

**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

**Desarrollo y caracterización de celdas solares  
basadas en silicio macro-poroso y perovskitas  
híbridas organo-inorgánicas**

**Anderzon Felipe Palechor Ocampo**

Director de Tesis:  
**Dr. Javier A. Schmidt**

Co-Director de Tesis:  
**Dr. Federico Ventosinos**

Lugar de realización: Laboratorio de Física de Semiconductores -  
Instituto de Física del Litoral - CONICET - UNL

**-2023-**

*A mi familia, que siempre estuvo allí.*



# Agradecimientos

Expreso mis sinceros agradecimientos al Dr. Javier Alejandro Schmidt, director de esta tesis de doctorado, quien es parte fundamental de mi formación académica, le agradezco por todos los conocimientos compartidos conmigo y por permitirme ser parte de su grupo de trabajo. Al Dr. Federico Ventosinos, codirector de esta tesis, quien realizó valiosos aportes que enriquecieron este proceso. Además, al Dr. Roberto Koropecski, quién se desempeñó inicialmente como codirector de esta tesis y me brindó todos sus consejos en la fabricación del Silicio Poroso.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de Argentina (CONICET) y al Ministerio de Ciencias de Colombia, por el soporte económico recibido para el desarrollo de esta tesis. Además quiero agradecer al Instituto de Física del Litoral (IFIS) y a la Universidad Nacional del Litoral (UNL), en especial a la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, por brindar los espacios físicos y académicos necesarios para el desarrollo de esta tesis.

Al personal del Grupo de Semiconductores del Instituto de Física del Litoral, en especial al Dr. Ariel Benvenuto, que siempre tuvo la mejor disposición para ayudarme con mis experimentos y compartir sus habilidades experimentales conmigo.

A mi familia, que es un faro que nunca se apaga; y a mis amigos y compañeros becarios, gracias por el tiempo, los momentos, las experiencias y los cafés-cervezas-rones compartidos.

# Resumen

Impulsadas por la creciente demanda de energías renovables, las nuevas tecnologías de celdas solares apuntan hacia una mejora en la eficiencia de conversión de energía, manteniendo los bajos costos y la confiabilidad de los actuales dispositivos basados en silicio. En la actualidad, una de las combinaciones más prometedoras de fabricación sencilla y alta eficiencia se encuentra en las celdas solares *tándem*, en especial las que constan de una celda inferior de silicio y una celda superior de perovskita. A pesar de las obvias ventajas en cuanto a un mejor aprovechamiento del espectro solar, los problemas no resueltos en cuanto a la estabilidad de la perovskita tienen importantes implicaciones para los rendimientos energéticos en el mundo real, lo que plantea desafíos para la perspectiva de una comercialización generalizada. En este contexto, en esta Tesis se presenta el desarrollo y caracterización de celdas solares basadas en silicio macroporoso y en perovskitas híbridas organo-inorgánicas, como un estudio previo para la futura fabricación de celdas solares *tándem* de silicio cristalino y perovskita en el Grupo de Semiconductores del Instituto de Física del Litoral (UNL-CONICET).

Comenzamos optimizando los parámetros para la fabricación de celdas solares de homojuntura de silicio cristalino, aprovechando los conocimientos previamente desarrollados por el grupo. Iniciamos con obleas de silicio cristalino tipo *p*, dopadas con boro, de diferentes resistividades. Luego, se llevaron a cabo difusiones de fósforo en estas obleas para formar el emisor tipo *n*. Durante este proceso de fabricación se exploraron dos fuentes líquidas de fósforo, diferentes temperaturas de recocido y dos métodos de difusión. Simultáneamente, fabricamos y caracterizamos sustratos de silicio cristalino texturizados superficialmente mediante un ataque electroquímico para formar silicio macroporoso. Estos sustratos se utilizaron posteriormente en la fabricación de celdas solares texturizadas, que exhibieron un mejor rendimiento en comparación con los dispositivos planos. Además, desarrollamos un programa para ajustar las curvas corriente-tensión medidas en estos dispositivos, extrayendo parámetros importantes como las resistencias en serie y paralelo.

Una vez obtenidas las celdas de silicio, se estudiaron películas delgadas de pe-

rovsckitas de haluro orgánico-inorgánico depositadas por evaporación sobre diferentes sustratos. La deposición térmica al vacío permite obtener películas uniformes en áreas extensas y proporcionando una buena calidad del material sin la necesidad de utilizar solventes orgánicos. Sin embargo, el efecto del sustrato en las propiedades del material depositado mediante esta técnica todavía es un tema de investigación activo. En este trabajo de Tesis empleamos medidas de fotoconductividad dependiente del tiempo para analizar la dinámica de los portadores de carga bajo iluminación en películas planas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Estas películas se depositaron mediante sublimación térmica sobre diferentes sustratos:  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{N}_4,\text{N}_4,\text{N}_4',\text{N}_4'$ -*tetra*([1,1'-*bifenil*]-4-*il*)-[1,1':4',1'-*terfenil*]-4,4'-*diamina* (TaTm),  $\text{C}_{60}$  y vidrio. Los resultados experimentales demostraron que el sustrato tiene un profundo impacto en el comportamiento de la perovskita y que la fotoconductividad es lo suficientemente sensible como para investigar estos efectos. Además, se propuso un modelo basado en la estadística de Shockley-Read-Hall para explicar las diferentes respuestas de fotoconductividad al variar solo los valores relativos de los diferentes coeficientes de captura y la posición del nivel de Fermi. Según los resultados obtenidos a través de este modelo, se concluyó que el sustrato modifica la estequiometría del material evaporado, lo que afecta la respuesta de fotoconductividad transitoria.

Finalmente, se abordó la problemática de la inestabilidad que tienen las celdas solares de perovskita cuando están expuestas al medio ambiente bajo iluminación, lo cual representa uno de los principales obstáculos para la introducción de la tecnología de perovskita en el mercado fotovoltaico. En este estudio, utilizamos la técnica de Eficiencia Cuántica Externa (EQE) para analizar la degradación fotoinducida en dos tipos de celdas solares que tenían  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  como capa absorbente: una depositada por *spin coating* con una arquitectura *n-i-p* y la otra depositada por evaporación al vacío con una estructura *p-i-n*. Además, se investigó el efecto de diferentes encapsulantes utilizados para proteger las celdas contra los agentes atmosféricos. Este estudio demostró que la técnica de EQE proporciona información acerca de cuáles interfaces de las celdas son más susceptibles a la degradación, además de proporcionar una estimación del gap óptico y la energía de Urbach del material absorbente. Asimismo, la técnica de EQE se utilizó para caracterizar algunas celdas solares de perovskita que se depositaron sobre sustratos de silicio poroso y sobre sustratos planos, revelando un rendimiento superior en las celdas depositadas sobre sustratos texturizados.

# Abstract

Driven by the increasing demand for renewable energy, new solar cell technologies aim to improve energy conversion efficiency while maintaining low costs and reliability compared to current silicon-based devices. Currently, one of the most promising combinations of simple manufacturing and high efficiency is found in tandem solar cells, especially those consisting of a bottom silicon cell and a top perovskite cell. Despite the obvious advantages in terms of better utilization of the solar spectrum, unresolved issues regarding the stability of perovskite have significant implications for real-world energy yields, posing challenges for the prospects of widespread commercialization. In this context, this Thesis presents the development and characterization of solar cells based on macroporous silicon and hybrid organic-inorganic perovskites as a preliminary study for the future production of crystalline silicon and perovskite tandem solar cells at the Grupo de Semiconductores, Instituto de Física del Litoral (UNL-CONICET).

We began by optimizing the parameters for the fabrication of homojunction crystalline silicon solar cells, taking advantage of the previously developed knowledge within the group. We started with *p*-type crystalline silicon wafers doped with boron, with different resistivities. Subsequently, phosphorus diffusion was performed on these wafers to form the *n*-type emitter. During this manufacturing process, two liquid sources of phosphorus, different annealing temperatures, and two diffusion methods were explored. Simultaneously, we fabricated and characterized crystalline silicon substrates that were surface-textured using electrochemical etching to create macroporous silicon. These substrates were later used in the fabrication of textured solar cells, which exhibited improved performance compared to flat devices. Additionally, we developed a program to fit the current-voltage curves measured in these devices, extracting important parameters such as series and parallel resistances.

Once the silicon cells were obtained, thin films of organic-inorganic halide perovskites were studied. These films were deposited by evaporation onto different substrates. Vacuum thermal deposition allows for uniform films over large areas and provides good material quality without the need for organic solvents. Howe-

ver, the effect of the substrate on the properties of the material deposited using this technique is still an active research topic. In this Thesis work, we used time-dependent photoconductivity measurements to analyze the charge carrier dynamics under illumination in flat films of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . These films were deposited via thermal sublimation on different substrates:  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{N4,N4,N4',N4'-tetra}([1,1'\text{-biphenyl}]4\text{-yl})\text{-}[1,1':4',1'\text{-terphenyl}]4,4'\text{-diamine}$  (TaTm),  $\text{C}_{60}$ , and glass. Experimental results demonstrated that the substrate has a profound impact on the behavior of the perovskite, and that photoconductivity is sensitive enough to investigate these effects. Additionally, a model based on the Shockley-Read-Hall statistics was proposed to explain the different photoconductivity responses when varying only the relative values of different capture coefficients and the position of the Fermi level. According to the results obtained through this model, it was concluded that the substrate modifies the stoichiometry of the evaporated material, affecting the transient photoconductivity response.

Finally, we addressed the issue of instability observed in perovskite solar cells when exposed to the environment under illumination, which represents one of the main impediment to the introduction of perovskite technology into the photovoltaic market. In this study, we employed the External Quantum Efficiency (EQE) technique to analyze photoinduced degradation in two types of solar cells with  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  as the absorber layer: one deposited via spin coating with an  $n\text{-i-p}$  architecture, and the other deposited via vacuum evaporation with a  $p\text{-i-n}$  structure. Additionally, we investigated the effect of different encapsulants used to protect the cells against atmospheric agents. This study demonstrated that the EQE technique provides information about which interfaces of the cells are more susceptible to degradation, as well as providing an estimation of the optical gap and Urbach energy of the absorbing material. Furthermore, the EQE technique was employed to characterize some perovskite solar cells deposited on porous silicon substrates and on flat substrates, revealing superior performance in cells deposited on textured substrates.

# Trabajos Publicados

Durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral se han realizado los siguientes trabajos científicos publicados en congresos nacionales, internacionales y revistas indexadas.

