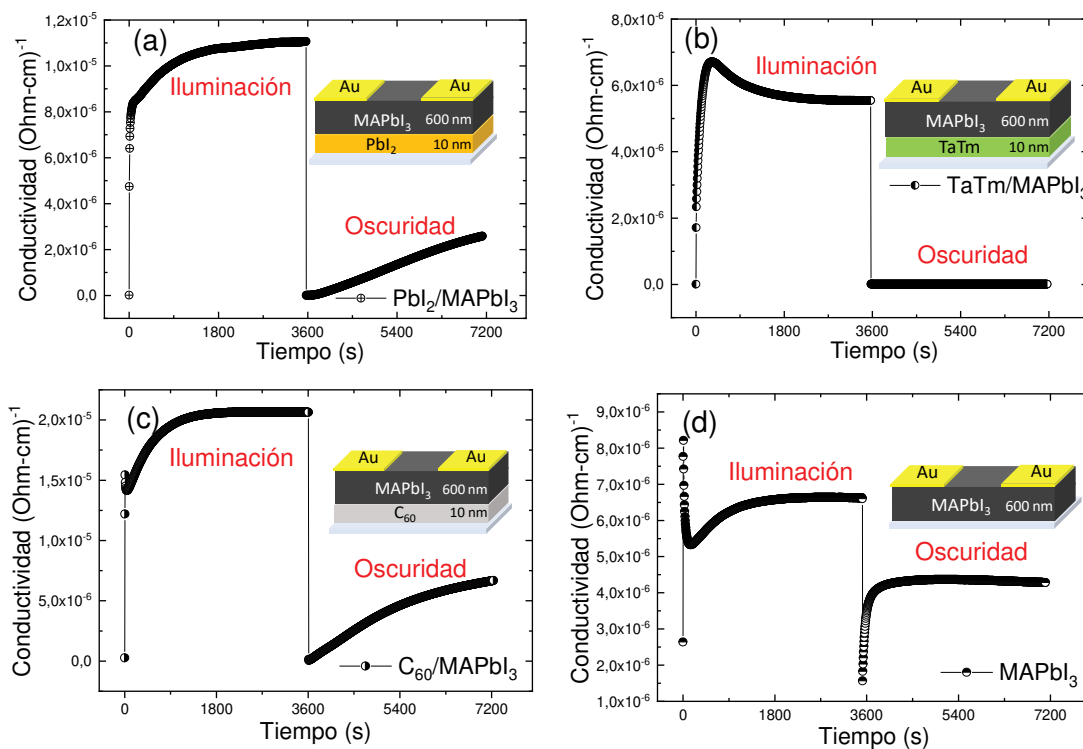


Figura 5.3.2. Medidas de conductividad en función del tiempo para las películas de perovskita depositadas por evaporación al vacío sobre diferentes sustratos. Ciclos de iluminación y oscuridad de 3600 segundos.

Por otro lado, las películas $\text{TaTm}/\text{MAPbI}_3$ [ver Figura 5.3.2(b)] exhiben un aumento más lento de la fotoconductividad en las primeras instancias de iluminación, que sigue aumentando continuamente hasta alcanzar un valor máximo para un tiempo alrededor de $t = 300$ segundos. Después de alcanzar este valor máximo, la respuesta decae, primero rápidamente y luego más lentamente, hasta alcanzar un valor estacionario. Este comportamiento característico se conoce como “overshooting” y se

observó previamente en películas de MAPbI₃ [19], [20] y en monocristales de MAPbX₃ (X = I, Br, Cl) [30], [31]. Claramente, en estas muestras se está produciendo una interacción entre diferentes procesos de captura y recombinación para dar lugar a un comportamiento tan particular.

Finalmente, las dos últimas muestras, con C₆₀ [ver Figura 5.3.2 (c)] o vidrio [ver Figura 5.3.2 (d)] como sustratos, muestran un aumento casi instantáneo (para las escalas de tiempo de nuestras mediciones) en la fotoconductividad durante los primeros segundos de iluminación. Tras esta fuerte subida, ambas películas muestran un comportamiento peculiar, que hasta donde sabemos no ha sido reportado hasta el momento. La conductividad disminuye durante la iluminación, alcanza un valor mínimo y luego aumenta gradualmente hasta alcanzar un valor estable. La diferencia entre ambas muestras es la magnitud del aumento inicial, que en la muestra C₆₀/MAPbI₃ es menor, y en la muestra vidrio/MAPbI₃ es mayor, que el valor final en estado estacionario; pero esta diferencia puede deberse a la resolución temporal de nuestras medidas. En cualquier caso, un comportamiento tan complejo está relacionado con diferentes canales de captura y recombinación que compiten entre sí. Para obtener más información sobre los fenómenos observados, propusimos un modelo basado en la teoría de Shockley-Read-Hall, que se discutirá a continuación.

5.4 Modelo teórico.

Se propone un modelo basado en la teoría de Shockley-Read-Hall para describir las mediciones de fotoconductividad sobre películas de MAPbI₃ con contactos simétricos. Proponemos un modelo de recombinación mediada por trampas, con un único centro de recombinación para electrones y huecos ubicado cerca del centro de la banda prohibida (Figura 5.4.1). Las variables dependientes del tiempo son la concentración de electrones $n(t)$ en la banda de conducción (BC), la concentración de huecos $p(t)$ en la banda de valencia (BV) y la concentración de electrones $n_r(t)$ en el centro de recombinación (CR). La componente de excitación de la luz blanca con $h\nu > 1.6$ eV produce una tasa de generación de electrones y huecos $G = \psi(N_V - p)(N_C - n)$, donde el coeficiente ψ está asociado a la matriz de convolución de las transiciones ópticas entre los estados iniciales ocupados, $(N_V - p)$, y los estados finales desocupados, $(N_C - n)$. N_V y N_C son las densidades de estados efectivas para BV y BC, respectivamente, que fueron extraídas de la literatura [32]. El modelo asume dos canales de recombinación. Uno es la recombinación banda a banda, que da una tasa

Capítulo 5

de recombinación $R_\beta = \beta n(t) p(t)$, donde β es el coeficiente de recombinación bimolecular. El otro canal de recombinación es a través de los CR, que tienen una posición energética $E_{CR} = 0.6$ eV por encima del borde de la banda de valencia y tienen una densidad total M_{CR} . Suponemos que el nivel de trampa es de tipo aceptor: neutro cuando está vacío y negativo cuando está ocupado. Los centros de recombinación capturan electrones a una tasa $R_e = c_n n(t) [M_{CR} - n_r(t)]$, donde c_n es el coeficiente de captura de electrones, y la tasa es proporcional a la concentración de electrones en la banda de conducción, $n(t)$, y a la concentración de huecos en el centro de recombinación, $[M_{CR} - n_r(t)]$. De manera similar, los CR también capturan huecos a una tasa $R_h = c_p p(t) n_r(t)$, donde c_p es el coeficiente de captura para huecos, y la tasa es proporcional a la concentración de huecos en la banda de valencia, $p(t)$, y a la concentración de electrones en el centro de recombinación $n_r(t)$.

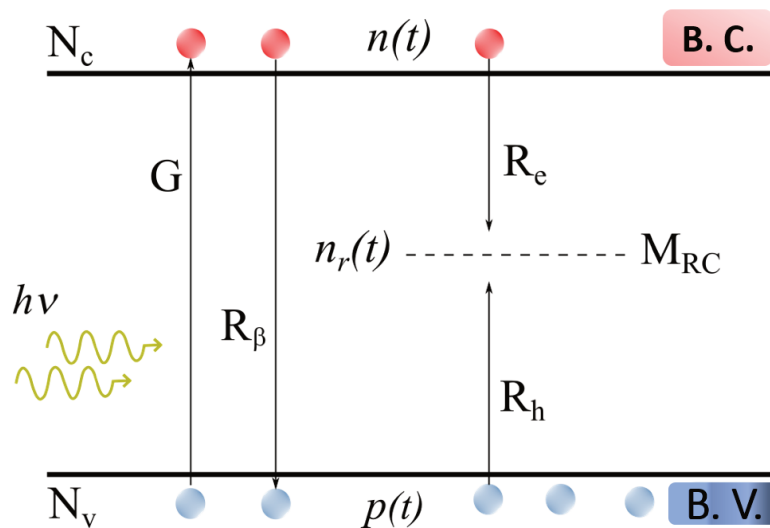


Figura 5.4.1. Esquema del modelo cinético propuesto para describir el comportamiento experimental de la fotoconductividad. El modelo considera una excitación de luz blanca ($h\nu > 1.6$ eV) con tasa de generación G , una tasa de recombinación banda a banda R_β , y tasas de captura para electrones y huecos R_e y R_h , respectivamente. La densidad total de centros de recombinación es M_{CR} (estados aceptores), y las tres variables consideradas en el modelo son $n(t)$, $n_r(t)$ y $p(t)$, siendo electrones en banda de conducción (BC), electrones en centros de recombinación y huecos en la banda de valencia (BV), respectivamente.

Capítulo 5

Por lo tanto, las ecuaciones de balance que definen la evolución de $n(t)$, $p(t)$ y $n_r(t)$ son

$$\frac{dn}{dt} = \psi(N_v - p)(N_c - n) - \beta n p - c_n n (M_{CR} - n_r), \quad (5.1)$$

$$\frac{dn_r}{dt} = c_n n (M_{CR} - n_r) - c_p p n_r, \quad (5.2)$$

$$\frac{dp}{dt} = \psi(N_v - p)(N_c - n) - \beta n p - c_p p n_r. \quad (5.3)$$

El modelo tiene los siguientes supuestos implícitos: i) la carga espacial es insignificante, considerando contactos óhmicos ideales (comprobado experimentalmente, figura 5.3.1(a)); ii) no hay gradientes de concentración para los portadores (no hay difusión), es decir, la luz produce una concentración homogénea de portadores en las bandas y, iii) se supone que la reemisión térmica desde las trampas hacia las bandas es insignificante, debido a la posición energética del CR cercana al medio de la banda prohibida (trampa profunda).

Ya se ha propuesto en la literatura un modelo similar para describir el atrapamiento y la recombinación en materiales de tipo perovskita, si bien se usó para otro tipo de experimentos [32], [33]. Además, hemos comprobado que añadir más canales de recombinación no proporciona una mejor descripción de las curvas experimentales, lo que nos lleva a concluir que este es el modelo más sencillo que puede reproducir las curvas de iluminación, como se verá en el siguiente apartado.

Las simulaciones se desarrollaron en tres partes. Primero, calculamos las concentraciones de equilibrio a oscuras n_0 , p_0 y n_{r0} a partir de la posición del nivel de Fermi, E_F , que se considera uno de los parámetros libres del modelo. Para ello usamos las ecuaciones

$$n_0 = N_c e^{-\frac{(E_C - E_F)}{kT}}, \quad (5.4)$$

$$p_0 = N_v e^{-\frac{(E_F - E_V)}{kT}}, \quad (5.5)$$

$$n_{r0} = \frac{M_{CR}}{1 + e^{-\frac{E_{CR} - E_F}{kT}}}. \quad (5.6)$$

Segundo, bajo condiciones de iluminación ($G > 0$), usamos las concentraciones de equilibrio a oscuras (n_0 , p_0 y n_{r0}) como los valores iniciales para ser usados en el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas no lineales, ecuaciones (5.1)-(5.3), que se resuelve numéricamente. Finalmente, usamos el último valor de las concentraciones bajo iluminación como condición inicial para la evolución del sistema sin iluminación (G

= 0). El objetivo principal del modelo es reproducir cualitativamente los comportamientos experimentales observados, con el fin de inferir la evolución temporal de los portadores en el sistema físico real. Los parámetros libres que se ajustan son la posición del nivel de Fermi, E_F , y los coeficientes de recombinación β , c_n y c_p . Las ecuaciones (5.1) -(5.3) se normalizan al valor de M_{CR} , que se desconoce. Además, se desconoce el valor del elemento de matriz de transición ψ . Por tanto, la conductividad que obtenemos es arbitraria en nuestro modelo y está normalizada a uno.

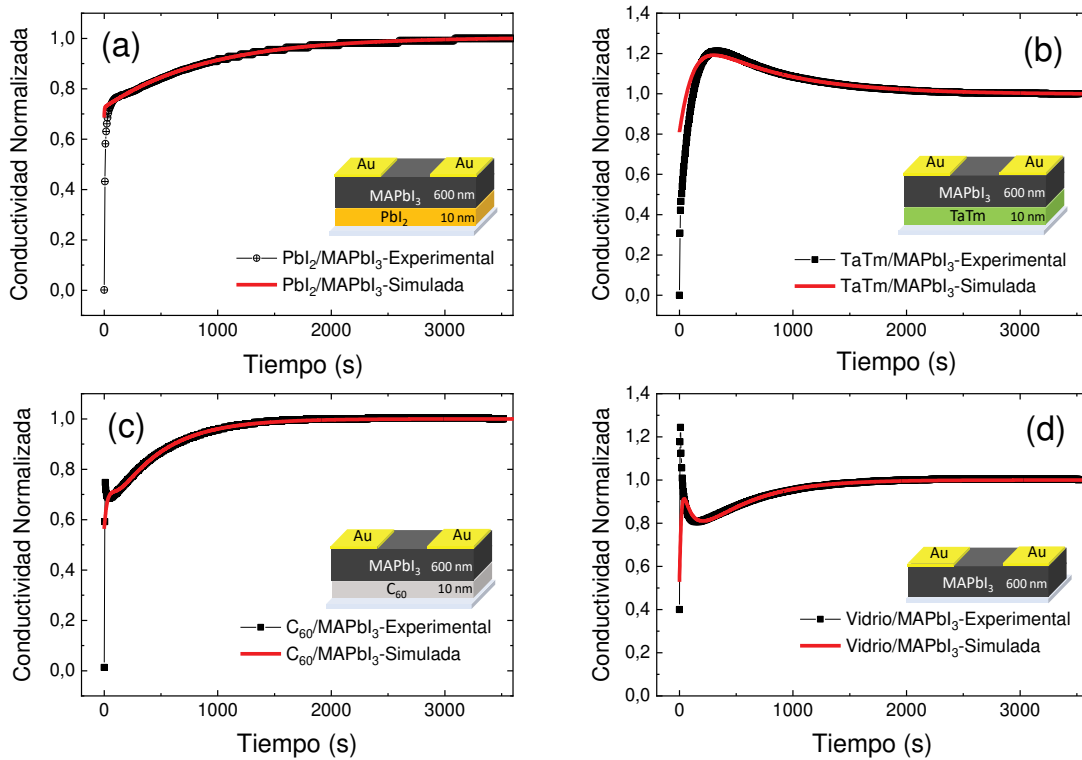


Figura 5.4.2. Comparación cualitativa de las curvas experimentales de conductividad y las curvas simuladas para las diferentes perovskitas: (a) $PbI_2/MAPbI_3$, (b) $TaTm/MAPbI_3$, (c) $C_{60}/MAPbI_3$ y (d) $vidrio/MAPbI_3$.