- **A.F. Palechor-Ocampo, A.G. Benvenuto, F. Ventosinos y J.A. Schmidt**, “*Mejoramiento de celdas solares de silicio cristalino empleando estructuras macroporosas*”. Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 18<sup>o</sup> SAM-CONAMET (2018).
- **P. Hierrezuelo-Cardet, A.F. Palechor-Ocampo, J. Caram, F. Ventosinos y J.A. Schmidt**, “*Caracterización de celdas solares de perovskita a través de mediciones de EQE y curva I-V*”. 104<sup>a</sup> Reunión de la Asociación Física Argentina. (2019).
- **P. Hierrezuelo-Cardet, A.F. Palechor-Ocampo, J. Caram, F. Ventosinos, D. Pérez-del-Rey, H. Bolink y J.A. Schmidt**, “*External quantum efficiency measurements used to study the stability of differently deposited perovskite solar cells*”. Journal of Applied Physics, 127(23), 235501. (2020). DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0011503>
- **A.F. Palechor-Ocampo, J. Caram, P. Hierrezuelo-Cardet, F. Ventosinos, D. Pérez-del-Rey, H. Bolink y J.A. Schmidt**, “*Singular Time-Dependent Photoconductivity Response of MAPbI<sub>3</sub> Samples Deposited by Vacuum Processing on Different Substrates*”. Energy Technology (2023). DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.202200814>

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>12</b>
1.1. Necesidades energéticas . . . . .	12
1.2. Energía solar fotovoltaica . . . . .	14
1.3. El espectro solar . . . . .	16
1.4. Celdas solares de silicio . . . . .	17
1.4.1. Funcionamiento de celdas solares de Si-c . . . . .	20
1.5. Celdas solares de perovskita . . . . .	21
1.5.1. Funcionamiento de las celdas solares de perovskita . . . . .	23
1.5.2. Perovskitas MAPI . . . . .	25
1.6. Celdas Tándem . . . . .	26
1.6.1. Tándem Perovskita-Silicio . . . . .	27
1.7. Objetivos de la Tesis . . . . .	28
1.8. Organización de la Tesis . . . . .	29
Bibliografía . . . . .	30
<b>2. Métodos y técnicas experimentales</b>	<b>34</b>
2.1. Fabricación de sustratos texturizados . . . . .	34
2.1.1. Silicio poroso . . . . .	34
2.1.2. Silicio poroso y aplicaciones fotovoltaicas . . . . .	36
2.1.3. Fabricación de capas de Si poroso . . . . .	37
2.2. Fabricación de celdas de homojuntura de Si . . . . .	41
2.2.1. Evaporación de contactos . . . . .	43
2.3. Técnicas de caracterización ópticas, eléctricas y morfológicas . . . . .	45
2.3.1. Espectrofotometría UV-Vis . . . . .	45
2.3.2. Conductividad eléctrica y fotoconductividad . . . . .	46

2.3.3.	Medición de la resistencia superficial . . . . .	48
2.3.4.	Microscopía electrónica de barrido . . . . .	52
2.3.5.	Difracción de rayos X . . . . .	52
2.3.6.	Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia . . . . .	53
2.4.	Caracterización de celdas solares . . . . .	54
2.4.1.	Curva Corriente-Voltaje . . . . .	54
2.4.2.	Eficiencia Cuántica Externa . . . . .	56
	Bibliografía . . . . .	61
<b>3.</b>	<b>Celdas solares planas y texturadas de homojuntura de silicio</b>	<b>64</b>
3.1.	Introducción . . . . .	64
3.2.	Fabricación de celdas solares planas de homojuntura . . . . .	65
3.2.1.	Selección de la fuente de dopaje . . . . .	65
3.2.2.	Resistencia en serie y en paralelo . . . . .	68
3.2.3.	Cálculo de parámetros utilizando el modelo de un diodo . . . . .	70
3.2.4.	Tratamiento térmico de contactos . . . . .	75
3.3.	Sustratos texturizados de silicio macroporoso . . . . .	77
3.4.	Fabricación de celdas solares de homojuntura basadas en silicio macroporoso	81
3.4.1.	Método de un paso . . . . .	81
3.4.2.	Método de dos pasos . . . . .	87
3.5.	Conclusiones . . . . .	92
3.6.	Apéndice . . . . .	93
	Bibliografía . . . . .	95
<b>4.</b>	<b>Fotoconductividad de películas delgadas de MAPbI<sub>3</sub> evaporadas sobre diferentes sustratos</b>	<b>99</b>
4.1.	Introducción . . . . .	99
4.2.	Métodos experimentales . . . . .	102
4.2.1.	Preparación de las muestras . . . . .	102
4.2.2.	Mediciones eléctricas . . . . .	103
4.3.	Resultados . . . . .	104
4.3.1.	Coefficiente de absorción de las muestras . . . . .	104
4.3.2.	Mediciones eléctricas . . . . .	105



4.4. Modelo Teórico . . . . .	108
4.5. Discusión . . . . .	110
4.5.1. Simulación de la fotocorriente . . . . .	110
4.5.2. Evolución de los portadores libres y atrapados . . . . .	114
4.5.3. Conductividad a oscuras . . . . .	123
4.6. Conclusiones . . . . .	124
Bibliografía . . . . .	125
<b>5. Estabilidad de celdas solares de perovskita</b>	<b>130</b>
5.1. Introducción . . . . .	130
5.2. Métodos experimentales . . . . .	132
5.2.1. Preparación de las celdas solares . . . . .	132
5.2.2. Diseño experimental . . . . .	134
5.3. Resultados y Discusión . . . . .	135
5.3.1. Celdas Tipo A . . . . .	135
5.3.2. Celdas tipo B . . . . .	142
5.3.3. Celdas tipo C . . . . .	145
5.4. Conclusiones . . . . .	149
Bibliografía . . . . .	149
<b>6. Celdas solares de perovskita sobre sustratos de silicio</b>	<b>153</b>
6.1. Introducción . . . . .	153
6.2. Métodos experimentales . . . . .	155
6.2.1. Fabricación de sustratos . . . . .	155
6.2.2. Deposición de las celdas . . . . .	155
6.3. Resultados y discusión . . . . .	156
6.4. Conclusiones . . . . .	158
Bibliografía . . . . .	158
<b>7. Conclusiones y perspectivas futuras</b>	<b>160</b>

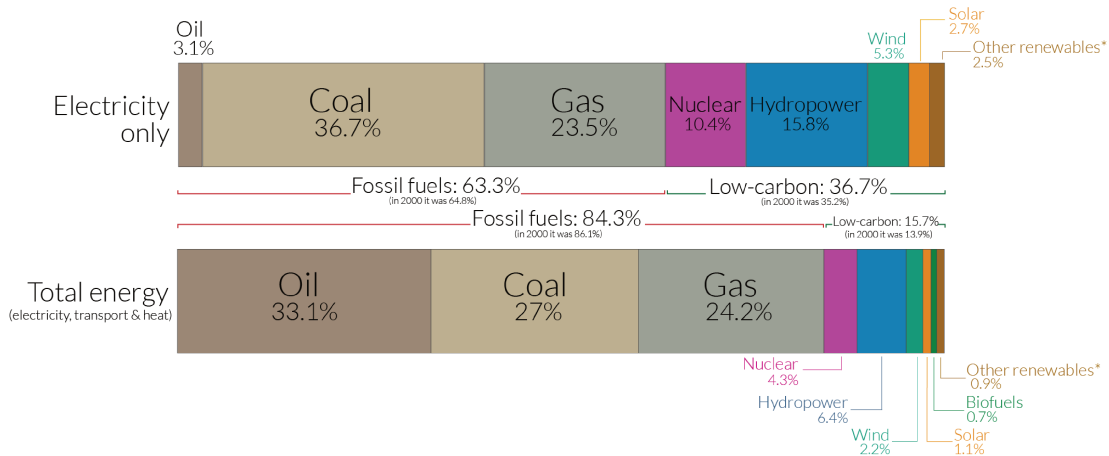
# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Necesidades energéticas

Desde que comenzó a registrarse el consumo global de energía en 1965, este valor ha experimentado un aumento constante,<sup>[1]</sup> y se prevé que siga creciendo para satisfacer la demanda energética de una población mundial que mantiene un continuo y rápido crecimiento. Este aumento en el consumo de energía no sería un problema en sí mismo si no fuera por el hecho de que la gran mayoría de esta energía proviene de fuentes finitas y no renovables. A pesar del surgimiento de nuevas tecnologías energéticas, más del 80 % de nuestra energía todavía proviene de combustibles fósiles (Figura 1.1), las cuales generan subproductos dañinos como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y el metano, gases de efecto invernadero que contribuyen al calentamiento del planeta. El calentamiento global representa la principal amenaza de origen humano para nuestra civilización y desembocará en una larga lista de serias consecuencias que incidirán de manera directa en la economía, el bienestar y la supervivencia de todas las especies en nuestro planeta.

El Acuerdo de París sobre el cambio climático, firmado en 2016, fijó un límite recomendado de aumento de temperatura para el año 2030 de  $1,5^\circ\text{C}$  con respecto a los niveles preindustriales.<sup>[3]</sup> Sin embargo, las emisiones globales de dióxido de carbono procedentes de la combustión de combustibles fósiles y de procesos industriales aumentaron cerca de 1 % en 2022, alcanzando un nuevo récord histórico de  $36,8 \times 10^9$  toneladas de  $\text{CO}_2$  emitidas.<sup>[4]</sup> El contenido actual de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera corresponde a una concentración históricamente alta de más de 410 partes por millón (ppm). Esta concentración de  $\text{CO}_2$  es la más alta desde que comenzaron los registros en 1958 (314 ppm),<sup>[5]</sup> y la más alta en registros de núcleos de hielo que se remontan a 800 mil años.<sup>[6]</sup> Aunque la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera resulta



**Figura 1.1:** *Matriz energética global por fuente de producción. Imagen tomada de la referencia<sup>[2]</sup>.*

de un equilibrio entre las emisiones y la captura de este gas, se está de acuerdo de manera fundamental en que esta concentración históricamente alta de CO<sub>2</sub> es causada por la actividad humana.<sup>[7]</sup>

Las consecuencias negativas de obtener la mayor parte de la energía de los combustibles fósiles plantean la pregunta de si toda esta energía es necesaria. La creciente demanda energética se vincula al hecho de que el crecimiento del producto interno bruto (PIB) y el consumo de energía muestran tendencias paralelas a lo largo del tiempo. Incluso hay pruebas de que, en algunos países, el aumento del consumo de energía impulsa el crecimiento económico, mientras que en otros, el crecimiento económico fomenta un mayor consumo de energía.<sup>[8,9]</sup> Por lo general, se considera que el crecimiento económico es esencial para reducir la pobreza y mejorar la calidad de vida. Esta estrecha relación entre el crecimiento económico y el consumo de energía sugiere que el consumo de energía debe aumentar continuamente para elevar los niveles de vida en todo el mundo.

Para satisfacer las crecientes demandas de energía impulsadas por las futuras tendencias que requieren electricidad, como la proliferación de dispositivos conectados a Internet (que se estima que contribuirán con un 14% de las emisiones de gases de efecto invernadero para 2040)<sup>[10]</sup> o el aumento en el uso de servidores (por ejemplo, la minería de bitcoins), sin aumentar las emisiones de gases de efecto invernadero, será necesario agregar capacidad energética que sea neutra en emisión de carbono. Actualmente, existen dos tipos de tecnologías libres de combustibles fósiles que emiten cantidades mínimas o nulas de gases de efecto invernadero: la fisión nuclear y las energías renovables.<sup>[11]</sup>

La fisión nuclear se basa en una reacción nuclear en la que un núcleo pesado

(como el uranio) se divide en dos núcleos más ligeros y libera calor. A su vez, este calor se utiliza para producir vapor de agua y luego generar energía eléctrica. Sin embargo, esta fuente de energía plantea desafíos significativos en términos de seguridad, como el potencial de accidentes graves en las centrales nucleares y la generación de desechos radiactivos. Además, la fisión nuclear conlleva costos significativos de desmantelamiento.

Las tecnologías renovables producen energía a partir de fuentes que se renuevan naturalmente a una velocidad más rápida de la que se consumen. Las fuentes más significativas de energías renovables son el viento, el agua, la luz solar y la biomasa. Las energías renovables no presentan riesgos significativos para la seguridad, lo que las convierte en opciones adecuadas para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero. Además, el cambio de los combustibles fósiles a fuentes renovables está cerca de volverse económicamente factible. Una medida de viabilidad económica es el retorno de la inversión energética, es decir, la relación entre la energía requerida para la extracción de un combustible en comparación con la energía derivada de ese combustible, la cual ha aumentado para muchos combustibles fósiles y ha disminuido para muchas fuentes renovables.<sup>[12-14]</sup>

## 1.2. Energía solar fotovoltaica

Un análisis detenido de las fuentes de energía que han generado el crecimiento de las energías renovables revela que la energía solar ha desempeñado un papel importante en los últimos años.<sup>[15]</sup> Con casi 5 mil millones de años de ininterrumpida generación de luz y calor, el Sol obtiene su energía a través de la fusión nuclear. Aunque todavía estamos lejos de lograr una producción artificial de energía eficiente mediante este método, podemos aprender algo que los microorganismos ya sabían hace 3000 millones de años: el Sol nos proporciona energía de manera gratuita.

La energía solar es un recurso ampliamente disponible, con una potencia de  $10^{12} W$ , que llegan constantemente a la superficie de la Tierra. Si fuera posible recolectar toda la energía solar que alcanza la superficie de la Tierra, se generaría toda la energía consumida por la humanidad en un año, en tan solo dos horas. Sin embargo, la energía solar se obtiene a través de dispositivos fotovoltaicos, que convierten la luz solar directamente en energía eléctrica con un cierto rendimiento. En el caso de los paneles solares comerciales, pueden convertir aproximadamente el 20 % de la energía solar en energía eléctrica, es decir, tienen una eficiencia de conversión de energía del 20 %. Basándonos en esta eficiencia y haciendo la suposición de cubrir el 1 % de las áreas urbanas con tales módulos solares, se puede calcular el número de

horas diarias requeridas para satisfacer todas las nuevas necesidades de energía surgidas en 2022 con respecto a 2021. Con esta disposición, solo se necesitarían 2 horas en la irradiación máxima ( $1000 \text{ W m}^{-2}$ ) diariamente para producir toda la energía adicional consumida en 2022.

Históricamente, la producción de dispositivos fotovoltaicos se ha basado en la tecnología del silicio, y la capacidad de fabricarlos sigue aumentando año tras año. Sin embargo, no está claro si la producción de dispositivos basados en silicio puede continuar aumentando a este ritmo, por lo que el aumento en la producción de dispositivos fotovoltaicos podría requerir la incorporación de otras tecnologías fotovoltaicas. Algunos materiales alternativos al silicio poseen características beneficiosas como la posibilidad de fabricar dispositivos delgados (de algunos micrones), que permiten ahorro de material al ser depositados sobre un sustrato portador de menor costo. A pesar de las grandes expectativas, las tecnologías comerciales de celdas solares de capa fina como el silicio amorfo, el telururo de cadmio (CdTe), el cobre-indio-galio-seleniuro (CIGS) y el arseniuro de galio (GaAs, que ostenta el récord de eficiencia de una sola unión con un 29,1%<sup>[16]</sup>), representan una parte minoritaria del mercado (menor al 10%).<sup>[17]</sup> Para la mayoría de las tecnologías de capa fina, los costos más altos y la limitada estabilidad en comparación con los dispositivos de silicio explican esta participación de mercado limitada.

Las celdas solares de perovskita (CSP) también forman parte de los dispositivos de capa fina, y son un candidato muy prometedor para convertirse en una tecnología comercial viable. En los últimos 10 años de desarrollo, los dispositivos fotovoltaicos de perovskita han alcanzado una eficiencia del 26.1%,<sup>[16]</sup> la más alta eficiencia de una sola unión después de las celdas solares de GaAs y de silicio cristalino (26.6% obtenida para heterojunturas de silicio).<sup>[16]</sup> Además, las CSP tienen un gran potencial para integrarse en dispositivos tándem, es decir, dos dispositivos fotovoltaicos apilados uno sobre otro, que pueden lograr una alta eficiencia de conversión de energía a costos competitivos. El rango de absorción de las perovskitas se puede adaptar para complementar el rango de absorción de otro dispositivo fotovoltaico, de modo que el dispositivo tándem resultante tenga una eficiencia de conversión superior a la de los dispositivos individuales. Se ha demostrado con éxito que los tándems basados en dispositivos fotovoltaicos de perovskita sobre silicio cristalino logran una eficiencia más alta que los dispositivos individuales.<sup>[18,19]</sup>

### 1.3. El espectro solar

La radiación solar abarca un amplio espectro de longitudes de onda, que se extiende desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano. Esta distribución de la radiación solar puede experimentar variaciones significativas debido a dos factores principales: en primer lugar, la posición del sol en el cielo, que está influenciada por la latitud específica del lugar donde se encuentra la celda fotovoltaica, la hora del día y la fecha del año. En segundo lugar, los valores típicos de los parámetros atmosféricos, los cuales pueden experimentar cambios notables debido a las condiciones climáticas y atmosféricas.

La masa de aire (AM, *Air Mass*) es la variable atmosférica a la que normalmente el espectro solar es más sensible. Se define como la distancia, en relación con la longitud de trayectoria más corta, que los rayos solares recorren a través de la atmósfera antes de impactar en la superficie terrestre. La masa de aire se puede definir de manera simple como:

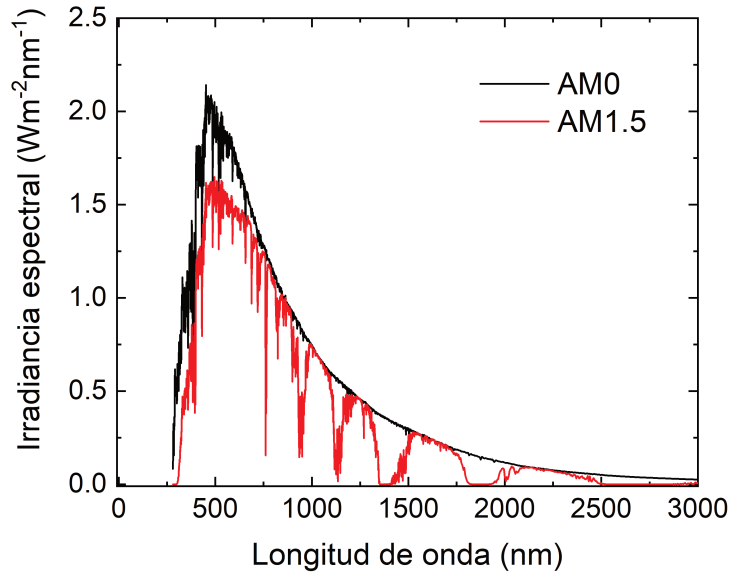
$$AM = \frac{1}{\cos\theta} \quad (1.1)$$

donde  $\theta$  es el ángulo zenital del sol, el cual es el ángulo formado entre el cenit y el centro del disco solar. Sin embargo, se utiliza comúnmente una expresión más precisa que tiene en cuenta la curvatura de la Tierra para predecir o definir el espectro solar.<sup>[20]</sup>

$$AM = \frac{1}{\cos\theta + 0,505728(96,07995 - \theta)^{-1,6364}} \quad (1.2)$$

Un estándar ampliamente utilizado para evaluar el rendimiento de las celdas solares es el espectro AM1.5, que corresponde al espectro producido cuando el sol está a un ángulo de  $41,8^\circ$  sobre el horizonte, es decir, a  $48,2^\circ$  respecto del cenit, y se normaliza a una irradiancia de  $1000 \text{ W/m}^2$ , valor que comúnmente se denomina “1 sol”. La radiación solar en la superficie también tiene una componente difusa (indirecta) debido a la dispersión y reflexión en la atmósfera y las superficies circundantes, lo que puede representar hasta el 20 % de la luz incidente en una celda solar. El número AM está completamente definido según si incluye o no la componente difusa. Un espectro AM1.5G (AM1.5 global) incluye la componente difusa, mientras que un espectro AM1.5D (AM1.5 directo) no la incluye.<sup>[21]</sup> El espectro AM1.5G es el más utilizado para la caracterización de celdas fotovoltaicas y se hará referencia a él como “AM1.5” en el desarrollo de esta Tesis.