La Figura 5.4.2 muestra las respuestas de fotoconductividad experimental y la simulación usando el modelo descrito anteriormente, ambos normalizados a uno en el valor de estado estacionario. Hemos obtenido las cuatro respuestas diferentes de fotoconductividad ajustando los parámetros E_F , β , c_n y c_p (ver Tabla 5.4.1). Como se mencionó anteriormente, la simulación es cualitativa y utiliza su propia escala de fotoconductividad; a pesar de esto, el modelo reproduce todas las características de las cuatro respuestas de fotoconductividad. Comenzando con la película $PbI_2/MAPbI_3$ (ver Figura 5.4.2(a)), para lograr el rápido aumento de la conductividad en las primeras etapas de iluminación, seguido de una estabilización progresiva, β es el coeficiente de

recombinación dominante (casi dos órdenes de magnitud mayor que el coeficiente de captura de huecos c_p , ver tabla 5.4.1). La posición energética del centro de recombinación y la concentración de dopantes externos conducen a un nivel de Fermi ubicado en $E_F = 0.86$ eV por encima de la banda de valencia. El leve carácter tipo-n de esta muestra depositada sobre PbI_2 es consistente con los hallazgos experimentales que observan dopaje de tipo-n para materiales ricos en PbI_2 [34]. El predominio de la recombinación banda a banda es la explicación más simple para el aumento monótono de la conductividad después de encender la iluminación, con una tasa de recombinación $R_\beta = \beta n(t) p(t)$ que aumenta gradualmente a medida que aumentan las concentraciones de portadores en las bandas, hasta que equilibran la tasa de generación.

Tabla 5.4.1. Parámetros obtenidos en la reproducción de las diferentes curvas experimentales.

Películas MAPI	E_F [eV]	β [cm ³ s ⁻¹]	C_n [cm ³ s ⁻¹]	C_p [cm ³ s ⁻¹]
$\text{PbI}_2/\text{MAPbI}_3$	0.86	1.34×10^{-5}	1.47×10^{-8}	4.04×10^{-7}
TaTm/ MAPbI_3	0.71	6.89×10^{-8}	8.62×10^{-9}	5.15×10^{-9}
$\text{C}_{60}/\text{MAPbI}_3$	0.75	9.62×10^{-7}	8.13×10^{-9}	2.24×10^{-7}
Vidrio/ MAPbI_3	0.77	4.57×10^{-6}	3.32×10^{-8}	8.39×10^{-8}

Para las muestras estudiadas, la posición del nivel de Fermi varía con el sustrato utilizado de la siguiente manera: $E_F = 0.86$ eV para PbI_2 , $E_F = 0.71$ eV en TaTm, $E_F = 0.75$ eV para C_{60} y $E_F = 0.77$ eV en el caso del vidrio. Dado que las muestras se depositan por sublimación al vacío a partir de dos fuentes, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y PbI_2 , el crecimiento de la perovskita depende del coeficiente de adherencia relativo de cada especie sobre el sustrato. Por lo tanto, la composición final de la perovskita puede depender del sustrato utilizado. Esto se comprobó a partir de mediciones de Difracción de Rayos X (DRX) e imágenes SEM (Scanning Electron Microscope).

La figura 5.4.3 muestra el difractograma de DRX para una estructura Vidrio/ITO/TaTm/ MAPbI_3 , donde ITO es un óxido de indio dopado con estaño. Además de los picos bien definidos de la perovskita MAPbI_3 , correspondientes a los planos (1 1

0) en $2\theta \sim 14^\circ$ y (2 2 0) en $2\theta \sim 28^\circ$, se observa un pico asignado al PbI_2 en $2\theta \sim 12,7^\circ$, antes ya visto en la literatura [35]. Es decir, se observa un ligero exceso de PbI_2 en la película. Por otra parte, el ancho de los picos de MAPbI_3 indican una buena cristalinidad de la película.

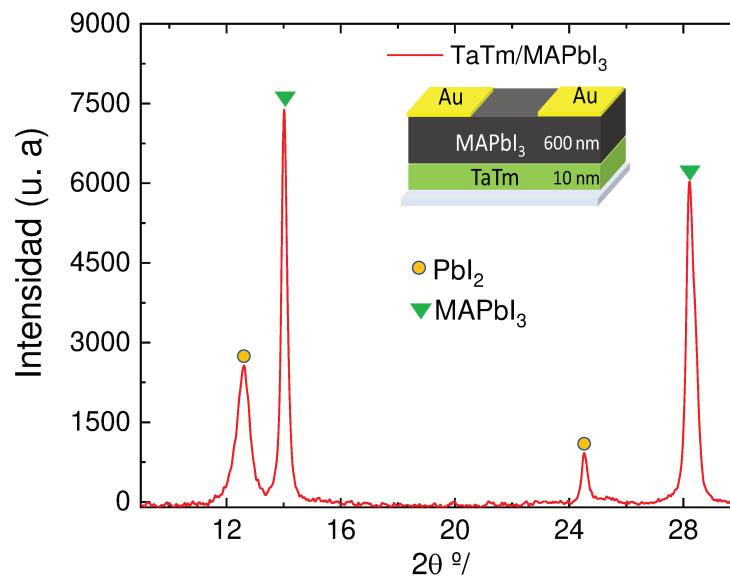


Figura 5.4.3. Difractograma de DRX, de la muestra $\text{TaTm}/\text{MAPbI}_3$.

A partir de las imágenes SEM de estas mismas estructuras (Figura 5.4.4), se observa una película muy uniforme con un tamaño de grano muy homogéneo. En la imagen frontal (Figura 5.4.4 (b)) se ve claramente que las películas de MAPbI_3 están formadas por granos que exhiben una morfología densa, libre de poros o volúmenes libres, con un muy buen cubrimiento del sustrato. El carácter policristalino de la película se puede apreciar de las imágenes SEM mostradas en la figura 5.4.4.

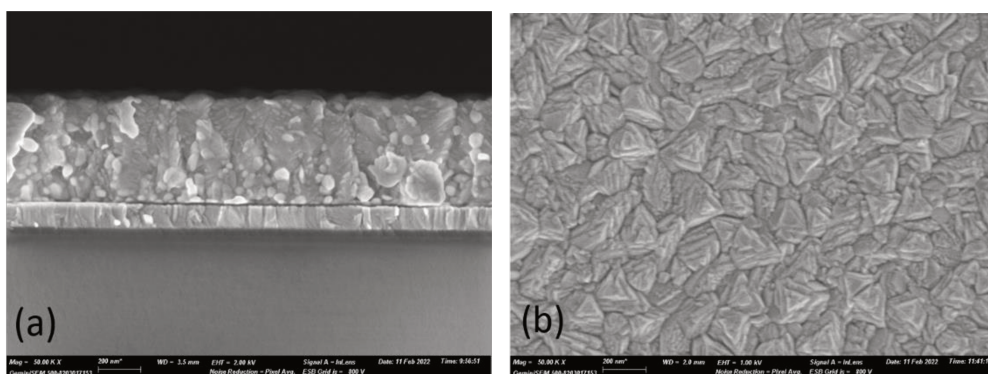


Figura 5.4.4. Imágenes SEM de una película Vidrio/ITO/TaTm/MAPbI₃. (a) Vista de perfil de la película y (b) Imagen vista desde arriba.

En el difractograma de DRX de las películas Vidrio/ITO/C₆₀/MAPbI₃ (Figura 5.4.5), nuevamente se encuentran los picos asociados al PbI₂ y MAPbI₃, en las posiciones correspondientes [35]. En comparación con las TaTm/MAPbI₃ resulta menos cristalina, lo cual se aprecia en el mayor ancho de los picos de difracción. Por otra parte, el pico de PbI₂ es más intenso que el de MAPbI₃, denotando una mayor incorporación de yoduro de plomo.

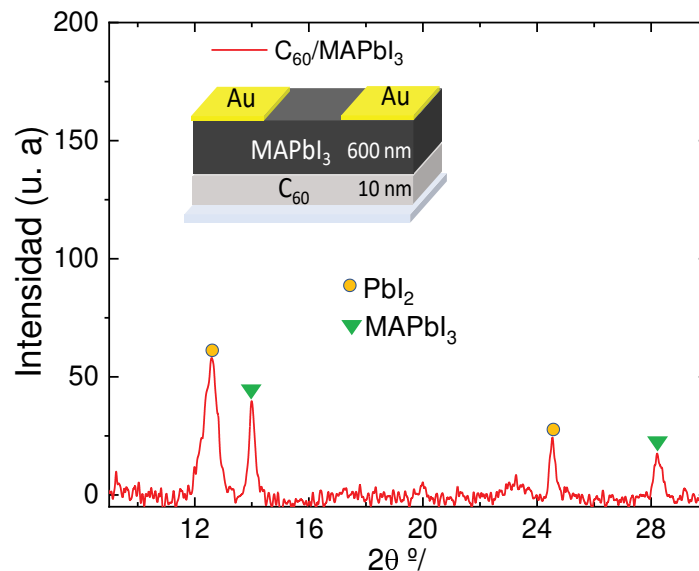


Figura 5.4.5. Difractograma de DRX de una muestra Vidrio/ITO/C₆₀/MAPbI₃.

En la imagen frontal obtenida mediante SEM (Figura 5.4.6 (b)) se observa nuevamente un tamaño de grano uniforme, con un buen cubrimiento del sustrato. En la imagen vista de perfil (figura 5.4.6 (a)) se puede ver la manera en que crece la perovskita sobre el sustrato. Se podría inferir una uniformidad levemente menor a la observada en la figura 5.4.4 (a). En definitiva, sobre el sustrato de C₆₀ se observa una mayor segregación de PbI₂ que sobre el sustrato de TaTm.

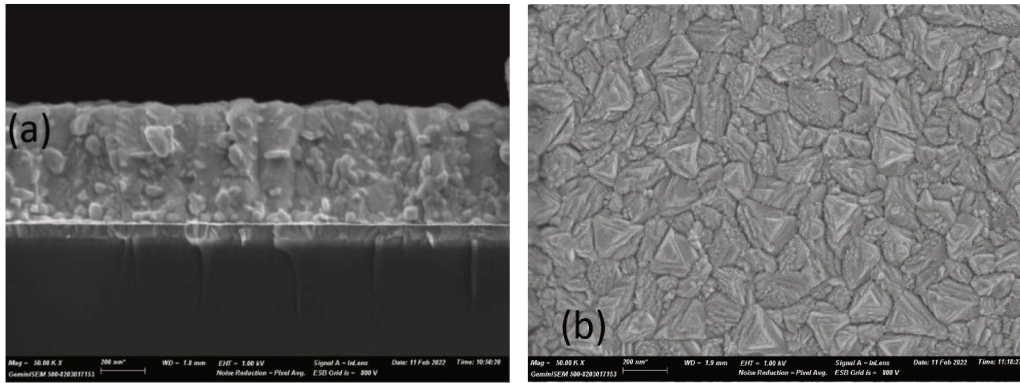


Figura 5.4.6. Imágenes SEM de la película Vidrio/ITO/C₆₀/MAPbI₃. (a) Vista de perfil de la película y (b) Imagen vista desde arriba

Para la muestra depositada sobre vidrio, también esperamos un exceso de PbI₂ en la composición, ya que se ha observado un coeficiente de adherencia menor para CH₃NH₃I que para PbI₂ [7]. Finalmente, para la muestra depositada sobre PbI₂, este compuesto del sustrato probablemente se incorpora a la perovskita durante el proceso de crecimiento. En definitiva, esperamos que el exceso de PbI₂ crezca en función del sustrato utilizado en el orden TaTm, C₆₀, Vidrio, PbI₂. Entonces, viendo los resultados de la Tabla 5.4.1, encontramos que la posición de la energía de Fermi se correlaciona con el exceso de PbI₂ en la perovskita, moviéndose el nivel de Fermi hacia la banda de conducción a medida que la muestra se enriquece en PbI₂. Estos resultados concuerdan con los de Wang *et al.*, quienes demostraron que las películas ricas en PbI₂ están dopadas tipo-n y las películas deficientes en PbI₂ están dopadas tipo-p [34]. Concluimos que el sustrato influye en la estequiometría de las muestras de MAPbI₃ depositadas por evaporación al vacío, cambiando por tanto las propiedades eléctricas. La posición del nivel de Fermi también se correlaciona con el coeficiente de recombinación banda a banda, ya que observamos la secuencia $\beta_{PbI_2} > \beta_{vidro} > \beta_{C60} > \beta_{TaTm}$, es decir que aumenta a medida que aumenta la concentración de PbI₂ en la perovskita, y a medida que el nivel de Fermi se mueve hacia la banda de conducción.

Para obtener más información sobre la dinámica de los portadores, realizamos simulaciones numéricas para seguir la evolución de las poblaciones de electrones, huecos y carga atrapada en función del tiempo, estudiando la influencia de los parámetros en los diferentes canales de recombinación. A manera de ejemplo, se presenta el análisis para la estructura TaTm/MAPbI₃.

Capítulo 5

Para la simulación de la muestra depositada sobre TaTm, el nivel de Fermi se encuentra en 0,71 eV por encima del borde de la banda de valencia, consistente con el carácter ligeramente tipo-p de la las perovskitas. La Figura 5.4.7 (a) muestra la evolución de las concentraciones de huecos libres (p , curva azul), electrones libres (n , curva roja) y electrones atrapados (n_r , curva verde) en función del tiempo, después de encender la iluminación en $t = 0$ s y apagar la iluminación en $t = 3600$ s. Las concentraciones se han normalizado hasta el valor máximo. A $t = 0$ s, los huecos (p) son muchos más que los electrones (n) (debido al carácter tipo-p de la perovskita) y n_r es grande ya que la posición de los centros de recombinación ($E_{CR} = 0,60$ eV) se encuentra por debajo del nivel de Fermi a oscuras, por lo que estos estados están ocupados principalmente por electrones. Cuando la iluminación comienza en $t > 0$, n y p comienzan a aumentar debido a una tasa de generación mayor que la tasa de recombinación. Esto se puede observar en la Figura 5.4.7 (b), donde las diferentes tasas de las ecuaciones de balance se han trazado en función del tiempo. La interacción entre la tasa de generación (G , curva azul) y los diferentes canales de recombinación determina la evolución de las concentraciones. A $t = 0$ s, G es mayor que la tasa de recombinación banda a banda ($\beta n p$, curva roja) más la tasa de recombinación de los huecos a través de los estados de la banda prohibida ($c_p p n_r$, curva verde), por lo que p comienza a aumentar. Eso se puede ver en el eje derecho de la Figura 5.4.7 (b), donde dp/dt es positivo en $t = 0$ s. Cuando comienza la iluminación, el canal de recombinación principal para los huecos es a través de los centros de recombinación ($c_p p n_r > \beta n p$), básicamente debido a que $n_r \gg n$. Por otro lado, la tasa de recombinación de electrones a través de los estados en la banda prohibida [$c_n n (M_{CR} - n_r)$, curva negra de la Figura 5.4.7 (b)] es muy baja a $t = 0$ s, debido a las bajas concentraciones de electrones en la banda de conducción y de huecos en los centros de recombinación. Por lo tanto, $G \gg \beta n p + c_n n (M_{CR} - n_r)$, y la concentración de electrones libres comienza a aumentar bruscamente en $t = 0$ s.