En la Figura 1.2 se muestran los espectros AM0 (fuera de la atmósfera) y AM1.5;



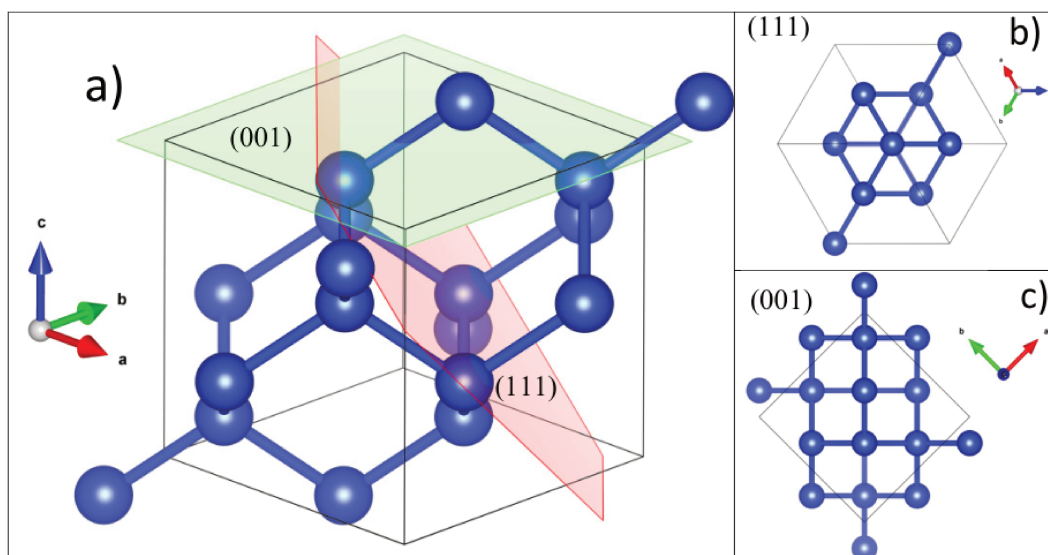
**Figura 1.2:** *Espectros solares AM0 y AM1.5*

se observa que mientras la radiación atraviesa la atmósfera, el espectro solar se atenúa de manera diferente para cada longitud de onda debido a la absorción o dispersión por partículas atmosféricas. Por ejemplo, las bandas de absorción del vapor de agua se encuentran principalmente en las regiones del espectro infrarrojo e infrarrojo cercano (alrededor de 940, 1100 y 1400  $nm$ ). La amplitud de la dispersión de la luz en la atmósfera está correlacionada con el valor de la AM: cuanto mayor es la AM, mayor es la dispersión de la luz por moléculas atmosféricas como el nitrógeno y el oxígeno. En consecuencia, la irradiancia a nivel de la superficie terrestre es menor que la irradiancia fuera de la atmósfera (extraterrestre), que es de alrededor de  $1366 W/m^2$ .<sup>[22]</sup>

## 1.4. Celdas solares de silicio

El Silicio cristalino (Si-c) es un material semiconductor localizado en el grupo IV de la Tabla Periódica y posee número atómico 14. Al cristalizar, el Si-c tiene una estructura cúbica tipo diamante con una hibridación  $sp^3$ , por lo que los enlaces de la estructura están dispuestos en forma tetraédrica, lo que le otorga a cada átomo de Si un número de coordinación de 4. En la Figura 1.3 se muestra la estructura del Si-c con los planos (001) y (111) marcados, donde se observa el cambio de coordinación hacia arriba y hacia abajo en función de las direcciones cristalinas.

El silicio se utiliza ampliamente como material semiconductor en la producción de celdas fotovoltaicas. Se trata del segundo elemento más abundante en la superficie de la Tierra, después del oxígeno. Sin embargo, no se encuentra de forma aislada



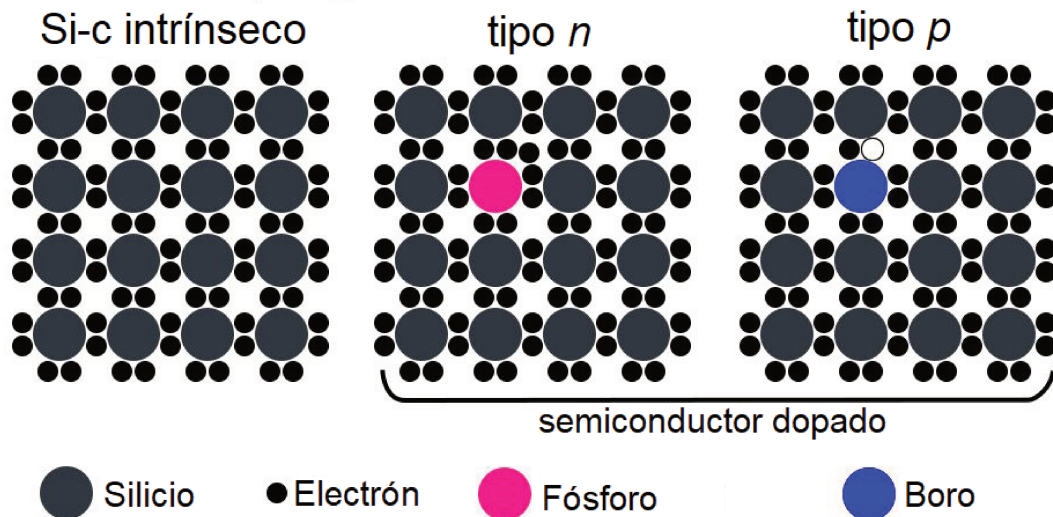
**Figura 1.3:** *a)* Estructura del silicio cristalino. *b)* Plano cristalográfico (111). *c)* Plano cristalográfico (001). Imagen tomada de la referencia<sup>[23]</sup>.

en la naturaleza, sino que generalmente se encuentra en compuestos como óxidos y silicatos. El silicio representa aproximadamente el 26 % del peso de la corteza terrestre, lo que lo convierte en una opción ventajosa para su uso en la fabricación de celdas solares. Esta abundancia es significativa en comparación con otros elementos, como el telurio utilizado en la producción del telururo de cadmio (TeCd) o el indio utilizado en el diseleniuro de cobre, indio y galio (CIGS), que son menos comunes en la corteza terrestre y a menudo se encuentran en cantidades limitadas.

Hasta la fecha, la industria fotovoltaica está mayoritariamente dominada por las celdas solares que se basan en el uso de obleas de silicio cristalino o silicio multicristalino (Si-mc), conocidas como celdas de primera generación. Estas tecnologías tienen una cuota de mercado que representa casi el 90 %.<sup>[17]</sup> Este predominio se debe principalmente a las ventajas mencionadas anteriormente, y a que el silicio ha sido utilizado durante décadas en la industria electrónica, lo que ha llevado a un profundo conocimiento de sus procesos de fabricación y a la aplicación de técnicas bien establecidas para controlar sus propiedades. Por ejemplo, un medio para controlar la conductividad del Si-c, conocido como dopaje, consiste en la introducción de átomos de impureza en la red cristalina, caracterizados por una estructura electrónica diferente (y, en particular, un número diferente de electrones de valencia). Se pueden distinguir dos tipos diferentes de átomos de impureza:

- *Donante:* Poseen un electrón de valencia adicional que se comparte con la red cristalina, actuando como un electrón libre. En una estructura de silicio, los átomos de fósforo son impurezas donantes típicas. Estos átomos, que tienen





**Figura 1.4:** Representación esquemática de la red de silicio cristalino intrínseco, dopado tipo  $n$  y dopado tipo  $p$ .

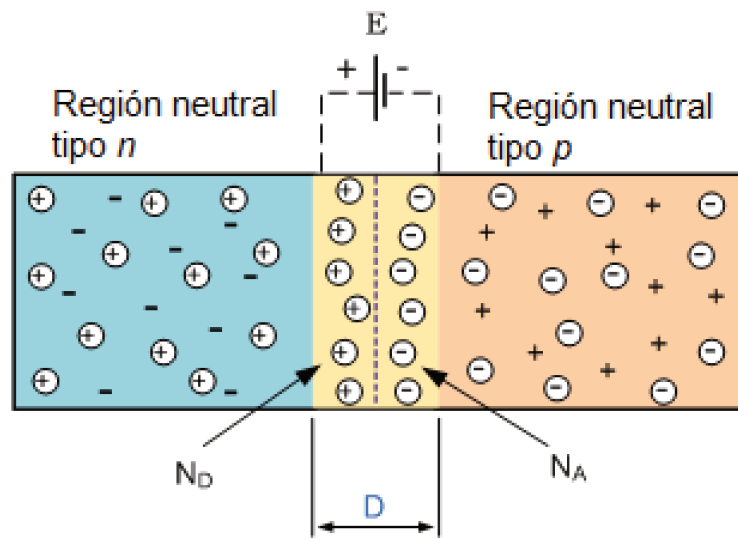
cinco electrones de valencia, comparten cuatro de ellos con los átomos de silicio vecinos en forma de enlaces covalentes, dejando uno libre para moverse en la red cristalina. Los átomos de fósforo se ionizan positivamente y tanto la densidad de electrones como la conductividad eléctrica aumentan en comparación con el silicio intrínseco (sin dopaje).

- *Aceptora:* A diferencia de las impurezas donantes, los átomos aceptores tienen menos electrones de valencia que los átomos del material en el *bulk*, y su introducción en la red da como resultado la generación de huecos adicionales. Los átomos de impureza se ionizan negativamente al tomar un electrón de valencia de otro enlace, liberando un hueco en la banda, lo que lleva a un aumento en la concentración de huecos y una mayor conductividad. Los átomos de boro son un ejemplo típico de átomos aceptores en redes de silicio.

El dopaje es, por lo tanto, el proceso mediante el cual se aumenta tanto la conductividad como la concentración de un tipo de portadores de carga, a través de la introducción de átomos de impureza que muestran propiedades electrónicas diferentes a las de los átomos en el material base. El tipo de dopaje está determinado por la naturaleza de los átomos de impureza introducidos en la red: si la concentración de impurezas donantes supera la concentración intrínseca de portadores de carga, el dopaje es de tipo  $n$ . Por otro lado, si la concentración de impurezas aceptoras supera la concentración intrínseca de portadores de carga, el semiconductor se convierte en tipo  $p$ . La Figura 1.4 ilustra esquemáticamente semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

### 1.4.1. Funcionamiento de celdas solares de Si-c

La generación eficiente de portadores de carga libre es un requisito fundamental en las celdas fotovoltaicas. Sin embargo, la recolección separada de huecos en un electrodo y electrones en otro requiere un mecanismo adicional para extraer efectivamente estos dos tipos de portadores. En las celdas solares de Si-c, esta separación de carga se logra generalmente utilizando una unión  $p-n$ , donde el campo eléctrico que aparece en la interfaz entre el lado  $p$  y el lado  $n$  actúa como una membrana, repeliendo a los diferentes portadores de carga en diferentes regiones de la celda donde pueden ser extraídos por separado (Figura 1.5).



**Figura 1.5:** Representación esquemática de una juntura  $p-n$ , donde se muestra la región de agotamiento ( $D$ ), las regiones neutras y el campo eléctrico  $E$  originado por la juntura. Imagen adaptada de la referencia<sup>[24]</sup>.

En el lado tipo  $n$ , los electrones se desplazan por difusión hacia el lado  $p$ , donde la concentración de electrones es mucho más baja, dejando atrás iones cargados positivamente. Del mismo modo, en el lado  $p$  los huecos tienden a difundir hacia el lado  $n$ , donde la concentración de huecos es significativamente menor, lo que resulta en la creación de iones cargados negativamente. La proximidad de iones cargados negativa y positivamente genera un campo eléctrico en la interfaz entre las dos regiones, que repele a los electrones en el lado  $n$  y a los huecos en el lado  $p$ . Esta región donde el valor del campo eléctrico es más alto, se denomina comúnmente región de agotamiento ( $D$ ) porque carece de portadores de carga libres. Como resultado, dos mecanismos impulsan el movimiento de los portadores de carga en las celdas de silicio: la difusión, que se produce debido al gradiente en la concentración de portadores, y la deriva (*drift*), que se debe a la interacción entre el campo eléctrico y los portadores de carga eléctrica.

En la práctica, las celdas solares son dispositivos de dos terminales que pueden proporcionar electrones a un circuito externo después de absorber fotones con energía mayor a la energía de la banda prohibida (*gap*) del material fotoactivo. En las celdas de Si-c, se utilizan contactos metálicos tanto en la parte frontal como trasera para extraer los portadores de carga. La presencia de una rejilla metálica (contacto frontal) en la parte superior de la celda puede evitar que una parte significativa de la luz incidente se absorba, debido al efecto de sombra; pero al mismo tiempo, la geometría del contacto frontal también está limitada por las pérdidas que provoca una alta resistencia en serie. La geometría óptima de la rejilla se basa en un compromiso entre el área cubierta y la resistencia en serie.

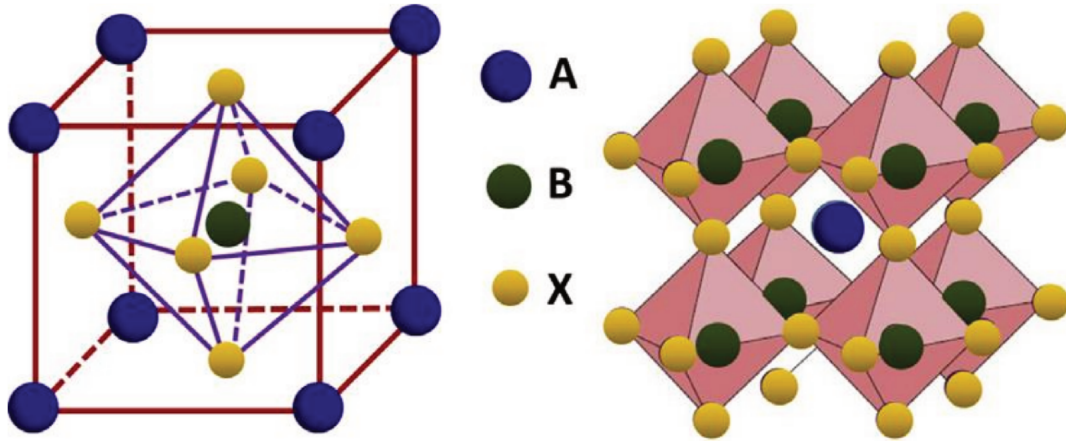
En resumen, el funcionamiento de una celda fotovoltaica de silicio se resume en los siguientes pasos:

1. La luz se absorbe en la celda y crea pares electrón-hueco.
2. Los portadores de carga se mueven bajo el efecto combinado de difusión en las regiones neutras y deriva en la región de agotamiento.
3. La interfaz de la unión *p-n* se comporta como una membrana, repeliendo electrones en el lado tipo *n* y huecos en el lado tipo *p*.
4. Los electrones y los huecos se extraen por separado y se inyectan en el circuito externo.

## 1.5. Celdas solares de perovskita

En su origen histórico el término perovskita se empleó para nombrar al mineral formado de titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ). Sin embargo, en un contexto más amplio, el término se utiliza para describir cualquier material que comparta la misma estructura cristalina caracterizada por la fórmula  $\text{ABX}_3$ . En las perovskitas usadas en fotovoltaica, A es un ion con carga positiva simple (catión monovalente), B es un ion con carga positiva doble (catión divalente) y X es un ion con carga negativa simple (anión monovalente). La unidad estructural, que se ilustra en la Figura 1.6, consta de un catión B que está rodeado por seis aniones X dispuestos en forma de octaedro, mientras que los cationes A ocupan los espacios intersticiales entre ocho octaedros adyacentes.

Un factor fundamental para determinar si un conjunto de elementos puede formar una estructura de perovskita estable es su radio atómico, lo que posibilita el cálculo



**Figura 1.6:** Estructura cristalina de una perovskita  $ABX_3$ . Imagen tomada de la referencia<sup>[25]</sup>.

del “factor de tolerancia de Goldschmidt” ( $t_f$ ), el cual se obtiene de consideraciones puramente geométricas y está dado por:<sup>[26]</sup>

$$t_f = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.3)$$

donde  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_X$  son los radios de los iones A, B y X, respectivamente. Por lo general, se considera que una estructura es estable cuando su factor de tolerancia se ubica en el rango de  $0,7 < t_f < 1,1$ . La estructura de perovskita ideal es cúbica y solo se obtendrá si  $0,89 < t_f < 1$ . Si el catión A es demasiado pequeño o el catión B es demasiado grande en comparación con los otros iones, entonces  $0,8 < t_f < 0,89$  y los octaedros se distorsionarán y se inclinarán. Esta distorsión e inclinación de los octaedros favorece la formación de fases de perovskita tetragonal, hexagonal u ortorrómbica.<sup>[27]</sup>

En realidad, las diversas composiciones de perovskita de última generación tienen factores de tolerancia que se encuentran dentro de este rango. Algunos ejemplos de moléculas y átomos utilizados en perovskitas fotoactivas son:

- Metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{MA}^+$ ), formamidinio ( $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ ,  $\text{FA}^+$ ) y cesio ( $\text{Cs}^+$ ) para el sitio A.
- Plomo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), estaño ( $\text{Sn}^{2+}$ ) y germanio ( $\text{Ge}^{2+}$ ) para el sitio B.
- Yoduro ( $\text{I}^-$ ), bromuro ( $\text{Br}^-$ ) y cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) para el sitio X.

Además, ya que la composición de las perovskitas utilizadas en dispositivos eficientes generalmente contienen una fracción de componentes orgánicos ( $\text{MA}^+$  y/o

FA<sup>+</sup>) y se basa en un catión metálico como Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, o Ge<sup>2+</sup>, y un haluro inorgánico como I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> o Cl<sup>-</sup>; a menudo se les llama perovskitas de haluro metálico orgánico-inorgánico, pero en adelante se les llamará simplemente perovskitas.

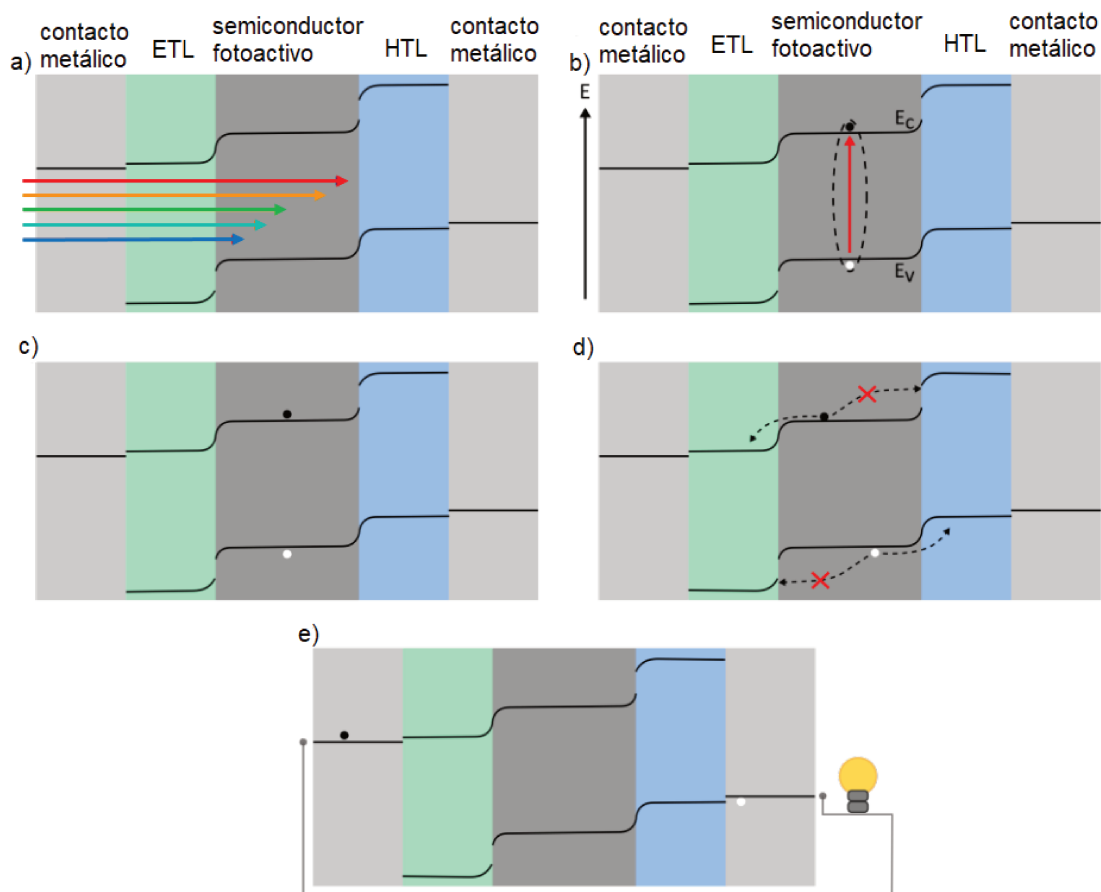
La elección de diferentes iones o moléculas en los sitios A, B y X permite modificar las propiedades ópticas y electrónicas del material. Por ejemplo, la banda de conducción en las perovskitas de haluros que contienen plomo se origina a partir de la hibridación de los orbitales *p* del Pb y los orbitales *s* del haluro, mientras que la banda de valencia se forma a partir de la hibridación de los orbitales *s* del Pb y los orbitales *p* del haluro. Dado que la banda de conducción está principalmente influenciada por la energía de los orbitales *p* del Pb, el cambio de haluro afecta principalmente a la banda de valencia, lo que resulta en un aumento de la energía del gap cuando se reemplaza el átomo de yodo por bromo o cloro.

Por otro lado, el catión del sitio A no participa directamente en las uniones químicas y solo influye en la estructura electrónica de manera indirecta al modificar el volumen de la red de perovskita.<sup>[28,29]</sup> Al cambiar el tamaño del catión A, por ejemplo al reemplazar parcial o completamente el metilamonio (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) con cesio (Cs<sup>+</sup>) o formamidinio (NH<sub>2</sub>CHNH<sub>2</sub><sup>+</sup>), generalmente se incrementa el volumen o la distorsión de la red, lo que resulta en una disminución de los niveles de energía del plomo. Variar el catión A provoca cambios pequeños en el volumen y la estructura, y en consecuencia, la banda prohibida se ve afectada solo en menor medida.<sup>[30]</sup> Sin embargo, tiene un impacto considerable en las propiedades químicas de la perovskita, como su estabilidad a diferentes temperaturas.<sup>[31,32]</sup>

### 1.5.1. Funcionamiento de las celdas solares de perovskita

Como se mencionó anteriormente, los dispositivos fotovoltaicos convierten la energía de los fotones en energía electroquímica en forma de portadores de carga. Los materiales específicos que componen los dispositivos fotovoltaicos pueden variar, pero los principios generales son los mismos. A continuación se proporciona una descripción simplificada de cómo se genera la foto-corriente en un dispositivo de perovskita:

1. En primer lugar los fotones ingresan al dispositivo, el cual está compuesto por diferentes capas como se puede observar en la Figura 1.7a.
2. Cuando los fotones alcanzan el semiconductor fotoactivo con una energía igual o superior a la brecha de energía ( $E_g$ ) del semiconductor (que es la energía mínima para excitarlo ópticamente), se produce su absorción. Este proceso



**Figura 1.7:** Representación esquemática de las diferentes etapas en la generación de la fotocorriente en dispositivos n-i-p: **a)** Fotones que ingresan al dispositivo. **b)** Formación de un excitón. **c)** Separación del excitón en portadores de carga libres. **d)** Desplazamiento de los portadores de carga hacia las capas transportadoras. **e)** Recolección de los portadores de carga en los contactos. Imagen tomada de la referencia<sup>[33]</sup>.

implica que un electrón en el semiconductor adquiere la energía del fotón, pasando de su estado base (banda de valencia), a un estado excitado (banda de conducción), generando así un par electrón-hueco (ver Figura 1.7b). En los dispositivos de perovskita, el material semiconductor fotoactivo utilizado es la perovskita.