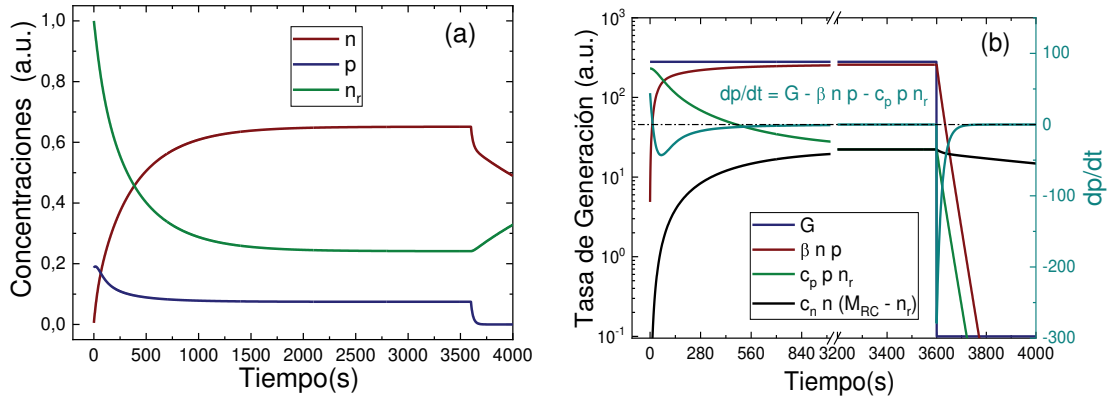


Figura 5.4.7 (a) Evolución de las concentraciones de huecos libres (p), electrones libres (n) y electrones atrapados (n_r) en función del tiempo. (b) Evolución temporal de la tasa de generación (G), la tasa de recombinación banda a banda ($\beta n p$), la tasa de recombinación de huecos a través de los estados en la banda prohibida ($c_p p n_r$) y la tasa de recombinación de electrones a través de los estados de la banda prohibida ($c_n n [M_{RC} - n_r]$) (eje izquierdo), y derivada temporal de la concentración de huecos libres (dp/dt , eje derecho).

El aumento inicial de n y p hace que la tasa de recombinación banda a banda aumente, y el canal de recombinación para los huecos cambie a la recombinación banda a banda (cruce entre las curvas roja y verde para $t \approx 37$ s en la Figura 5.4.7 (b)). Eventualmente, la recombinación de huecos supera a la tasa de generación: $G < \beta n p + c_p p n_r$. En ese punto (alrededor de $t = 244$ s), dp/dt comienza a ser negativo y p comienza a disminuir (Figura 5.4.7 (a)). Este pico en la concentración de huecos libres conduce al *overshooting* de la fotocorriente observada experimentalmente en la Figura 5.4.2 (c). Por otro lado, la tasa de recombinación de electrones siempre permanece inferior a la tasa de generación, por lo que la concentración de electrones libres aumenta constantemente durante la iluminación, aunque siempre queda por debajo de la concentración de huecos (Figura 5.4.7 (a)). Finalmente, la concentración de electrones atrapados (n_r) disminuye monótonamente debido a la captura de huecos por estos centros de recombinación.

Cuando se apaga la iluminación en $t = 3600$ s, las tasas de recombinación son automáticamente más altas que la tasa de generación (que se vuelve igual a cero), por lo que las concentraciones tanto de electrones libres como de huecos tienden a disminuir monótonamente, y la concentración de electrones atrapados tiende a aumentar hacia el valor de equilibrio a oscuras.

Hasta ahora, hemos podido reproducir y explicar el comportamiento encontrado para las etapas de iluminación. Sin embargo, como se muestra en la Figura 5.3.2, la evolución de la conductividad a oscuras después de apagar la iluminación no es trivial. Después de la caída inicial justo después de apagar la luz, tres de las cuatro configuraciones de las muestras presentaron un aumento de la conductividad, dos de ellas (Figura 5.3.2(a) y Figura 5.3.2 (c)) no alcanzaron un valor estable después una hora en condiciones de oscuridad, mientras que la muestra restante (vidrio/MAPbI₃, Figura 5.3.2 (d)) comenzó con un fuerte aumento de la conductividad a oscuras que convergió rápidamente a un valor constante. La configuración restante (Figura 5.3.2 (b)) es la única que muestra una disminución monótona de la conductividad. Hemos investigado si el modelo propuesto es capaz de reproducir estas evoluciones. En primer lugar, hemos intentado encontrar un conjunto de parámetros (E_F , β , C_n y C_p) que pudieran dar un buen ajuste general. Este procedimiento no dio los resultados esperados, por lo tanto, intentamos ajustar sólo las evoluciones a oscuras. A pesar de esta simplificación, hemos encontrado que este modelo sólo puede reproducir la conductividad a oscuras decreciente (Figura 5.3.2 (b)). Esto muestra claramente un límite de lo que el modelo puede reproducir y explicar. Una de las razones que podría explicar este comportamiento, es que después de apagar la luz la presencia del campo eléctrico activo puede tener algún impacto en la redistribución de cargas dentro del material de perovskita, lo que puede conducir a cambios en la conductividad. Si este es el caso, el modelo no puede simular este tipo de comportamiento. Esta limitación abre la posibilidad de modificar el modelo para incluir una redistribución de cargas, tema que abre una posible línea de investigación a futuro, pero que está fuera del alcance de esta Tesis.

5.5 Conclusiones.

A partir de las mediciones ópticas se pudo determinar la energía de la banda prohibida de las películas de MAPbI₃. Se estudiaron las respuestas de conductividad de películas delgadas de MAPbI₃ evaporadas sobre diferentes capas de sustrato. Como primer paso, se comprobó mediante mediciones de corriente en función del voltaje la ohmicidad de los contactos. Los experimentos muestran que el sustrato tiene un gran efecto en el comportamiento de la película de perovskita, y la fotoconductividad es una herramienta sensible para explorar estos comportamientos. La muestra PbI₂/MAPbI₃ muestra un aumento monótono de la conductividad después de encender la iluminación,

la muestra TaTm/MAPbI₃ muestra un máximo (*overshooting*), mientras que las C₆₀/MAPbI₃ y vidrio/MAPbI₃ muestran un mínimo (*undershooting*), comportamiento que, hasta donde sabemos, no ha sido observado antes. Pudimos explicar las diferentes respuestas de fotoconductividad con un modelo muy simple basado en la estadística de Shockley-Read-Hall, cambiando sólo los valores relativos de los diferentes coeficientes de captura y la posición del nivel de Fermi. Nuestros experimentos, y la interpretación de los mismos basada en el modelo propuesto, apuntan a una descripción de la estructura de defectos de la perovskita por una sola trampa ubicada alrededor de la mitad de la banda prohibida. Nuestros resultados también muestran que, en estado estacionario bajo iluminación, la recombinación banda a banda es el principal canal de recombinación para las muestras estudiadas. A pesar de la excelente concordancia cualitativa entre los resultados de nuestro modelo y las curvas experimentales, se necesita más trabajo para obtener una descripción cuantitativa de los ciclos de iluminación y oscuridad.

5.6 Referencias Bibliográficas

- [1] David B. Mitzi, "Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials", *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, vol. 48, 1999, ISBN: 0-471-32623-2
- [2] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells," *J Am Chem Soc*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [3] NREL (2022). Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (Acceso 28/06/2022)
- [4] P. Hierrezuelo-Cardet, A. F. Palechor-Ocampo, J. Caram, F. Ventosinos, D. Pérez-del-Rey, H. J. Bolink and J. A. Schmidt. "External quantum efficiency measurements used to study the stability of differently deposited perovskite solar cells," *J. Appl. Phys*, vol. 127, no. 235501, 2020, doi: 10.1063/5.0011503.
- [5] P. Holzhey *et al.*, "A chain is as strong as its weakest link – Stability study of MAPbI₃ under light and temperature," *Materials Today*, vol. 29, pp. 10–19, 2019, doi: 10.1016/j.mattod.2018.10.017.
- [6] M. Girtan, "New trends in solar cells research," *SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology* no. 9783319673363, pp. 45-75, 2018, doi: 10.1007/978-3-319-67337-0_3.

- [7] D. Perez-Del Rey, "Interfacial Engineering in Vacuum-Deposited Perovskite Solar Cells for Improved Performance and Space Stability," Tesis Doctoral, Valencia, España: Universidad de Valencia, 2021.
- [8] S. D. Stranks *et al.*, "Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber," *Science*, vol. 342, no. 6156, pp. 341–344, 2013, doi: 10.1126/science.1243982.
- [9] D. K. Mohamad, J. Griffin, C. Bracher, A. T. Barrows, and D. G. Lidzey, "Spray-Cast Multilayer Organometal Perovskite Solar Cells Fabricated in Air," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 22, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1002/aenm.201600994.
- [10] C. Aranda, J. Bisquert, and A. Guerrero, "Impedance spectroscopy of perovskite/contact interface: Beneficial chemical reactivity effect," *Journal of Chemical Physics*, vol. 151, no. 12, 2019, doi: 10.1063/1.5111925.
- [11] D. Pérez-Del-Rey *et al.*, "Molecular Passivation of MoO₃: Band Alignment and Protection of Charge Transport Layers in Vacuum-Deposited Perovskite Solar Cells," *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 17, pp. 6945–6949, 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b01396.
- [12] S. Olthof and K. Meerholz, "Substrate-dependent electronic structure and film formation of MAPbI₃ perovskites," *Scientific Reports*, vol. 7, no. December 2016, pp. 1–10, 2017, doi: 10.1038/srep40267.
- [13] M. E. Calvo, "Materials chemistry approaches to the control of the optical features of perovskite solar cells," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 39, pp. 20561–20578, 2017, doi: 10.1039/c7ta05666d.
- [14] K. Sveinbjörnsson *et al.*, "Probing Photocurrent Generation, Charge Transport, and Recombination Mechanisms in Mesostructured Hybrid Perovskite through Photoconductivity Measurements," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, no. 21, pp. 4259–4264, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b02044.
- [15] J. Caram, M. Senno, L. Cenchá, S. Tinte, R. Urteaga, and R. D. Arce, "Efficient approach for optical and morphological characterization of hybrid perovskite films based on reflectance and transmittance measurements," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 55, no. 11, 2022, doi: 10.1088/1361-6463/ac3865.
- [16] A. M. A. Leguy *et al.*, "Experimental and theoretical optical properties of methylammonium lead halide perovskites," *Nanoscale*, vol. 8, no. 12, pp. 6317–6327, 2016, doi: 10.1039/c5nr05435d.
- [17] D. A. Jacobs *et al.*, "The two faces of capacitance: New interpretations for electrical impedance measurements of perovskite solar cells and their relation to hysteresis," *Journal of Applied Physics*, vol. 124, no. 22, 2018, doi: 10.1063/1.5063259.
- [18] D. Moia *et al.*, "Ionic-to-electronic current amplification in hybrid perovskite solar cells: Ionically gated transistor-interface circuit model explains hysteresis and impedance of mixed conducting devices," *Energy and Environmental Science*, vol. 12, no. 4, pp. 1296–1308, 2019, doi: 10.1039/c8ee02362j.

- [19] P. Basumatary and P. Agarwal, "Photocurrent transient measurements in MAPbI₃ thin films," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, no. February, pp. 1–8, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03549-7.
- [20] G. Gordillo, C. A. Otálora, and M. A. Reinoso, "Study of trapping and recombination processes in thin films of MAPbI₃, MAPbI₂Br and MAPbI₂Cl through photoconductivity measurements," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 5, pp. 4276–4284, 2018, doi: 10.1007/s10854-017-8374-4.
- [21] A. Serfaty and N. v. Joshi, "Fourier-transform analysis of multiexponential curves observed in photoconductivity studies," *Physical Review B*, vol. 41, no. 12, pp. 8545–8548, 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.41.8545.
- [22] K. Moazzami, T. E. Murphy, J. D. Phillips, M. C. K. Cheung, and A. N. Cartwright, "Sub-bandgap photoconductivity in ZnO epilayers and extraction of trap density spectra," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 21, no. 6, pp. 717–723, 2006, doi: 10.1088/0268-1242/21/6/001.
- [23] M. Salis, A. Anedda, F. Quarati, A. J. Blue, and W. Cunningham, "Photocurrent in epitaxial GaN," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 3, 2005, doi: 10.1063/1.1848191.
- [24] X. Zheng S. Feng, X. Li, Y. Zhang, and K. Bai, "Photocurrents in GaN-based HEMTs : Theoretical model and experimental results," *Applied Physics Letters*, vol. 213505, no. September, 2019, doi: 10.1063/1.5128825.
- [25] J. A. Schmidt and D. M. Goldie, "Photocurrent decay from the steady-state in thin film hydrogenated amorphous silicon: Numerical simulation analysis of experimental results," *Thin Solid Films*, vol. 696, no. July 2019, p. 137793, 2020, doi: 10.1016/j.tsf.2020.137793.
- [26] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon," *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 16, 1983.
- [27] D. A. A. Leal, B. Krishnan, S. Shaji, and D. A. Avellaneda, "On the structure and physical properties of methyl ammonium lead iodide perovskite thin films by the two-step deposition method," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 215, no. May, pp. 137–147, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.05.033.
- [28] B. Cai, W. H. Zhang, and J. Qiu, "Solvent engineering of spin-coating solutions for planar-structured high-efficiency perovskite solar cells," *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, vol. 36, no. 8, pp. 1183–1190, 2015, doi: 10.1016/S1872-2067(15)60929-9.
- [29] G. Gordillo, C. A. Otálora, A.A. Ramirez, "Trap and recombination centers study in MAPbI₃ perovskites," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, doi: 10.1039/C6CP06261J.
- [30] P. Lin *et al.*, "Variational hysteresis and photoresponse behavior of MAPbX₃ (X = I, Br, Cl) perovskite single crystals," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 33, no. 28, 2021, doi: 10.1088/1361-648X/abff92.
- [31] S. Reynolds, A. R. Houghton, and D. J. Keeble, "Carrier transport in methylammonium lead iodide perovskite single crystals studied by dark current, steady state and transient photocurrent measurements," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1186, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1186/1/012035.