3. El electrón y el hueco pueden formarse directamente como portadores libres, como ocurre en el silicio, pero en ciertos semiconductores pueden quedar fuertemente unidos debido a la atracción coulombiana, formando lo que se conoce como un excitón. Si la energía de unión del excitón es menor que la energía térmica, que es la energía promedio de las moléculas en un material, el excitón se separará en un electrón libre y un hueco libre (Figura 1.7c). En el caso de que la energía del excitón sea mayor que la energía térmica, puede ser necesario utilizar una heterounión para separar el excitón, como ocurre en los semicon-

ductores orgánicos. En los dispositivos de perovskita, la energía del excitón es inferior a la energía térmica, permitiendo así la extracción de portadores sin necesidad de una heterounión.

4. Los electrones y los huecos se mueven por la acción simultánea del campo eléctrico y por difusión, del mismo modo que ocurre en los dispositivos de silicio (Figura 1.7d). Sin embargo, en dispositivos de perovskita este semiconductor generalmente se encuentra entre dos capas: una capa de transporte de electrones (ETL, *electron transport layer*), que solo permite la inyección de electrones en ella, y una capa de transporte de huecos (HTL, *hole transport layer*), que solo permite la inyección de huecos en ella.
5. Finalmente, los electrones y huecos son colectados por los contactos metálicos, y esta corriente puede alimentar un circuito externo (Figura 1.7e).

### 1.5.2. Perovskitas MAPI

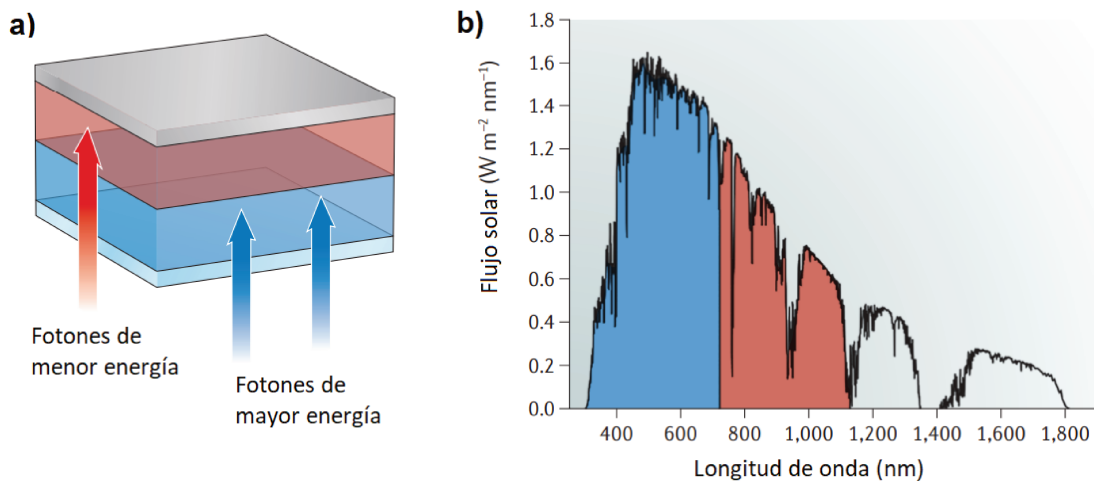
Una de las perovskita más comúnmente utilizada para aplicaciones fotovoltaicas es el triyoduro de plomo y metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), abreviado como MAPbI<sub>3</sub> o simplemente MAPI. Su estructura cristalina presenta una transición de fase reversible de tetragonal ( $\beta$ ) a cúbica ( $\alpha$ ) a unos 56 °C,<sup>[34,35]</sup> aunque se ha encontrado en una estructura cúbica estable a temperatura ambiente.<sup>[36]</sup> Además, presenta propiedades adecuadas para fabricar dispositivos fotovoltaicos como:

- Alto coeficiente de absorción óptica: El cual puede ser comparado con el que poseen semiconductores utilizados en celdas solares de alta eficiencia, como GaAs o CdTe,<sup>[37]</sup> lo que permite a las celdas de perovskita capturar eficientemente los fotones aún en películas delgadas. Esto aumenta la relación potencia-peso y abre la posibilidad de depositarlas sobre sustratos flexibles.
- Baja energía de unión del excitón: El factor crítico para una celda solar es separar los excitones en sus dos componentes y extraerlos por separado. Las perovskitas híbridas tienen constantes dieléctricas altas, reduciendo así la energía de unión de los electrones y huecos, facilitando la generación de portadores libres en la perovskita a temperatura ambiente.<sup>[38,39]</sup>
- Longitudes de difusión de portadores de carga largas: Se ha encontrado que las longitudes de difusión, tanto para electrones como para huecos, son mayores que el grosor mínimo necesario para captar el 95% de los fotones con una energía por encima del gap.<sup>[40,41]</sup> Esto significa un aumento en la captura de

fotones y la generación de corriente sin reducir el rendimiento del dispositivo.<sup>[42,43]</sup>

## 1.6. Celdas Tándem

Los materiales semiconductores forman la base esencial de las celdas solares. Como se mencionó previamente, cuando estos materiales absorben luz, los electrones de la banda de valencia adquieren la energía de los fotones y se mueven a la banda de conducción. Es importante recordar que un semiconductor, debido a su brecha de energía prohibida específica, solo puede absorber fotones cuya energía sea mayor que esta brecha. Sin embargo, la energía adicional de los fotones con una energía superior a esta brecha se disipa durante un proceso conocido como *termalización*, en el cual los electrones excitados van perdiendo su exceso de energía por emisión de fonones hasta llegar al fondo de la banda de conducción.



**Figura 1.8:** *a)* Representación esquemática de una celda solar tándem, donde los fotones de mayor energía son absorbidos por el semiconductor de banda prohibida más ancha (en azul) y los fotones de menor energía pueden ser absorbidos por el semiconductor de banda prohibida más estrecha (en rojo). *b)* Espectro de irradiancia solar que muestra las regiones espectrales en las que los dos semiconductores podrían absorber. Imagen tomada de la referencia<sup>[44]</sup>.

Existe un equilibrio delicado entre emplear un semiconductor con una brecha de energía baja, el cual absorbería una mayor porción del espectro solar (pero conlleva una disminución del  $V_{OC}$ ) y minimizar las pérdidas por termalización. Este equilibrio fundamentalmente limita las eficiencias que pueden alcanzarse con celdas solares de una sola unión. Para superar estos límites, se han desarrollado celdas solares tándem (de dos uniones) y multiunión (con dos o más uniones). Estas celdas solares de multiunión (tándem) mitigan las pérdidas que resultan de la termalización de



portadores al utilizar varias capas de semiconductores con diferentes brechas de energía. En un tándem de doble unión, una “celda superior” con una brecha de energía grande absorbe fotones de alta energía pero permite que los fotones de menor energía pasen a través de ella para ser absorbidos por la “celda inferior”, que tiene una brecha de energía pequeña (Ver Figura 1.8). De esta manera, los fotones de mayor energía generan un voltaje elevado en la celda superior, mientras que los fotones de menor energía son absorbidos en la celda inferior. Esto aumenta la eficiencia obtenible de la celda tándem combinada en comparación con la de una celda solar individual.

Existen dos diseños principales para las celdas solares tándem: las arquitecturas de dos terminales (2T) y de cuatro terminales (4T). El diseño 2T implica la fabricación monolítica de una segunda subcelda sobre la primera subcelda, mientras que en el diseño 4T, las dos celdas se fabrican en sustratos separados, operan de forma independiente y se apilan físicamente una sobre la otra. En una celda tándem 2T, las celdas se conectan de forma monolítica mediante una unión de túnel o una capa de recombinación, lo que significa que solo se requieren dos contactos eléctricos externos y solo uno de ellos debe ser transparente para permitir que entre la luz en el dispositivo. El diseño 4T implica la conexión de cada celda por separado a un circuito externo, lo que requiere cuatro contactos para una celda tándem, de los cuales tres deben ser transparentes para permitir que la luz entre en ambas subceldas. Dado que siempre algunos fotones se absorberán en los contactos transparentes, la necesidad de un menor número de contactos le da una ligera ventaja de eficiencia al diseño 2T; sin embargo, el procesamiento de las celdas 2T es más desafiante. Esto es especialmente cierto para los dispositivos tándem 2T procesados en solución, donde los disolventes utilizados para depositar la segunda celda a menudo pueden dañar las capas subyacentes.<sup>[18,44]</sup>

### 1.6.1. Tándem Perovskita-Silicio

Una ventaja distintiva que hace que las perovskitas sean altamente relevantes para las celdas solares multiunión es la facilidad con la que se puede ajustar la banda prohibida mediante la ingeniería de la composición de los elementos constituyentes. Sin embargo, para que las celdas tándem de perovskita-Si sean comercialmente viables deberían mantener la alta eficiencia en áreas grandes. Aunque se han reportado celdas solares tándem de alta eficiencia en áreas pequeñas,<sup>[18,19]</sup> mantener la alta eficiencia en áreas grandes requiere un control óptico cuidadoso y un diseño y fabricación eficientes del dispositivo fotovoltaico de perovskita de película delgada. Además del rendimiento intrínseco de la perovskita, las pérdidas ópticas afectan en

gran medida la eficiencia general de estos dispositivos tándem.<sup>[45,46]</sup> En las celdas solares de silicio, las pérdidas ópticas se pueden reducir al texturizar la superficie frontal, como se discute en el Capítulo 3. Sin embargo, en las celdas solares de perovskita (CSP), la superficie frontal suele ser un sustrato de vidrio plano, y por lo tanto, la alta reflectancia en las interfaces frontales conduce a pérdidas ópticas significativas. Si bien se ha simulado que las CSP con textura superficial piramidal tienen una mejor captura de luz,<sup>[47,48]</sup> la fabricación de estos dispositivos con tales estructuras es difícil. Debido a las limitaciones en la fabricación de CSP, es importante encontrar una solución económica y compatible con la producción para incorporar capas texturizadas.