- [32] I. Levine *et al.*, “Mobility-Lifetime Products in MAPbI₃ Films,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, no. 24, pp. 5219–5226, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b02287.
- [33] T. J. Savenije, D. Guo, V. M. Caselli, and E. M. Hutter, “Quantifying Charge-Carrier Mobilities and Recombination Rates in Metal Halide Perovskites from Time-Resolved Microwave Photoconductivity Measurements,” *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 26, pp. 1–12, 2020, doi: 10.1002/aenm.201903788.
- [34] Q. Wang *et al.*, “Qualifying composition dependent p and n self-doping in CH₃NH₃PbI₃,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 16, 2014, doi: 10.1063/1.4899051.
- [35] T. P. Gujar *et al.*, “The role of PbI₂ in CH₃NH₃PbI₃ perovskite stability, solar cell parameters and device degradation,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 1, pp. 605–614, 2017, doi: 10.1039/c7cp04749e.

6. ESTUDIO DE ESTABILIDAD EN CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS.

6.1 Introducción.

Durante la última década, las perovskitas orgánicas-inorgánicas (POI), han despertado un gran interés en la comunidad científica debido a sus excelentes propiedades optoelectrónicas, como su alto coeficiente de absorción de la luz, una energía de la banda prohibida sintonizable, largos tiempos de vida de los portadores, grandes longitud de difusión y bajo costo de fabricación [1]. Estas propiedades hacen que las celdas solares de perovskitas (CSP), sean una tecnología prometedora para la tercera generación de dispositivos fotovoltaicos de bajo costo y alta eficiencia.

Las CSP han ganado gran interés e importancia en los últimos años debido al crecimiento exponencial de su eficiencia de conversión de luz en corriente eléctrica, que ahora supera el 25 % [2]. Las CSP se pueden fabricar a partir de diferentes procesos escalables, como la deposición por pulverización catódica [3], spin-coating [4], evaporación al vacío [5], entre otros. Desafortunadamente, uno de los mayores obstáculos que enfrentan las CSP para ganar preponderancia en el mercado fotovoltaico, es que presentan una estabilidad operativa limitada, especialmente comparada con el silicio cristalino, que presenta una degradación media relativa del 0,8 % por año [6]. La inestabilidad de las CSP se manifiesta en presencia de algunos factores como, por ejemplo, oxígeno, humedad y/o luz. Estos agentes contribuyen al deterioro y mal funcionamiento de las celdas solares de perovskitas en operación [7]. El ingreso del oxígeno y la humedad, puede ocurrir a través de las partes expuestas de la celda, y su difusión afecta las interfaces de los materiales que conforman el dispositivo y su capa activa. Se ha reportado en varios trabajos que la combinación de la luz y el oxígeno es particularmente dañina en el desempeño de las celdas solares de perovskitas [8]. Es necesario comprender mejor los mecanismos de degradación que limitan la estabilidad operativa del dispositivo para mitigar tales efectos. Por lo cual, se hace necesario contar con una variedad de técnicas que permitan estudiar y evaluar el comportamiento de las CSP y las capas que la conforman.

Los parámetros que caracterizan una celda solar se obtienen a través de la medición de la curva (J-V), la cual nos permite conocer la densidad de corriente de cortocircuito, voltaje de circuito abierto, voltaje y densidad de corriente en el punto de máxima potencia, factor de llenado y, por último, y más importante, la eficiencia de conversión de la luz en energía eléctrica. Esta técnica se encuentra descrita en el capítulo 2, en la sección 2.3.1. Si la medición de la curva J-V se realiza en función del tiempo nos permite obtener la evolución temporal de los parámetros que caracterizan la celda, dando cuenta de la estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos. La degradación en las celdas solares de perovskitas puede ocurrir de manera no uniforme, por lo cual es necesario poder tener información de las diferentes regiones que conforman el dispositivo. En este sentido, la técnica EQE (capítulo 2, sección 2.3.2), es muy versátil. La eficiencia cuántica externa permite abrir espectralmente la curva J-V, pudiendo relacionar la absorción de las diferentes longitudes de ondas del espectro con las diferentes regiones que conforman el dispositivo. De esta manera, haciendo uso de ambas técnicas, se puede caracterizar la inestabilidad que presentan las CSP. Por estas razones es que se propone realizar un estudio de estabilidad en celdas solares de perovskitas mediante el uso principalmente de la técnica de EQE.

En este capítulo se muestra que la técnica EQE permite dilucidar el efecto de degradación entre los diferentes agentes que provocan el deterioro en el rendimiento de las CSP. El estudio se realiza sobre tres tipos diferentes de celdas solares de perovskitas, una fabricada por el método de *spin-coating* y otras dos por evaporación al vacío. En todos los casos los dispositivos fotovoltaicos cuentan con una capa absorbente de la perovskita híbrida orgánica-inorgánica ioduro de plomo y metil-amonio, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI). Los dispositivos obtenidos por el método de *spin-coating* presentan una arquitectura tipo NIP y no se encuentran encapsulados (celdas solares tipo-A). Las CSP depositadas por el método de evaporación presentan una arquitectura PIN y se encuentran encapsuladas, difiriendo entre ellas en el tipo de adhesivo de encapsulación. En un caso, se utiliza un pegamento acrílico depositado sobre toda el área de la celda solar (CSP tipo-B), mientras que en el otro caso se aplica una resina epoxi curable con UV sólo sobre el vidrio, fuera del área activa del dispositivo (celdas solares tipo-C).

6.2 Preparación de las Celdas solares.

Las celdas solares de perovskita (MAPI) se fabricaron en colaboración con el Instituto de Materiales Avanzados, Universidad Jaume I, Castelló, España, y el Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), perteneciente a la Universidad de Valencia, España.

Como ya se mencionó, un primer tipo de dispositivo fotovoltaico (celdas tipo-A) fue fabricado en el Instituto de Materiales Avanzados. Se utilizó el método *spin-coating*, dentro de una caja de guantes con condición de oxígeno y humedad controlada. La deposición de la celda solar se realizó sobre vidrio recubierto con FTO (Óxido de Estaño dopado con Flúor). El sustrato se atacó químicamente con polvo de zinc y HCl (2 M) para eliminar una franja de la superficie de FTO. Luego, el sustrato se limpió con solución Hellmanex® y se enjuagó con agua Milli-Q y etanol, seguido de 15 minutos de sonicación en tres pasos con acetona, etanol y finalmente con isopropanol. Después de secar, los sustratos se trataron en una cámara UV-O₃ durante 20 min. La primera deposición sobre el sustrato, fue una capa compacta de SnO₂ mediante recubrimiento por rotación de una solución coloidal en agua a 3000 rpm durante 40 segundos, que luego se secó a 150 °C durante 30 min. La solución precursora de perovskita CH₃NH₃PbI₃ se depositó por rotación usando tolueno como anti-solvente, y luego se calentó a 100 °C durante 3 minutos. Para la deposición de la capa conductora de huecos (HTL por sus siglas en inglés), se preparó una solución de Spiro-OMeTAD disolviendo 72,3 mg de 2,2',7,7'-tetraquis(N,N'-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno en 1 ml de clorobenceno, 28,8 µL de 4-terc-butilpiridina, y 17,5 µL de una solución madre de 520 mg/ml de bis--(trifluorometilsulfonil) imida de litio en acetonitrilo, como aditivos. La película de perovskita se cubrió con la solución de HTL mediante rotación dinámica a 4000 rpm durante 30 s. Finalmente, se evaporaron térmicamente 100 nm de oro (Au) en la parte superior del dispositivo para formar los contactos eléctricos. La estructura resultante de esta celda es vidrio/FTO/SnO₂/MAPI/Spiro-MeOTAD/Au. Donde el SnO₂ es la capa transportadora de electrones (EHL por sus siglas en inglés). Los espesores para la formación de esta celda fueron: 380 nm de FTO, 20 nm de EHL (SnO₂), 320 nm de MAPI y finalmente 190 nm de la HTL (Spiro-OmeTAD). De esta manera se fabricaron los dispositivos solares tipo-A (Figura 6.2.1), con un área de trabajo de 5 mm².

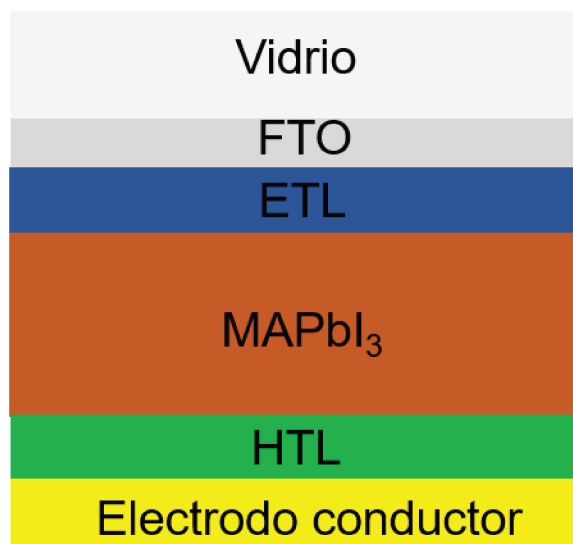


Figura 6.2.1. Representación esquemática de la estructura tipo NIP de las celdas solares tipo-A, no encapsuladas obtenidas por el método de spin-coating.

Las celdas solares de perovskita realizadas en el ICMol, a diferencia de las anteriormente descritas, fueron fabricadas por el método de evaporación al vacío y su arquitectura es invertida respecto a la anterior. Como sustrato se usó vidrio recubierto con óxido de indio y estaño (ITO). Luego de una etapa de limpieza estándar, los sustratos fueron colocados en una cámara de vacío evacuada a una presión de 10^{-6} mbar, donde se evaporan los diferentes compuestos para formar el dispositivo solar. La cámara de vacío estaba equipada con seis fuentes de evaporación a temperatura controlada (Creaphys) provistas de crisoles cerámicos. La distancia entre los sustratos y la fuente de evaporación era de unos 20 cm. Los materiales se sublimaron a temperaturas que oscilaban entre 60 y 300 °C, y la velocidad de evaporación se controló mediante sensores independientes. La tasa de deposición para los materiales N4,N4,N4',N4'-tetra([1,1'-bifenil]-4-il)-[1,1':4',1'-terfenil]-4,4'-diamina (TaTm) y carbono 60 (C₆₀) fue 0.5 \AA s^{-1} , y de $0.2\text{-}0.3 \text{ \AA s}^{-1}$ para la capa delgada de batocuproína (BCP). De esta manera quedan definidas las capas HTL (TaTm) y ETL (C₆₀). Para la deposición de la perovskita (MAPI), se coevaporaron los materiales yoduro de metil-amonio (MAI) y yoduro de plomo (PbI₂), midiendo la velocidad de deposición de cada material en un sensor diferente y obteniendo el espesor total de perovskita en un tercero, lo que condujo a una perovskita de 590 nm de espesor. El óxido de molibdeno (MoO₃) y la plata (Ag) se evaporaron en una segunda cámara de vacío para formar los contactos de la celda solar. Todas las cámaras de vacío están dentro de cajas de guantes llenas de gas

nitrógeno, con atmósfera inerte y con niveles de humedad y oxígeno por debajo de 0.1 ppm. La estructura final de los dispositivos es ITO / MoO₃ (5 nm) / TaTm (10 nm) / MAPi (590 nm) / C₆₀ (25 nm) / BCP (8 nm) / Ag. Estos dispositivos fueron encapsulados de dos maneras, la primera usando un pegamento acrílico sobre el área completa de la celda y colocando una capa delgada de aluminio en la parte superior de la celda solar (dispositivos tipo-B). Para el caso de las CSP tipo-C, se usó como encapsulante el “Epoxi de encapsulación para fotovoltaica y OLEDs” de la firma Ossila (código E132) para adherir una tapa delgada de aluminio al borde libre de los sustratos de vidrio recubiertos con ITO. Las celdas se iluminaron con luz ultravioleta durante 20 minutos para asegurar el curado del adhesivo. Los procesos de encapsulación se llevaron a cabo en una caja de guantes de atmósfera inerte. Al igual que los dispositivos tipo-A, el área de trabajo de estos dispositivos (B y C) es de 5 mm². En la figura 6.2.2, se muestra una representación esquemática de estos dispositivos.

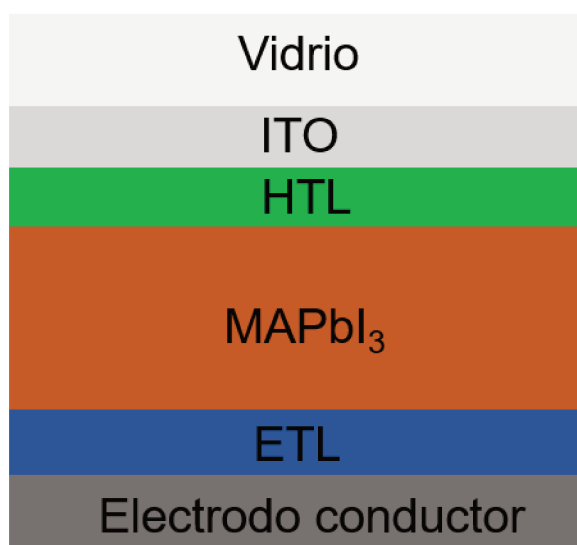


Figura 6.2.1 Representación esquemática de la estructura tipo PIN de las celdas solares tipo-B y C, encapsuladas obtenidas por el método de evaporación al vacío.

6.3 Diseño experimental.

Antes de dar inicio a la degradación de las diferentes celdas solares, se diagramó una estrategia de trabajo. El diseño experimental a través del cual se realizó el estudio constó de diferentes pasos, previo a dar comienzo al experimento. Primero se fijó la irradiancia de una lámpara de tungsteno-halógeno en 100 mW/cm², utilizando un

Capítulo 6

fotodiodo de silicio cristalino calibrado. Esta densidad de potencia corresponde a un sol del espectro AM 1.5. Otro de los parámetros a tener en cuenta es la temperatura alcanzada por las diferentes CSP durante el tiempo que se encuentren bajo iluminación. Para ello se utilizó una resistencia de platino (Pt100) colocada en la superficie de la celda solar, permitiendo registrar de forma precisa y constante la temperatura de los dispositivos fotovoltaicos. En particular, para el caso de los dispositivos tipo-A, es importante controlar la temperatura ya que estos no se encuentran encapsulados. De esta manera se puede descartar la degradación adicional inducida por el calentamiento de la celda solar, lo cual puede provocar la migración de oro desde los contactos metálicos o la cristalización de la capa transportadora de huecos (Spiro-MeOTAD en dispositivos tipo-A) [9].

Antes de dar inicio a la iluminación de los diferentes dispositivos fotovoltaicos, se realiza la primera medición de la curva EQE correspondiente a $t = 0$. Se mide en el rango de longitudes de onda de 350 nm hasta 850 nm, a oscuras (sin luz de fondo) y a temperatura ambiente de 25 °C. El comienzo de la iluminación es $t = 0$, pero debido a que la medida de la curva J-V toma aproximadamente 1 min en el rango de medición desde 1,2 V a -0,1 V, la primera curva J-V se considera como $t = 1$ min. Este tiempo que demora la medida de la curva J-V, está asociado a la histéresis [10], [11] que presentan estos dispositivos solares. Es necesario ser cuidadoso en el momento de medir, teniendo en cuenta la velocidad de barrido, para realizar una medición adecuada de la curva J-V, lo cual a su vez nos permite determinar de manera correcta los parámetros característicos. Luego de esta primera medición, se interrumpe la iluminación y se realiza una segunda medición de la curva de EQE, en las mismas condiciones que la primera, correspondiente a $t = 1$ min. Se reanuda la iluminación, y se realiza la segunda medición de la curva J-V, correspondiente a un tiempo total de iluminación $t = 3$ min. Así sucesivamente, se va tomando la evolución temporal de las curvas J-V y EQE de las diferentes celdas solares. Durante la iluminación de los tres diferentes dispositivos estudiados la temperatura se mantuvo en 40 ± 4 °C. Esto se logró enfriando los dispositivos por convección forzada con un ventilador, e iluminando la muestra a través de una máscara con las dimensiones de la celda. Las mediciones de las curvas de EQE siempre se realizaron a temperatura ambiente. Se encontró que se necesitan unos 2 minutos en oscuridad y bajo enfriamiento por convección de aire forzado, para recuperar la temperatura ambiente luego de un ciclo de iluminación.

6.4 Resultados y discusión.

Los dispositivos de tipo-A, fabricados mediante spin-coating y sin encapsular, presentan una estabilidad deficiente. Esto se ve reflejado en los parámetros eléctricos característicos de la celda solar determinados a partir de la curva $J-V$, como: V_{oc} , J_{sc} , FF y la eficiencia, mostrados en la tabla 6.4.1. Si se observa el bloque de figuras 6.4.1 se visualiza la evolución temporal de estos parámetros.

Tabla 6.4.1 Parámetros característicos de los dispositivos tipo-A en función del tiempo.

t (minutos)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
1	1034	13,60	62,58	8,78
3	960	13,47	63,70	8,23
7	943	12,17	60,40	6,94
15	934	11,63	56,61	6,15
31	944	9,78	55,50	5,13
63	910	7,06	51,25	3,29
90	880	5,47	53,44	2,57
120	837	4,16	54,61	1,90
150	810	3,17	54,68	1,40
180	814	2,86	58,16	1,35

La figura 6.4.1 (a) del bloque de imágenes muestra la curva $J-V$ en función del tiempo de iluminación. En la figura 6.4.1 (b), se puede observar que el voltaje de circuito abierto pierde más del 20% después de 180 minutos de iluminación. Por otro lado, el factor de llenado (FF) permanece aproximadamente constante después de una caída inicial. La figura 6.4.1 (c) muestra la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) que decrece llegando al 20% del valor inicial. Como resultado se observa que la eficiencia de conversión de la energía eléctrica decrece aproximadamente al 15% del valor inicial [Figura 6.4.1 (d)]. La degradación ocurre en un periodo de tiempo corto debido a que las muestras no se encuentran encapsuladas, y la acción simultánea de la luz y el oxígeno del ambiente degrada el MAPI con la formación PbI_2 y otras sales de plomo [8],[12].

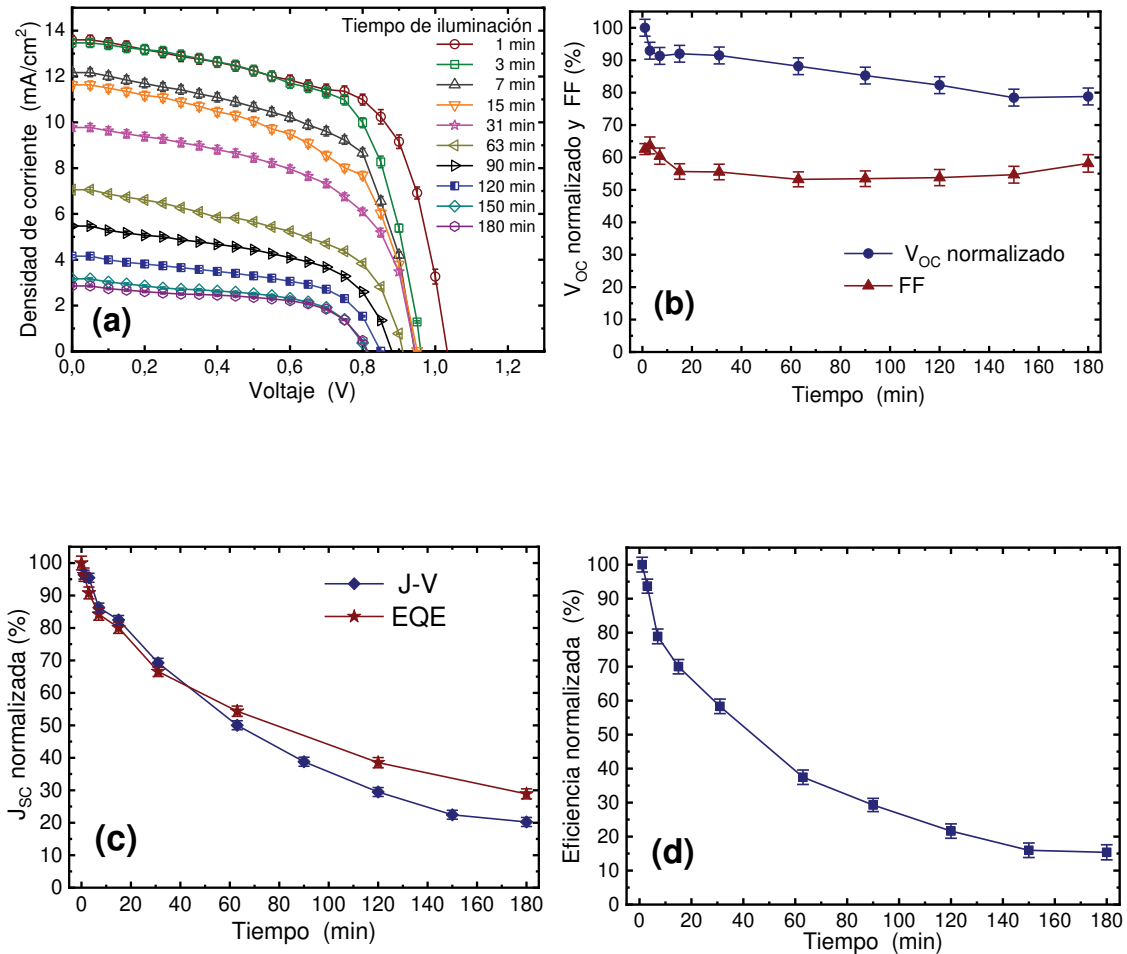


Figura 6.4.1. Degradación en función del tiempo en CSP no encapsuladas obtenidas por el método de spin-coating (celdas tipo-A). (a) Curvas de densidad de corriente-voltaje (J-V). (b) Voltaje de circuito abierto normalizado y factor de llenado en función del tiempo de iluminación. (c) Densidades de corriente normalizadas obtenidas de las curvas J-V y EQE en función del tiempo. (d) Eficiencia normalizada en función del tiempo.

En coincidencia con la caída de J_{SC} , se observa una disminución en el EQE, como se muestra en bloque de figuras 6.4.2. En la figura (a) se nota cómo el valor máximo de EQE (cerca de 550 nm) presenta un decaimiento del 64 % al 20 % durante el transcurso de 180 minutos de iluminación. La forma de la curva de EQE también cambia, con mayor impacto en longitudes de onda superiores a 500 nm. Este comportamiento puede estar asociado con un aumento en los niveles relativos de PbI_2 dentro del dispositivo [13], [14]. El uso de la ecuación 2.13 descrita en el capítulo 2, permite determinar a partir de los espectros de EQE y el flujo de fotones del espectro de la lámpara de tungsteno halógeno la J_{SC} de la celda solar. Haciendo uso de esta

ecuación se determinó la densidad de corriente en los dispositivos tipo-A, proporcionando una buena concordancia con la densidad de la fotocorriente obtenida de las mediciones de J-V, como se muestra en la figura 6.4.1 (c). La diferencia que se puede ver, especialmente para tiempos de iluminación prolongados, puede deberse al hecho de que las mediciones de J-V y EQE se realizan a temperaturas ligeramente diferentes, y EQE se mide sin una luz de polarización o fondo.

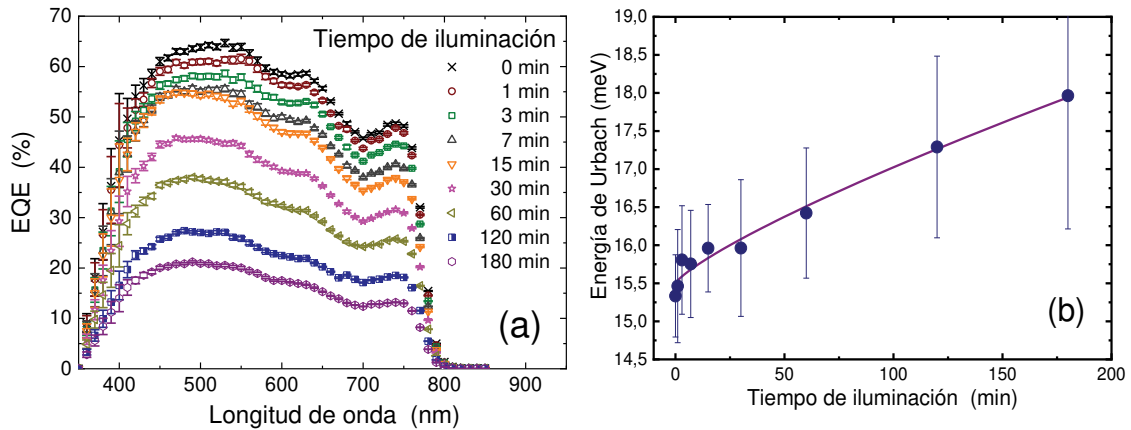


Figura 6.4.2. Degradación en función del tiempo de iluminación estudiada a partir de medidas de eficiencia cuántica externa. (a) Espectros EQE para los tiempos de iluminación indicados en la leyenda. (b) Evolución de la energía de Urbach con el tiempo de iluminación; la línea es una guía para el ojo.

Las curvas de EQE también se pueden utilizar para estimar la energía de la banda prohibida (E_g), de la capa absorbente del material, y el ancho de las colas de banda (Energía de Urbach, E_U), la cual permite tener información sobre la calidad de la capa activa del material. Se sabe que la E_U influye en la movilidad y los tiempos de vida de los portadores, lo que afecta el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos [15]. La primera derivada de las curvas de EQE, $d(EQE)/d(\lambda)$, exhibe un pico agudo en la región de longitudes de onda larga. Realizando la derivada de los espectros de la Figura 6.4.2 (a), se observa un pico en 770 nm, correspondiente a $E_g = 1.61$ eV [ver figura 6.4.3 (a)]. Este valor concuerda con el obtenido del espectro de transmitancia óptica de una sola capa de MAPI, el cual es invariante ante el tiempo de exposición a la luz y medioambiente. El déficit del voltaje de circuito abierto, $V_{OC,def}$, es definido por $E_g/q - V_{OC}$, y está relacionado con la recombinación del portador y la calidad de la capa activa del material [15]. A partir de la curva J-V inicial de los dispositivos tipo-A, figura 6.4.1, se encontró que el $V_{OC} = 1,034$ V y el $V_{OC,def} = 0,586$ V. Las colas de Urbach se componen

de estados electrónicos distribuidos dentro de la banda prohibida, con una densidad que aumenta exponencialmente hacia los bordes de banda. El valor de E_U para la capa activa del dispositivo tipo-A, se calcula del espectro de EQE (cerca del borde de la banda) como se muestra en la figura 6.4.3 (b). Usando la expresión 4.2 (ver Capítulo 4) [16], se obtienen como resultado los valores de E_U representados en la Figura 6.4.2 (b). Como puede verse, la energía de Urbach tiende a aumentar con el tiempo de iluminación, de acuerdo con el deterioro observado de todos los parámetros de la celda solar tipo-A. En la figura 6.4.3 (a) se muestra la energía de la banda prohibida determinada antes de ser iluminada y después de 180 minutos de iluminación. Se observa que $E_g = 1,61 \text{ eV}$ es invariante ante la exposición a la iluminación y condiciones ambientales. En la figura 6.4.4 (b) se muestra la energía de Urbach obtenida para $t = 0$, se aprecia que realizando un ajuste en el borde de absorción se obtiene una $E_U = 15,33 \text{ meV}$.

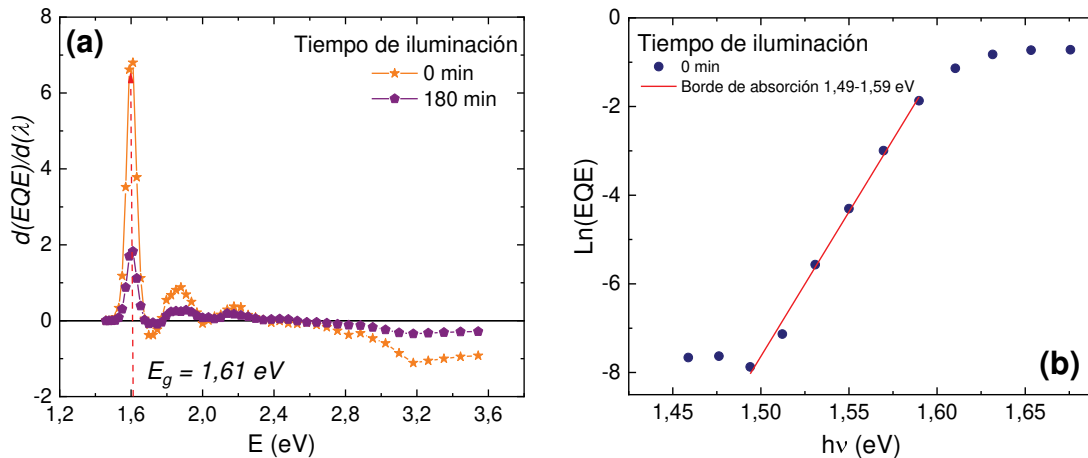


Figura 6.4.3. Determinación del gap óptico de las CPS tipo-A y Energía de Urbach: (a) $d(EQE)/d(\lambda)$ en función del tiempo de iluminación para $t = 0$ y $t = 180$ minutos y (b) E_U calculada en el borde de absorción 1,49-1,59 eV para $t = 0$.

Para distinguir entre los efectos causados por la humedad y la iluminación, se usó una celda de referencia del mismo lote de dispositivos tipo-A y con un rendimiento inicial casi idéntico. Esta celda de referencia se expuso al ambiente al mismo tiempo que se iluminaba el dispositivo tipo-A, con la única diferencia de que el dispositivo de referencia se mantuvo en condiciones de oscuridad, evidenciando así solo la degradación inducida por el ambiente. En la figura 6.4.4 se muestra la comparación entre una celda expuesta a la luz y el medio ambiente [Figura 6.4.4 (a)] y la celda de referencia [Figura 6.4.4 (b)].