Además, para que las perovskitas sean comercialmente viables y generen electricidad a un bajo costo en tándems con silicio, deben igualar o superar la vida útil de 25 años del silicio, una labor que todavía tiene mucho camino por recorrer sabiendo que la inestabilidad es el principal desafío para la adopción de las celdas solares de perovskita como una nueva tecnología fotovoltaica de bajo costo y alto rendimiento.<sup>[49-51]</sup> La degradación foto-inducida y el rendimiento de algunos encapsulantes para CSP serán temas abordados a lo largo del Capítulo 5.

Por otro lado, para que las celdas tándem de perovskita-Si puedan llevarse a cabo a una mayor escala, se deben solucionar otros problemas pre-existentes en las CSP. Por ejemplo, se sabe que el sustrato sobre el cual crece la película de perovskita influye en las propiedades finales del material,<sup>[52,53]</sup> lo cual puede llevar a tener efectos sobre el rendimiento final de la celda solar. En el Capítulo 4, experimentalmente, se muestra que el sustrato tiene un efecto profundo en el comportamiento de la perovskita y que las mediciones de fotoconductividad son lo suficientemente sensibles para explorar estos comportamientos.

## 1.7. Objetivos de la Tesis

En esta Tesis se presenta el desarrollo y caracterización de celdas solares basadas en silicio macroporoso y en perovskitas híbridas organo-inorgánicas, como un estudio previo para la futura fabricación e investigación de celdas solares tándem de silicio cristalino y perovskita en el Grupo de Semiconductores del Instituto de Física del Litoral (UNL-CONICET). En este contexto se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Optimizar los parámetros para la fabricación de celdas solares de homojuntura partiendo de obleas de c-Si tipo p, mediante difusión térmica de fósforo.

- Fabricar y caracterizar las propiedades ópticas y morfológicas de sustratos texturizados superficialmente mediante la obtención de una capa de silicio poroso sobre obleas de silicio cristalino (c-Si) tipo p; con el propósito de fabricar celdas solares texturizadas tanto de homojunturas de c-Si, como celdas de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas.
- Caracterizar celdas solares texturizadas de homojuntura de silicio, mediante mediciones de curva corriente/tensión y eficiencia cuántica externa.
- Caracterizar mediante fotoconductividad películas delgadas de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas evaporadas sobre diferentes sustratos.
- Estudiar mediante eficiencia cuántica externa la estabilidad de celdas solares de perovskitas orgánicas-inorgánicas evaporadas.
- Caracterizar celdas solares de perovskita depositadas por evaporación sobre sustratos texturizados de silicio poroso.

## 1.8. Organización de la Tesis

En las siguientes secciones se desarrollarán las propuestas experimentales estudiadas, con el fin de cumplir los objetivos planteados en este trabajo de Tesis. Para empezar, en el Capítulo **2**, se presentan las técnicas y metodologías experimentales utilizadas a lo largo del documento. En el Capítulo **3**, se muestran los resultados obtenidos al fabricar y caracterizar celdas solares de homojuntura de silicio en nuestro laboratorio, tanto en sustratos planos como en sustratos texturizados con silicio macroporoso. En el Capítulo **4**, se presentan los resultados obtenidos al utilizar mediciones de fotoconductividad dependientes del tiempo para estudiar la dinámica de los portadores de carga bajo iluminación en películas delgadas de MAPbI<sub>3</sub>. En el Capítulo **5**, se emplea la técnica de eficiencia cuántica externa para estudiar la degradación foto-inducida de tres tipos de celdas solares que tienen MAPbI<sub>3</sub> como capa absorbente. En el Capítulo **6**, se presentan los resultados iniciales de un trabajo que se encuentra en progreso, cuyo objetivo es fabricar celdas de perovskita sobre sustratos de silicio cristalino plano y texturizado. Finalmente, en el Capítulo **7**, se exponen las conclusiones generales de este trabajo de Tesis y se plantean algunas perspectivas futuras.

## Bibliografía

- [1] BP. BP Statistical Review of World Energy, 2022. URL <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>. Visitado 05/09/23.
- [2] Hannah Ritchie, Max Roser, and Pablo Rosado. Energy. *Our World in Data*, 2020. URL <https://ourworldindata.org/energy>. Visitado 05/09/23.
- [3] Naciones Unidas. El Acuerdo de París, 2016. URL <https://www.un.org/es/climatechange/paris-agreement>. Visitado 08/09/23.
- [4] International Energy Agency. CO2 Emissions in 2022, 2022. URL <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>. Visitado 05/09/23.
- [5] Thure E Cerling, M Denise Dearing, and James R Ehleringer. *A history of atmospheric CO2 and its effects on plants, animals, and ecosystems*. Springer, 2005.
- [6] Jessica Blunden, G Hartfield, DS Arndt, RJH Dunn, MR Tye, S Blenkinsop, M Donat, I Durre, M Ziese, OR Cooper, et al. State of the climate in 2017. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 99(8):Si–S310, 2018.
- [7] John Cook, Naomi Oreskes, Peter T Doran, William RL Anderegg, Bart Verheggen, Ed W Maibach, J Stuart Carlton, Stephan Lewandowsky, Andrew G Skuce, Sarah A Green, et al. Consensus on consensus: a synthesis of consensus estimates on human-caused global warming. *Environmental Research Letters*, 11(4):048002, 2016.
- [8] Mumtaz Ahmed and Muhammad Azam. Causal nexus between energy consumption and economic growth for high, middle and low income countries using frequency domain analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60:653–678, 2016.
- [9] Dalia Streimikiene and Rafał Kasperowicz. Review of economic growth and energy consumption: A panel cointegration analysis for EU countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59:1545–1549, 2016.
- [10] Anders Andrae. Total consumer power consumption forecast. *Nordic Digital Business Summit*, 10:69, 2017.
- [11] Daniel Weisser. A guide to life-cycle greenhouse gas (GHG) emissions from electric supply technologies. *Energy*, 32(9):1543–1559, 2007.
- [12] Ajay K Gupta and Charles AS Hall. A review of the past and current state of EROI data. *Sustainability*, 3(10):1796–1809, 2011.
- [13] Malek Kamal Hussien Rabaia, Concetta Semeraro, and Abdul-Ghani Olabi. Recent progress towards photovoltaics circular economy. *Journal of Cleaner Production*, 373:133864, 2022.
- [14] Iñigo Capellán-Pérez, Carlos De Castro, and Luis Javier Miguel González. Dynamic Energy Return on Energy Investment (EROI) and material requirements in scenarios of global transition to renewable energies. *Energy Strategy Reviews*, 26:100399, 2019.
- [15] International Energy Agency. Renewable energy market update, outlook for 2023 and 2024, 2022. URL <https://www.energyinst.org/statistical-review>. Visitado 11/09/23.

- [16] NREL. Chart of best research-cell efficiencies, 2022. URL <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Visitado 04/09/23.
- [17] ITRPV. International Technology Roadmap for Photovoltaic, 2022. URL <https://www.vdma.org/international-technology-roadmap-photovoltaic>. Visitado 11/09/23.
- [18] Manoj Jaysankar, Miha Filipič, Bartosz Zielinski, Raphael Schmager, Wenya Song, Weiming Qiu, Ulrich W Paetzold, Tom Aernouts, Maarten Debucquoy, Robert Gehlhaar, et al. Perovskite–silicon tandem solar modules with optimised light harvesting. *Energy & Environmental Science*, 11(6):1489–1498, 2018.
- [19] Tomas Leijtens, Kevin A Bush, Rohit Prasanna, and Michael D McGehee. Opportunities and challenges for tandem solar cells using metal halide perovskite semiconductors. *Nature Energy*, 3(10):828–838, 2018.
- [20] Fritz Kasten and Andrew T Young. Revised optical air mass tables and approximation formula. *Applied Optics*, 28(22):4735–4738, 1989.
- [21] Antonio Luque and Steven Hegedus. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [22] American Society for Testing and Materials (ASTM). ASTM E-490. 2000.
- [23] Cristian Felipe Ramírez Gutiérrez. *Design, fabrication, and characterization of one-dimensional photonic crystal based on porous silicon*. Ph.D Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, 2019.
- [24] Electronic Tutorials. PN Junction Theory, 2023. URL [https://www.electronics-tutorials.ws/diode/diode\\_2.html](https://www.electronics-tutorials.ws/diode/diode_2.html). Visitado 11/09/23.
- [25] Xiaojuan Zhao and Mingkui Wang. Organic hole-transporting materials for efficient perovskite solar cells. *Materials Today Energy*, 7:208–220, 2018.
- [26] Victor Moritz Goldschmidt. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21):477–485, 1926.
- [27] Ulrich Muller. *Inorganic structural chemistry*. John Wiley & Sons, 2007.
- [28] Federico Brivio, Alison B Walker, and Aron Walsh. Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles. *Apl Materials*, 1(4), 2013.
- [29] Shuxia Tao, Ines Schmidt, Geert Brocks, Junke Jiang, Ionut Tranca, Klaus Meerholz, and Selina Olthof. Absolute energy level positions in tin-and lead-based halide perovskites. *Nature Communications*, 10(1):2560, 2019.
- [30] T Umebayashi, K Asai, T Kondo, and A Nakao. Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals. *Physical Review B*, 67(15):155405, 2003.
- [31] Gustavo M Dalpian, Xin-Gang Zhao, Lawrence Kazmerski, and Alex Zunger. Formation and composition-dependent properties of alloys of cubic halide perovskites. *Chemistry of Materials*, 31(7):2497–2506, 2019.
- [32] Jin-Wook Lee, Shaun Tan, Sang Il Seok, Yang Yang, and Nam-Gyu Park. Rethinking the A cation in halide perovskites. *Science*, 375(6583):eabj1186, 2022.