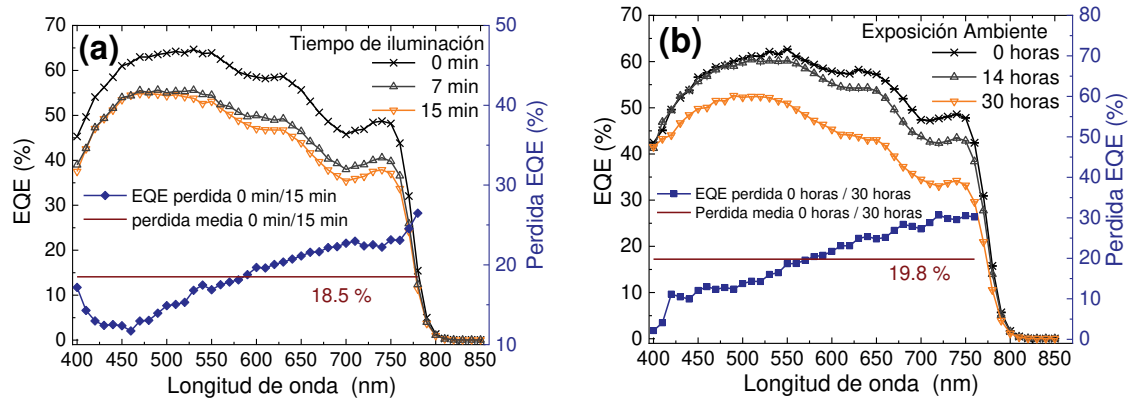


Figura 6.4.4. Eficiencia cuántica externa (escalas de la izquierda) y disminución porcentual relativa a $t = 0$ (escalas de la derecha) para diferentes tiempos de exposición: (a) celda expuesta simultáneamente al medio ambiente e iluminada y (b) celda expuesta sólo al medio ambiente.

Como puede verse, 15 min de exposición combinada a la luz y el aire provocan una degradación similar a la de 30 horas de exposición sólo al ambiente. Aprovechando la posibilidad que ofrece EQE de obtener información espectral, podemos conocer el comportamiento de las distintas regiones de la celda solar. Se puede observar que en ambos casos los porcentajes de pérdidas en EQE, relativo a los espectros $t = 0$, tienen el mismo perfil (escalas derechas). El decaimiento en las curvas es más pronunciado en la región roja/infrarroja de los espectros, cerca del borde de absorción. Dado que la luz infrarroja se absorbe uniformemente en el dispositivo, esta región de la curva EQE brinda información sobre lo que sucede en el volumen y en la superficie posterior del dispositivo. Teniendo en cuenta la estructura de los dispositivos de tipo-A, esta región corresponde a la capa MAPbI_3 o la interfaz $\text{MAPbI}_3/\text{Spiro-OmeTAD}$. Dado que la parte posterior de estos dispositivos está expuesta al ambiente, es razonable suponer que la degradación debe comenzar desde estas capas. Aunque la parte posterior de la celda está parcialmente cubierta por contactos de oro, es probable que el oxígeno y/o la humedad se difunda hacia adentro desde los bordes de los contactos o los laterales del dispositivo. Además, la degradación bien puede ocurrir primero en los bordes de grano, ya que es en esta zona donde el ingreso es más fácil. Un efecto de degradación desde las interfaces y bastante uniformemente dentro del volumen de la celda solar, se ha inferido previamente a partir de experimentos de mapeo con láser de distintas longitudes de onda [17].

A partir de la comparación de las Figuras 6.4.4 (a) y (b), es claro que la iluminación tiene un efecto pronunciado acelerando la degradación inducida por el ambiente, como ya han señalado otros autores [13].

Las curvas de EQE de la Figura 6.4.5 (a) corresponden al dispositivo tipo-B, expuesto a la iluminación en condiciones ambientales. La técnica EQE nos permite observar la degradación de las diferentes zonas de este dispositivo, el cual está fabricado por evaporación al vacío y encapsulado con una cola acrílica.

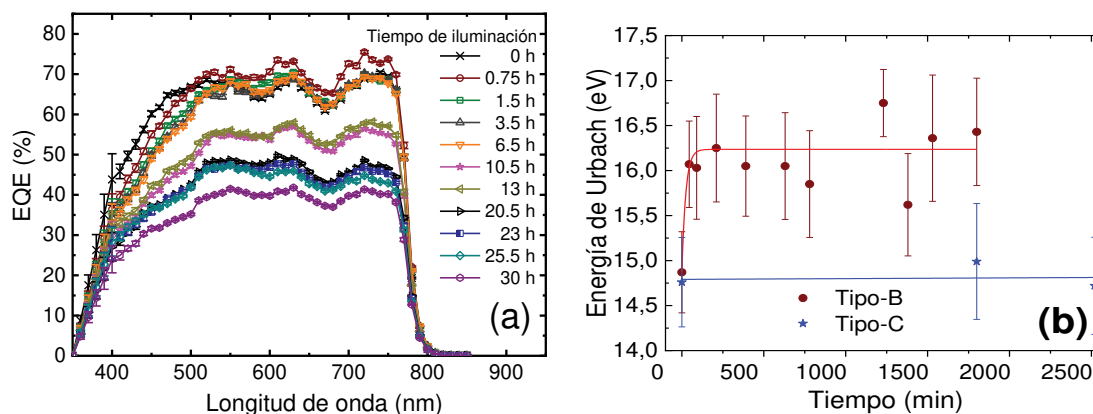


Figura 6.4.5. Degradación inducida por la luz de CSP obtenidas por evaporación al vacío: (a) espectros EQE de dispositivos tipo-B para los tiempos de iluminación indicados en la leyenda y (b) evolución de la energía de Urbach con el tiempo de iluminación, para tipo-B (círculos) y dispositivos tipo C (estrellas). Las líneas son una guía para el ojo.

En comparación con la Figura 6.4.2 (a), es evidente que los dispositivos de tipo-B muestran una mejora considerable en la estabilidad con respecto a los dispositivos de tipo -A. La degradación tiene lugar en una escala de tiempo de horas para dispositivos de tipo-B, en comparación con la escala de tiempo de minutos para dispositivos de tipo-A. Esto se debe a que (i) las celdas solares tipo-B están encapsuladas, evitando una gran incorporación de humedad y oxígeno en la capa activa; (ii) el método de evaporación al vacío favorece la homogeneidad, reduce la densidad de defectos y elimina la presencia de agua y solventes orgánicos[18]; y (iii) el uso de capas pasivantes reduce los defectos de interfaz. Estas diferencias mencionadas son esenciales para obtener buenos dispositivos fotovoltaicos de perovskitas [19]. En los dispositivos tipo-A, la capa de $MAPbI_3$ se fabricó mediante *spin coating*, método que no garantiza homogeneidad en la deposición. Además, se sabe que la evaporación produce capas

Capítulo 6

con una menor concentración de defectos [19], [20]. Finalmente, podemos decir que el encapsulante es parte fundamental de cualquier dispositivo solar de este tipo, cuya ausencia expone a las celdas solares a fenómenos de degradación.

Como puede verse en la Figura 6.4.6 (a), durante los primeros 45 minutos de exposición se produce un detrimento en el EQE para longitudes de onda inferiores a 500 nm y una mejora para el resto del espectro. Este efecto inicial desaparece después de algunas horas de exposición, cuando la degradación se extiende a todo el espectro. Para comprender mejor el comportamiento de las diferentes regiones de la celda, presentamos en la Figura 6.4.6 el comportamiento de esta celda después de 45 min [Figura 6.4.6 (a)] y 10,5 horas [Figura 6.4.6 (b)] de iluminación. En ambos casos, las escalas de la derecha corresponden a la disminución porcentual de la EQE, en relación con los espectros para $t = 0$. El espectro de EQE después de los primeros 45 min de iluminación [Figura 6.4.6 (a)] presenta un deterioro en la zona frontal del dispositivo del orden del 8,6%, pero al mismo tiempo una ganancia de ~6% en el resto del dispositivo.

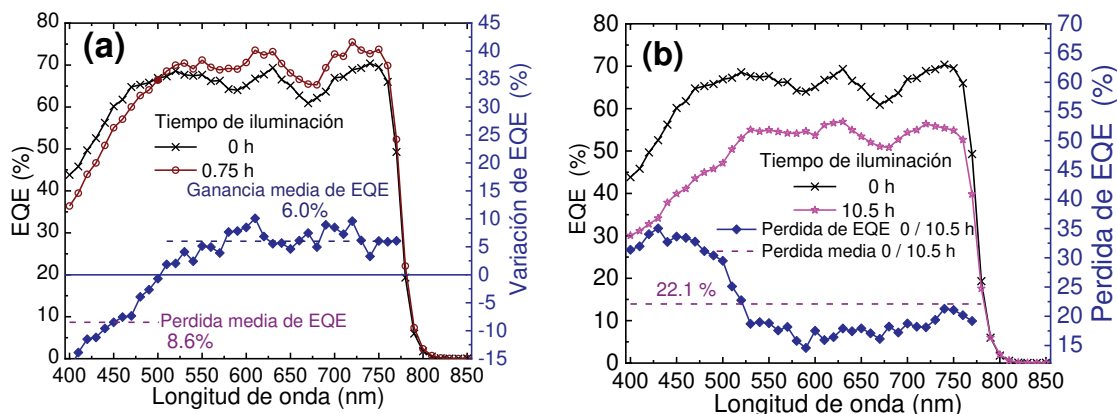


Figura 6.4.6. Eficiencia cuántica externa (escalas de la izquierda) y disminución porcentual relativa a $t = 0$ (escalas de la derecha) para celdas tipo-B (a) después de 45 min de iluminación y (b) después de 10,5 h de iluminación, en ambos casos bajo condiciones ambientales.

Aunque el espectro solar se absorbe en toda la celda solar, los fotones más energéticos (o de longitud de onda corta, UV) se absorben principalmente en la parte frontal del dispositivo. Estos fotones energéticos pueden causar daños irreversibles a los enlaces Pb-I₂ en la capa de perovskita [21]. La mejora en el resto del dispositivo puede estar asociada a la migración de iones, especialmente especies I⁻, como sugieren algunos autores [22]. Este comportamiento se veía favorecido por el aumento inicial de la temperatura cuando las muestras se exponen a la iluminación por primera vez.

A medida que aumenta el tiempo de exposición [Figura 6.4.6 (b)], se observa un deterioro del EQE en todo el rango de longitudes de onda, aunque la pérdida en la región frontal es aún más importante. Recordamos que en estas estructuras *p-i-n* la región frontal del dispositivo corresponde a las interfaces $\text{MoO}_3/\text{TaTm}/\text{MAPbI}_3$.

Para estos dispositivos, tipo-B también se determinó voltaje de circuito abierto que para $t = 0$, resulta $V_{OC} = 1,059 \text{ V}$. Esto significa un déficit de voltaje de circuito abierto $V_{OC,def} = 0,551 \text{ V}$ para estas celdas tipo-B, ligeramente inferior al valor obtenido para los dispositivos tipo-A. El valor de E_U para la capa absorbente de esta celda solar también se calculó a partir de la zona de longitudes de onda largas de su EQE [figura 6.4.6 (a)], usando la ecuación (4.2) [16]. Los valores de la Energía de Urbach se muestran en la Figura 6.4.5 (b) como círculos. Se puede ver que hay un fuerte aumento en la E_U durante los primeros 45 minutos de iluminación, seguido de una estabilización o un aumento muy leve a medida que evoluciona la degradación en el tiempo. Además, los valores de E_U son inferiores a los obtenidos para los dispositivos de tipo-A [Figura 6.4.2 (b)], lo que indica una mayor calidad para el material absorbente de los dispositivos tipo-B y C.

La primera derivada $d(EQE)/d(\lambda)$ de la celda solar tipo-B, exhibe un pico pronunciado para 770 nm , correspondiente a $E_g = 1,61 \text{ eV}$ [15]. En la figura 6.4.7 (a) se observa la estimación de E_g , para el tiempo inicial ($t = 0$) y final ($t = 30 \text{ h}$) de iluminación. Se puede observar, nuevamente que la energía de banda prohibida es invariante cuando el dispositivo tipo-B es expuesto al ambiente. En la figura 6.4.7 (b) se muestra la estimación de la energía de Urbach para $t = 0$, $E_U = 14,87 \text{ meV}$.

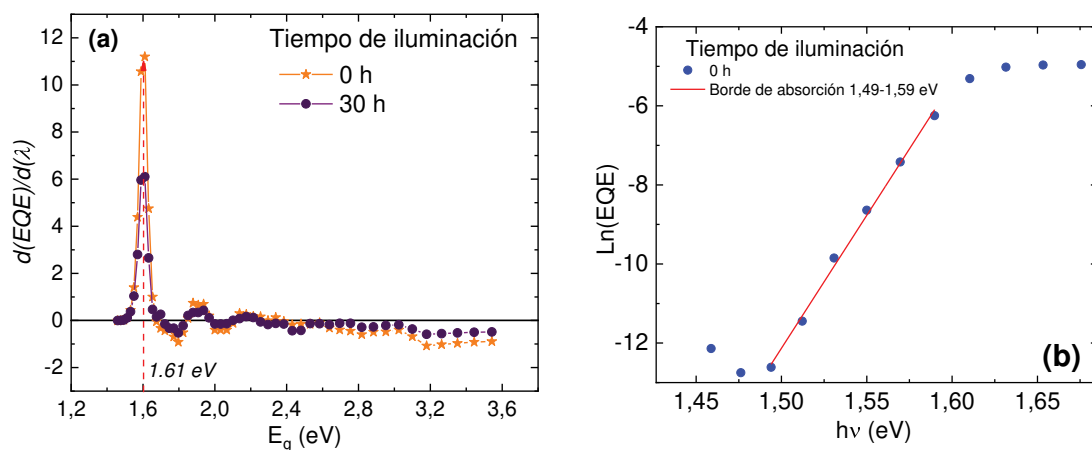


Figura 6.4.7. Determinación del gap óptico de las CPS tipo-B y Energía de Urbach: (a) $d(EQE)/d(\lambda)$ en función del tiempo de iluminación para $t = 0$ y $t = 30$ horas y (b) E_U calculada en el borde de absorción $1,49-1,59 \text{ eV}$ para $t = 0$.

Una de las formas de reducir los efectos de degradación discutidos hasta aquí, como la incorporación de moléculas de oxígeno y agua, es con una mejor encapsulación. La figura 6.4.8, muestra el comportamiento de los dispositivos tipo-C. Los dispositivos de tipo-C se expusieron a la luz solar directa para medir la curva J-V. La irradiancia de 100 mW/cm^2 se midió con un piranómetro Kipp & Zonen CMP6. Los parámetros característicos del dispositivo tipo-C, FF y eficiencia, fueron calculados desde las expresiones 2.9 y 2.10, respectivamente.

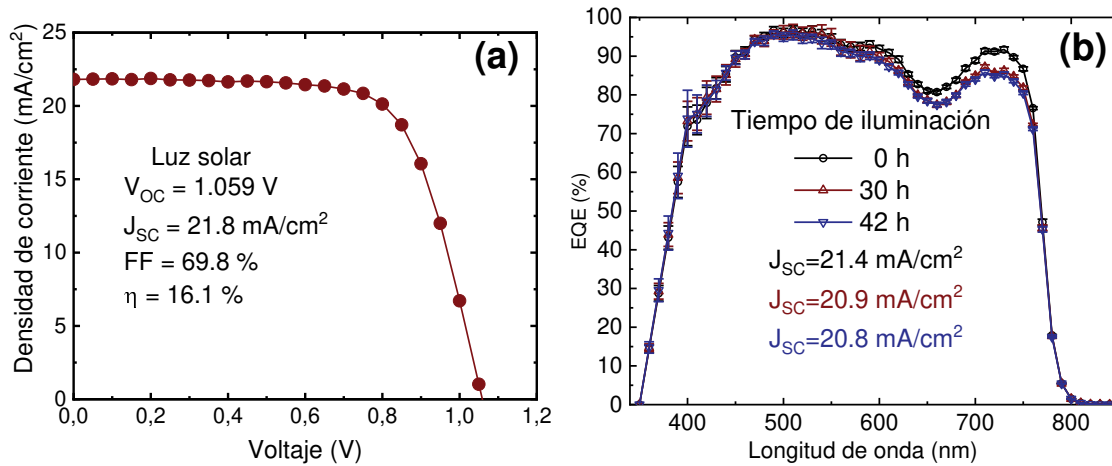


Figura 6.4.8. Degradación en función del tiempo para CSP tipo-C obtenidas por el método de evaporación al vacío. (a) Curva de densidad de corriente-voltaje (J-V), los parámetros característicos de la celda se indican en la leyenda. (b) EQE para diferentes tiempos de iluminación, las densidades de corriente de cortocircuito obtenidas desde la EQE se indican en la leyenda.

La Figura 6.4.8 (a) nos permite obtener los parámetros eléctricos a partir de los cuales podemos determinar el factor de llenado y la eficiencia del dispositivo. Observando los valores obtenidos para este tipo de celdas, estamos en presencia de una buena celda con una eficiencia del 16,1%. A través de EQE se puede apreciar (Figura 6.4.8 (b)), que en este dispositivo hay una mejora general en la colección de carga en todas las capas que conforman el dispositivo. La eficiencia cuántica externa ronda el 72% para 400 nm y alcanza casi el 100% para 500 nm. Esta es una indicación de una mejor pasivación de las superficies y una tasa de recombinación mucho más baja en comparación con los otros dispositivos. La técnica de EQE muestra un dispositivo mucho más estable a la exposición de la luz y el medio ambiente; después de 30 h de exposición, apenas se observan los primeros cambios espectrales en la región roja/infrarroja de los espectros. Esta degradación sólo es apreciable por la técnica

EQE, ya que las curvas J-V son casi idénticas, siendo la disminución de la densidad de corriente del 2,8%. El valor de J_{SC} obtenido de la ecuación 2.13 a partir de la curva de $t = 0$, concuerda bien con el valor medido a partir de la curva J-V, validando de forma cruzada los resultados.

Los valores de E_U del dispositivo tipo-C, también fueron calculados usando las curvas de EQE de la figura 6.4.8 (b), usando la expresión (4.2), se presentaron en la Figura 6.4.5 (b) como estrellas. Se puede ver que la E_U permanece baja incluso cuando la muestra se ilumina en condiciones ambientales, lo que significa que el encapsulante utilizado para este dispositivo reduce efectivamente la degradación. Los valores obtenidos para E_U están alrededor de 14,8 meV; estos valores se encuentran dentro del rango calculado en otros estudios disponibles en la literatura [23], [24], [25].

En la figura 6.4.9, se muestra el E_g y el ajuste de la energía de Urbach para la celda solar tipo-C. En la figura 6.4.9 (a) se observa un pico en los 770 nm correspondiente a $E_g = 1,61$ eV, al igual que el resto de los dispositivos anteriormente estudiados, E_g se mantiene invariante cuando es expuesto al ambiente desde el tiempo inicial ($t = 0$) hasta el tiempo final del estudio ($t = 42$ h). En la figura 6.4.9 (b), se muestra la energía d Urbach para $t = 0$, $E_U = 14,78$ meV.

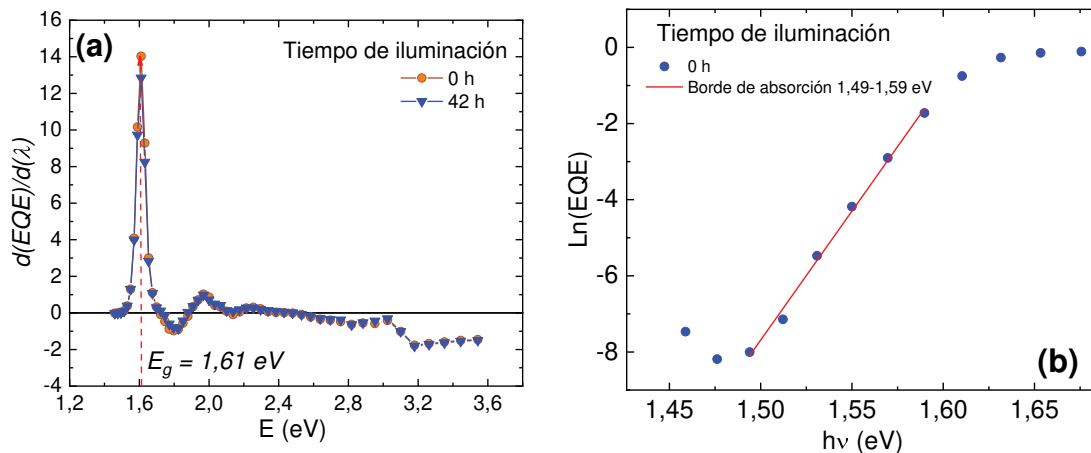


Figura 6.4.9. Determinación del gap óptico de las CPS tipo-C y Energía de Urbach: (a) $d(EQE)/d(\lambda)$ en función del tiempo de iluminación para $t = 0$ y $t = 42$ horas y (b) E_U calculada en el borde de absorción 1,49-1,59 eV para $t = 0$.

Hay varias razones para la mayor estabilidad de los dispositivos evaporados y encapsulados en comparación con los dispositivos tipo-A. La ausencia de solventes residuales reduce la movilidad iónica en la película de perovskita, y la baja rugosidad de

la película de perovskita evaporada permite el uso de capas de extracción de carga delgadas que, por lo tanto, no necesitan oxidarse.

Pero probablemente la razón principal es la ausencia de agua, que se sabe que forma una reacción de equilibrio (ácido-base) con los cationes de metilamonio. Tras la transferencia de protones del MA a las moléculas de agua, la metilamina resultante escapa como un gas que conduce a la desintegración de la perovskita y la formación de PbI_2 . Como la banda prohibida del PbI_2 es mayor que la de la perovskita, su formación cerca de una interfaz de extracción de carga conduce a una barrera de energía para la extracción de carga que se observa como una disminución en el factor de llenado de las celdas solares. Por lo tanto, creemos que la mayor pureza de los materiales evaporados, y la ausencia de agua y solventes orgánicos para la formación de las películas delgadas, contribuyen a mejorar la estabilidad de estos dispositivos.

6.5 Conclusiones.

La técnica de EQE ha demostrado gran versatilidad para observar los cambios espectrales que se producen en las diferentes regiones de los dispositivos fotovoltaicos de perovskita, cuando se exponen al medio ambiente y a una iluminación con una irradiancia de 100 mW/cm^2 . Los dispositivos de tipo-A, que no están encapsulados, muestran una caída rápida en su eficiencia cuando se exponen a la luz en condiciones ambientales. Por otro lado, cuando se expone sólo al medio ambiente, el decaimiento de la EQE ocurre mucho más lentamente, perdiendo ~20% de su valor inicial en 30 h. El hecho de que el mismo tipo de muestra pierda una cantidad igual de EQE en 15 min cuando se ilumina y se expone al medio ambiente, confirmó que la luz acelera la degradación del dispositivo. Las celdas de tipo B muestran una mejora sustancial en la estabilidad en comparación con las de tipo A, mostrando incluso un aumento en parte del espectro de EQE en los primeros minutos de iluminación. Estos dispositivos están preparados por evaporación al vacío con una arquitectura p-i-n invertida y están encapsulados. En el caso de los dispositivos tipo-C, con una mejora en el encapsulante, la estabilidad es notable y después de 30 h de exposición, sólo se nota un pequeño cambio espectral en la región roja/infrarroja del espectro. Esto confirma que la encapsulación es extremadamente importante en las CSP, reduciendo los efectos de degradación debido a la incorporación de moléculas de oxígeno y agua presentes en el medio ambiente.

6.6 Referencias Bibliográficas

- [1] Q. Tai, K. C. Tang, and F. Yan, "Recent progress of inorganic perovskite solar cells," *Energy and Environmental Science*, vol. 12, no. 8, pp. 2375–2405, 2019, doi: 10.1039/c9ee01479a.
- [2] E. H. Jung et al., "Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene)," *Nature*, vol. 567, no. 7749, pp. 511–515, 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1036-3.
- [3] D. K. Mohamad, J. Griffin, C. Bracher, A. T. Barrows, and D. G. Lidzey, "Spray-Cast Multilayer Organometal Perovskite Solar Cells Fabricated in Air," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 22, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1002/aenm.201600994.
- [4] C. Aranda, J. Bisquert, and A. Guerrero, "Impedance spectroscopy of perovskite/contact interface: Beneficial chemical reactivity effect," *Journal of Chemical Physics*, vol. 151, no. 12, 2019, doi: 10.1063/1.5111925.
- [5] D. Pérez-Del-Rey et al., "Molecular Passivation of MoO₃: Band Alignment and Protection of Charge Transport Layers in Vacuum-Deposited Perovskite Solar Cells," *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 17, pp. 6945–6949, 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b01396.
- [6] M. GREEN et al., "Solar cell efficiency tables (version 40)," *Ieee Trans Fuzzy Syst*, vol. 20, no. 6, pp. 1114–1129, 2012, doi: 10.1002/pip.
- [7] Y. B. Lu et al., "Light enhanced moisture degradation of perovskite solar cell material CH₃NH₃PbI₃," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 48, pp. 27469–27474, 2019, doi: 10.1039/c9ta10443g.
- [8] D. Bryant et al., "Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells," *Energy and Environmental Science*, vol. 9, no. 5, pp. 1655–1660, 2016, doi: 10.1039/c6ee00409a.
- [9] K. Domanski et al., "Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells," *ACS Nano*, vol. 10, no. 6, pp. 6306–6314, 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b02613.
- [10] N. K. Elumalai and A. Uddin, "Hysteresis in organic-inorganic hybrid perovskite solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 157, no. December, pp. 476–509, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.06.025.
- [11] W. Tress, J. P. Correa Baena, M. Saliba, A. Abate, and M. Graetzel, "Inverted Current–Voltage Hysteresis in Mixed Perovskite Solar Cells: Polarization, Energy Barriers, and Defect Recombination," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 19, pp. 1–11, 2016, doi: 10.1002/aenm.201600396.
- [12] X. Tang et al., "Photoinduced degradation of methylammonium lead triiodide perovskite semiconductors," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 41, pp. 15896–15903, 2016, doi: 10.1039/c6ta06497c.
- [13] B. G. Freestone et al., "Low-dimensional emissive states in non-stoichiometric methylammonium lead halide perovskites," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 18, pp. 11104–11116, 2019, doi: 10.1039/c8ta12184b.

- [14] S. Ito, S. Tanaka, K. Manabe, and H. Nishino, "Effects of surface blocking layer of Sb₂S₃ on nanocrystalline TiO₂ for CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 30, pp. 16995–17000, 2014, doi: 10.1021/jp500449z.
- [15] J. Chantana, Y. Kawano, T. Nishimura, A. Mavlonov, and T. Minemoto, "Impact of Urbach energy on open-circuit voltage deficit of thin-film solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 210, no. February, p. 110502, 2020, doi: 10.1016/j.solmat.2020.110502.
- [16] J. Chantana, Y. Kawano, T. Nishimura, and T. Minemoto, "Urbach energy of Cu(In,Ga)Se₂ and Cu(In,Ga)(S,Se)₂ absorbers prepared by various methods: Indicator of their quality," *Materials Today Communications*, vol. 21, no. September, p. 100652, 2019, doi: 10.1016/j.mtcomm.2019.100652.
- [17] C. Bracher, B. G. Freestone, D. K. Mohamad, J. A. Smith, and D. G. Lidzey, "Degradation of inverted architecture CH₃NH₃PbI₃-xCl_x perovskite solar cells due to trapped moisture," *Energy Science and Engineering*, vol. 6, no. 1, pp. 35–46, 2018, doi: 10.1002/ese3.180.
- [18] A. Mahapatra, S. Kumar, P. Kumar, and B. Pradhan, "Recent progress in perovskite solar cells: challenges from efficiency to stability," *Materials Today Chemistry*, vol. 23, p. 100686, 2022, doi: 10.1016/j.mtchem.2021.100686.
- [19] J. Li et al., "Highly Efficient Thermally Co-evaporated Perovskite Solar Cells and Mini-modules," *Joule*, vol. 4, no. 5, pp. 1035–1053, 2020, doi: 10.1016/j.joule.2020.03.005.
- [20] I. Levine et al., "Can we use time-resolved measurements to get steady-state transport data for halide perovskites?," *Journal of Applied Physics*, vol. 124, no. 10, 2018, doi: 10.1063/1.5037637.
- [21] A. Farooq et al., "Spectral Dependence of Degradation under Ultraviolet Light in Perovskite Solar Cells," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 10, no. 26, pp. 21985–21990, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b03024.
- [22] A. J. Knight, J. B. Patel, H. J. Snaith, M. B. Johnston, and L. M. Herz, "Trap States, Electric Fields, and Phase Segregation in Mixed-Halide Perovskite Photovoltaic Devices," *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 9, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1002/aenm.201903488.
- [23] J. Chantana, T. Kato, H. Sugimoto, and T. Minemoto, "Investigation of correlation between open-circuit voltage deficit and carrier recombination rates in Cu(In,Ga)(S,Se)₂-based thin-film solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 112, no. 15, 2018, doi: 10.1063/1.5023828.
- [24] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. il Seok, "Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells," *Nature Materials*, vol. 13, no. 9, pp. 897–903, 2014, doi: 10.1038/nmat4014.
- [25] W. Chen et al., "Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers," *Science*, vol. 350, no. 6263, pp. 944–948, 2015, doi: 10.1126/science.aad1015.

7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

En el presente capítulo se presentan las conclusiones generales de esta Tesis Doctoral, destacando los aportes realizados en cada etapa más allá de las conclusiones propias de cada capítulo.

El principal propósito de este trabajo es poder proporcionar un nivel de comprensión más profundo sobre las propiedades de los semiconductores en película delgada con aplicaciones fotovoltaicas, y de los dispositivos solares fabricados a partir de ellos. En particular, nos hemos enfocado sobre dos materiales, el silicio amorfo hidrogenado (α -Si:H) y la perovskita ioduro de plomo y metilamonio (MAPbI_3). El α -Si:H continúa siendo un material usado en la industria fotovoltaica y electrónica, debido a su bajo costo de producción y sus propiedades ópticas y eléctricas. La perovskita MAPbI_3 , dentro de la tercera generación de dispositivos solares emergentes, se destaca por sus atractivas propiedades optoelectrónicas y sus variados métodos de fabricación. Por estas razones, es necesario contar con técnicas y diseños experimentales que permitan caracterizar tanto el comportamiento del material aislado, como del dispositivo solar conformado a partir del mismo. Por ello, en el Capítulo 1 se expusieron las propiedades de los materiales antes mencionados y las dificultades que aún presentan para su uso masivo.

En el Capítulo 2, los objetivos estuvieron centrados en la descripción de las diferentes técnicas experimentales que serán empleadas a lo largo de esta Tesis. Para la utilización correcta de estas técnicas, fue necesaria la incorporación de nuevos conceptos, tanto físicos como químicos y matemáticos. También fue necesario aprender nuevos modelos matemáticos y software asociados a las diferentes técnicas experimentales. La comprensión del método de fabricación (PECVD), a partir del cual se depositaron tanto las películas amorfas de silicio hidrogenado como los dispositivos fotovoltaicos, fue necesaria para una posterior comprensión de cómo los cambios en los parámetros y condiciones de deposición, pueden modificar las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales. También fue necesario comprender el método de evaporación al vacío, para la deposición de contactos eléctricos en sus diferentes geometrías. En esta Tesis en particular, en los casos donde se estudian las propiedades de las películas

aisladas de a-Si:H y MAPbI₃, se usan contactos coplanares con dos tiras paralelas para las medidas de conductividad, y contactos en las cuatro esquinas de una muestra cuadrada para las mediciones de Efecto Hall. Para la caracterización adecuada de los dispositivos fotovoltaicos, a través de las técnicas de J-V y EQE, fue necesario aprender conceptos asociados con la electrónica y óptica de los dispositivos solares. Estos conocimientos fueron determinantes para el diseño de nuevos experimentos, y para poder realizar una caracterización extensa y rigurosa, con aportes significativos, sobre los dispositivos solares fabricados a partir del silicio amorfo y MAPbI₃. En este punto, es importante destacar que el manejo de las múltiples técnicas experimentales descritas en este capítulo fue un proceso de aprendizaje progresivo, de nuevas teorías y conceptos asociados con cada técnica experimental usada a lo largo de esta Tesis. El conocimiento previo de cada técnica estudiada, sentó las bases para el desarrollo de los diferentes temas abordados en las siguientes etapas.

Habiendo estudiado y comprendido cada una de las técnicas experimentales, se procedió a la caracterización de las diferentes películas de los semiconductores antes mencionados. En el Capítulo 3, se desarrolló una caracterización exhaustiva sobre diferentes películas de silicio amorfo hidrogenado, tanto dopadas (tipo-*n*), como intrínsecas (tipo-*i*). Se realizó un estudio en función de la dilución en hidrógeno de la mezcla de gases precursores utilizados en el método de deposición por PECVD. La incorporación de hidrógeno en la estructura del silicio amorfo es un factor determinante en la calidad de las diferentes películas de a-Si:H y sus propiedades optoelectrónicas. En este estudio se varió la concentración de H₂ en la mezcla de gases de partida desde 0 % hasta un 90 %. Para la deposición de las películas es importante el tipo de sustrato; este debe cumplir con ciertas características, como no contaminar a la película en crecimiento, ser un excelente aislante eléctrico (para las medidas de conductividad), tener una elevada transparencia (para las medidas ópticas), entre otras. En este estudio las películas fueron depositadas sobre un vidrio *Corning Eagle* comercial. Luego, sobre estas muestras se depositaron diferentes tipos de contactos por el método de evaporación al vacío, con una geometría que depende de las propiedades que se deseen estudiar en el material semiconductor. Como se mencionó anteriormente, para las medidas de conductividad se depositaron contactos de dos tiras coplanares, mientras que para realizar mediciones de Efecto Hall se depositaron contactos en las cuatro esquinas de la muestra.

Estas técnicas nos permitieron determinar cómo la variación de la concentración de hidrógeno modifica las propiedades ópticas y eléctricas. De estas variaciones se

observó, a través de medidas ópticas (espectro de transmitancia), como la energía de la banda prohibida aumenta a medida que se incorpora una mayor cantidad de H₂ en las películas semiconductoras.

Mediante medidas de conductividad en función de la temperatura, observamos el comportamiento de la energía de activación (E_A) de las películas tipo-*i* con la dilución de hidrógeno. Observamos que la E_A aumenta para diluciones menores al 30 % H, mientras que para diluciones mayores se observó que la energía de activación decrece. Contrariamente, en la película tipo-*n* este parámetro se mantiene prácticamente constante durante la variación de la dilución de hidrógeno.

Las mediciones de Efecto Hall nos permitieron determinar el carácter tipo-*n* de la película dopada, encontrando parámetros característicos como la movilidad de los electrones y la concentración de dopante. De los parámetros antes mencionados se pudo determinar la conductividad asociada a estas películas, y cómo varía en función de la dilución de hidrógeno. Por otro lado, para las películas tipo-*i* se pudieron determinar parámetros como el tiempo de recombinación total, las movilidades de electrones y huecos y las longitudes de difusión de electrones y huecos, mediante el uso de la técnica MGT.

Conocer de forma exhaustiva las principales propiedades optoelectrónicas de las diferentes películas de a-Si:H trazó el camino para el desarrollo del Capítulo 4, donde se fabricaron dispositivos fotovoltaicos tipo PIN a partir del mismo método de deposición y considerando los parámetros obtenidos anteriormente. Sobre estos dispositivos fabricados en nuestro laboratorio, y otros con la misma arquitectura (PIN) fabricados en Francia, se realizó una caracterización rigurosa y amplia a través de las técnicas experimentales de J-V y EQE. Para esta última técnica se realizaron mediciones en cortocircuito y con campo eléctrico aplicado. El objetivo en este capítulo fue identificar los principales fenómenos ópticos y eléctricos asociados a los dispositivos solares que limitan su eficiencia de conversión de la energía solar en energía eléctrica.

Mediante las mediciones de las curvas J-V, se determinaron los parámetros característicos de ambos dispositivos, como J_{SC} , V_{OC} , FF y η . A partir de estos parámetros calculados se pudo identificar que el dispositivo fabricado en Francia presenta un mejor rendimiento que el nuestro. La técnica de EQE permitió identificar en ambos dispositivos la zona más afectada del dispositivo solar. En el caso de nuestros dispositivos, se observó un comportamiento poco favorable en todo el dispositivo, y más marcado aún en la zona superficial. En el caso de los dispositivos fabricados en Francia,

el comportamiento fue aceptable en todo el dispositivo, aunque aún se registra un déficit en la respuesta para longitudes de onda cortas y largas. Otros de los parámetros asociados a la calidad del dispositivo solar también fueron determinados a partir de las mediciones de EQE, como la banda prohibida, el déficit del voltaje de circuito abierto y la energía de Urbach. Todos estos parámetros fueron determinados a partir de mediciones en cortocircuito. Las mediciones de EQE con campo aplicado, fueron determinantes para diferenciar las pérdidas eléctricas de las ópticas.

Mediante el uso del software de D-AMPS-1D, se realizó el modelado del dispositivo solar con mejor rendimiento (dispositivo francés). Se realizó el ajuste de las curvas experimentales de J-V y EQE en cortocircuito. A través del código de D-AMPS-1D, se pudo identificar de qué manera ocurren los mecanismos de generación y recombinación, y en qué zonas o interfaces del dispositivo tienen mayor influencia. También permitió obtener la estructura de bandas del dispositivo, a través de las cuales se determinó la energía de activación en cada interfaz formada en el dispositivo.

El conocimiento previo sobre las diversas técnicas experimentales permitió realizar una caracterización profunda y amplia sobre las películas de silicio amorfo hidrogenado y sus respectivos dispositivos solares, aportando nueva información acerca de sus propiedades y método de fabricación. El conocimiento de estas técnicas experimentales se trasladó también al semiconductor orgánico-inorgánico MAPbI₃, y a los dispositivos fotovoltaicos construidos a partir del mismo con diferentes arquitecturas (PIN y NIP). En el Capítulo 5 se estudió la respuesta fotoconductiva de películas de perovskita depositadas sobre diferentes sustratos. Para esto fue necesario desarrollar un nuevo diseño experimental que permitiese medir de forma adecuada la respuesta fotoeléctrica de las muestras en función del tiempo para sucesivos ciclos de iluminación y oscuridad. Se midieron las respuestas de conductividad de películas delgadas de MAPbI₃ crecidas sobre diferentes sustratos. Los experimentos mostraron que el sustrato tiene un gran efecto en el comportamiento de la película de perovskita, y la fotoconductividad es una herramienta sensible para explorar estos comportamientos. Luego de suspendida la iluminación, se notan comportamientos singulares en oscuridad y con tensión aplicada sobre las muestras.

Para tener más información acerca de los mecanismos que gobiernan los ciclos de iluminación, se propuso el desarrollo de un modelo basado en la teoría de Shockley-Read-Hall para las películas de MAPbI₃. Se trata de un modelo de recombinación mediada por trampas, con un único centro de recombinación para electrones y huecos

ubicado cerca del centro de la banda prohibida. Con este modelo simple se explicaron las diferentes respuestas de fotoconductividad, cambiando sólo los valores relativos de los diferentes coeficientes de captura y la posición del nivel de Fermi. Nuestros experimentos, y la interpretación de los mismos basada en el modelo propuesto, apuntan a una descripción de la estructura de defectos de la perovskita por una sola trampa ubicada alrededor de la mitad de la banda prohibida. Se determinó que la recombinación banda-a-banda es el proceso principal de recombinación cuando las muestras se encuentran bajo iluminación.

Finalmente, en el Capítulo 6 se abordó el estudio de estabilidad en diferentes arquitecturas de celdas solares de perovskitas (CSP), mediante las técnicas experimentales de J-V y principalmente EQE. El uso de EQE ha demostrado gran versatilidad para observar los cambios espectrales que se producen en las diferentes regiones de los dispositivos fotovoltaicos de perovskita, cuando se exponen al medio ambiente y a una iluminación con una irradiancia de 100 mW/cm². En este estudio se trabajó con tres dispositivos solares diferentes, los primeros con arquitectura regular (*n-i-p*) y sin encapsulante, denominados tipo-A, y otros dos de arquitectura invertida (*p-i-n*), cada uno de ellos con encapsulantes diferentes, llamados tipos B y C. Las mediciones de J-V sobre el tipo A permitieron conocer los parámetros característicos de la CSP, como J_{SC} , V_{OC} , FF y η . En estos dispositivos, a través de las mediciones de EQE, se pudo identificar cuáles son las primeras zonas afectadas cuando la CSP se encuentra expuesta a iluminación bajo condiciones ambientales. Se pudo determinar que la zona posterior es la primera afectada, por la incidencia de longitudes de ondas largas (rojo e infrarrojo). La EQE permitió discriminar entre los efectos inducidos por luz y humedad, haciendo uso de una muestra testigo sometida únicamente a los efectos provocado por el medio ambiente sin ser expuesta a la irradiancia 100 mW/cm². Además, se pudo comprobar que, al no encontrarse encapsulado, la degradación del dispositivo ocurre de forma muy rápida.

Para el caso de los dispositivos con estructura invertida y encapsulados, la EQE fue protagonista en determinar los daños producidos cuando la celda solar es expuesta a la iluminación y medio ambiente. Demostramos que el uso de un encapsulante juega un papel importante en la estabilidad de los dispositivos solares basados en perovskitas. El comportamiento del dispositivo tipo B fue superior al observado en los dispositivos tipo A (que no se encontraban encapsulados), mostrando un decrecimiento de sólo el 20% en la eficiencia cuántica externa luego de varias horas de iluminación.

Por último, los dispositivos tipo C mostraron el mejor rendimiento de todos. Estos dispositivos fueron expuestos a condiciones reales (iluminación solar), y demostraron mejor estabilidad que los dos dispositivos anteriores, debido al encapsulante usado durante su fabricación. Nuevamente, la técnica de EQE demostró su versatilidad, permitiendo encontrar una pequeña pérdida en la densidad de corriente de cortocircuito, la cual no podía ser observada por la medición convencional de la curva J-V.

Uno de los objetivos más importante de esta Tesis consistía en poder desarrollar habilidades en el manejo y comprensión de las técnicas experimentales, y su empleo para la caracterización de películas delgadas semiconductoras y dispositivos fotovoltaicos fabricados a partir de ellas. Se obtuvieron resultados satisfactorios, dando lugar a publicaciones científicas en revistas nacionales e internacionales, lo cual avala la originalidad de esta Tesis Doctoral.

Posibles líneas de investigación futuras.

De esta Tesis Doctoral se desprenden varias líneas de trabajo. Una primera alternativa sería la continuidad del estudio sobre películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado, tanto dopadas como intrínsecas, variando otros parámetros además de la dilución de hidrógeno, con el propósito de optimizar de manera más eficiente las propiedades de dicho material para su posterior fabricación de dispositivos solares. En el presente trabajo no se consiguió fabricar un dispositivo lo suficientemente bueno. Otra de las líneas que deja abierta esta Tesis es la fabricación de dispositivos de heterojuntura a-Si:H/c-Si, los cuales presentan hoy en día las mayores eficiencias para celdas solares basadas en silicio.

Por otro lado, en relación con la caracterización de películas delgadas de perovskita, no se pudo modelar el comportamiento de la conductividad cuando se encuentra en oscuridad bajo la acción de un campo eléctrico. La modificación del modelo propuesto, para que pueda reproducir de forma completa el comportamiento de un ciclo completo de iluminación y oscuridad, sería un gran aporte a la comunidad científica. Para ello se deberían incluir procesos más complejos, como el transporte iónico.

Finalmente, la técnica de EQE de caracterización de dispositivos fotovoltaicos mostró una gran versatilidad en los diferentes dispositivos estudiados, además ser una técnica no invasiva y de gran sensibilidad. Esto abre la ventana para investigar otros

dispositivos fotovoltaicos, además de los analizados en esta Tesis, o el mismo tipo de dispositivos depositados bajo otras condiciones experimentales, para tratar de obtener información adicional acerca de los mecanismos que afectan su eficiencia.