- [33] João Pedro Bastos. *Degradation Mechanisms in Perovskite Photovoltaic Devices*. Ph.D Thesis, Interuniversity Microelectronics Centre (IMEC), 2019.
- [34] Yukihiro Kawamura, Hiroyuki Mashiyama, and Katsuhiko Hasebe. Structural study on cubic-tetragonal transition of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, 71(7):1694–1697, 2002.
- [35] Tom Baikie, Nathan S Barrow, Yanan Fang, Philip J Keenan, Peter R Slater, Ross O Piltz, Matthias Gutmann, Subodh G Mhaisalkar, and Tim J White. A combined single crystal neutron/X-ray diffraction and solid-state nuclear magnetic resonance study of the hybrid perovskites  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{I}, \text{Br}$  and  $\text{Cl}$ ). *Journal of Materials Chemistry A*, 3(17):9298–9307, 2015.
- [36] Francisco Palazon, Daniel Pérez-del Rey, Benedikt Dänekamp, Chris Dreessen, Michele Sessolo, Pablo P Boix, and Henk J Bolink. Room-temperature cubic phase crystallization and high stability of vacuum-deposited methylammonium lead triiodide thin films for high-efficiency solar cells. *Advanced Materials*, 31(39):1902692, 2019.
- [37] Stefaan De Wolf, Jakub Holovsky, Soo-Jin Moon, Philipp Loper, Bjoern Niesen, Martin Ledinsky, Franz-Josef Haug, Jun-Ho Yum, and Christophe Ballif. Organometallic halide perovskites: sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(6):1035–1039, 2014.
- [38] Qianqian Lin, Ardalan Armin, Ravi Chandra Raju Nagiri, Paul L Burn, and Paul Meredith. Electro-optics of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 9(2):106–112, 2015.
- [39] Valerio D’innocenzo, Giulia Grancini, Marcelo JP Alcocer, Ajay Ram Srimath Kandada, Samuel D Stranks, Michael M Lee, Guglielmo Lanzani, Henry J Snaith, and Annamaria Petrozza. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nature Communications*, 5(1):3586, 2014.
- [40] Constantinos C Stoumpos, Christos D Malliakas, and Mercuri G Kanatzidis. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorganic Chemistry*, 52(15):9019–9038, 2013.
- [41] Laura M Herz. Charge-carrier mobilities in metal halide perovskites: fundamental mechanisms and limits. *ACS Energy Letters*, 2(7):1539–1548, 2017.
- [42] Guichuan Xing, Nripan Mathews, Shuangyong Sun, Swee Sien Lim, Yeng Ming Lam, Michael Grätzel, Subodh Mhaisalkar, and Tze Chien Sum. Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . *Science*, 342(6156):344–347, 2013.
- [43] Samuel D Stranks, Giles E Eperon, Giulia Grancini, Christopher Menelaou, Marcelo JP Alcocer, Tomas Leijtens, Laura M Herz, Annamaria Petrozza, and Henry J Snaith. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 342(6156):341–344, 2013.
- [44] Giles E Eperon, Maximilian T Hörantner, and Henry J Snaith. Metal halide perovskite tandem and multiple-junction photovoltaics. *Nature Reviews Chemistry*, 1(12):0095, 2017.

- [45] Salman Manzoor, J Yu Zhengshan, Asad Ali, Waqar Ali, Kevin A Bush, Axel F Palmstrom, Stacey F Bent, Michael D McGehee, and Zachary C Holman. Improved light management in planar silicon and perovskite solar cells using PDMS scattering layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 173:59–65, 2017.
- [46] Marko Jost, Steve Albrecht, Lukas Kegelmann, Christian M Wolff, Felix Lang, Benjamin Lipovsek, Janez Krc, Lars Korte, Dieter Neher, Bernd Rech, et al. Efficient light management by textured nanoimprinted layers for perovskite solar cells. *ACS Photonics*, 4(5):1232–1239, 2017.
- [47] Dai Shi, Yang Zeng, and Wenzhong Shen. Perovskite/c-Si tandem solar cell with inverted nanopylramids: realizing high efficiency by controllable light trapping. *Scientific Reports*, 5(1):16504, 2015.
- [48] Qiaojing Xu, Ying Zhao, and Xiaodan Zhang. Light management in monolithic perovskite/silicon tandem solar cells. *Solar RRL*, 4(2):1900206, 2020.
- [49] Philippe Holzhey, Pankaj Yadav, Silver-Hamill Turren-Cruz, Amita Ummadisingu, Michael Grätzel, Anders Hagfeldt, and Michael Saliba. A chain is as strong as its weakest link—stability study of MAPbI<sub>3</sub> under light and temperature. *Materials Today*, 29:10–19, 2019.
- [50] Pabitra K Nayak, Suhas Mahesh, Henry J Snaith, and David Cahen. Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art. *Nature Reviews Materials*, 4(4):269–285, 2019.
- [51] Pedro Hierrezuelo-Cardet, Anderzon F Palechor-Ocampo, Jorge Caram, Federico Ventosinos, Daniel Pérez-del Rey, Henk J Bolink, and Javier A Schmidt. External quantum efficiency measurements used to study the stability of differently deposited perovskite solar cells. *Journal of Applied Physics*, 127(23):235501, 2020.
- [52] Selina Olthof and Klaus Meerholz. Substrate-dependent electronic structure and film formation of MAPbI<sub>3</sub> perovskites. *Scientific Reports*, 7(1):40267, 2017.
- [53] Kari Sveinbjornsson, Kerttu Aitola, Xiaoliang Zhang, Meysam Pazoki, Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, and Erik MJ Johansson. Probing photocurrent generation, charge transport, and recombination mechanisms in mesostructured hybrid perovskite through photoconductivity measurements. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(21):4259–4264, 2015.

# Capítulo 2

## Métodos y técnicas experimentales

En este capítulo se presenta la metodología experimental utilizada para fabricar sustratos texturizados basados en silicio poroso. Además, se describe el arreglo experimental empleado para fabricar celdas solares de homojuntura de silicio utilizando obleas de Si cristalino tipo  $p$  y la difusión térmica de fósforo. Asimismo, en este capítulo se describen brevemente las técnicas experimentales empleadas para la caracterización óptica, morfológica y eléctrica de los sustratos texturizados, así como las técnicas usadas para caracterizar las celdas solares utilizadas en el transcurso de la Tesis.

### 2.1. Fabricación de sustratos texturizados

#### 2.1.1. Silicio poroso

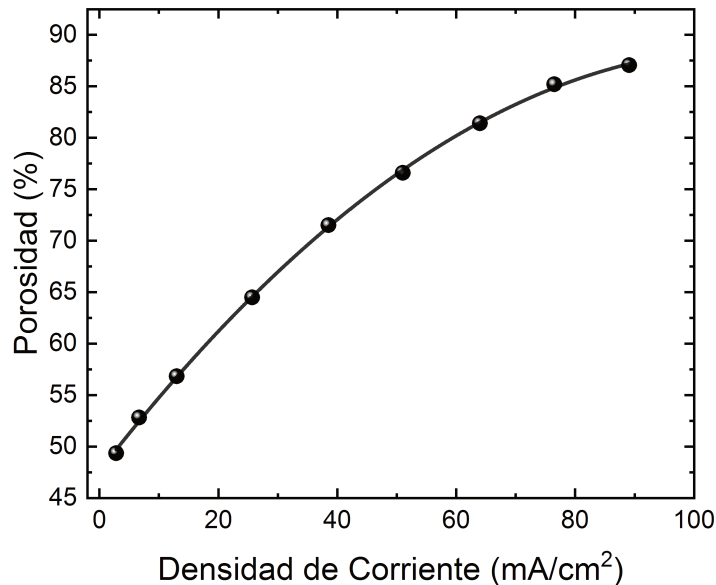
El silicio poroso (SP) fue descubierto accidentalmente por los esposos *Uhlir* en los laboratorios Bell a mediados de la década de 1950, mientras investigaban acerca de un método electroquímico para pulir silicio cristalino (Si-c). Ellos encontraron que bajo las condiciones electroquímicas adecuadas, el Si-c no se disuelve uniformemente, sino que aparecen pequeños agujeros que se propagan principalmente en la dirección  $\langle 100 \rangle$ . Aunque este descubrimiento fue prácticamente olvidado durante varios años, en la década de 1990 se renovó el interés en este material cuando se identificaron efectos de confinamiento cuántico en su espectro de absorción y una fotoluminiscencia eficiente.<sup>[1]</sup>

El SP se forma mediante un ataque electroquímico en una solución acuosa de ácido fluorhídrico (HF). Una de las características más ventajosas del SP es su capacidad para cambiar el tamaño de los poros, y por lo tanto la porosidad global, la



densidad, el área superficial y el índice de refracción; al ajustar los parámetros del proceso de fabricación. Estos parámetros incluyen la densidad de corriente, el tiempo de anodizado, la concentración del electrolito, la resistividad del sustrato de Si-c o la temperatura a la que se realiza el ataque electroquímico. Además, el proceso de anodizado es auto-limitado, lo que significa que el material ya formado no cambia al variar la densidad de corriente. Esto permite traducir un perfil de corriente en un perfil de porosidades en el material.

La porosidad se define como la fracción de volumen de poros sobre el volumen total de la capa porosa y depende de factores como la densidad de corriente, la composición del electrolito y el tipo de dopado. Por ejemplo en la Figura 2.1, se muestra una curva de porosidad en función de la corriente para SP fabricado en nuestro laboratorio a partir de Si-c tipo  $p$  con una resistividad de  $0,001 - 0,004 \Omega cm$ , usando una solución 1:2 de HF (solución 50 % acuosa) y alcohol etílico absoluto.



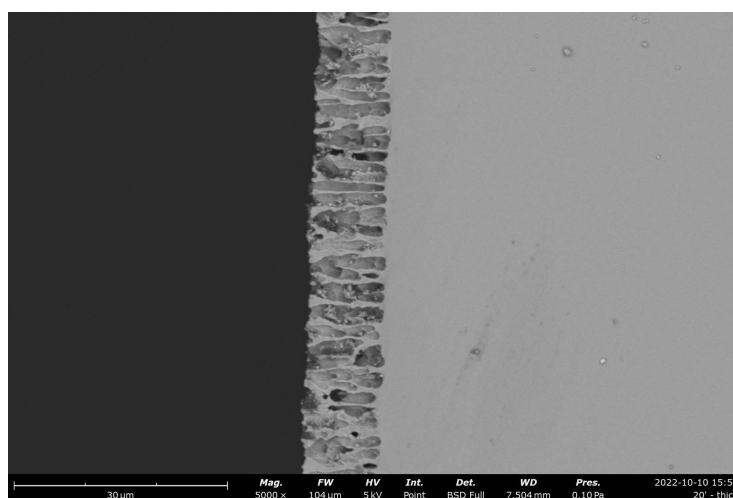
**Figura 2.1:** Curva de porosidad en función de la densidad de corriente aplicada en el proceso de anodizado.

En general, la reacción electroquímica requiere de la participación de huecos provenientes del *bulk* del semiconductor, por lo que, en el silicio tipo  $n$ , se requiere iluminar el material cuando se realiza el anodizado para generar pares electrón-hueco, o bien es necesaria la inyección de huecos mediante grandes campos eléctricos. Normalmente, las capas porosas fabricadas son de unos pocos micrones de espesor y los poros están formados uno al lado del otro, pudiendo estar interconectados en mayor o menor grado (ver Figura 2.2). El diámetro promedio de los poros puede cubrir hasta cuatro órdenes de magnitud, desde nanómetros hasta decenas de micrones. En la Tabla 2.1 se muestra una clasificación genérica por tipo y diámetro de poro,

establecida por la IUPAC<sup>[2]</sup> (*International Union of Pure and Applied Chemistry*).

**Tabla 2.1:** *Clasificación del silicio poroso según el diámetro de poro, establecida por la IUPAC.*

Diámetro de poro [nm]	Tipo
$\leq 2$	Microporoso
2 – 50	Mesoporoso
$> 50$	Macroporoso



**Figura 2.2:** *Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido de la sección transversal de una muestra de silicio poroso en la que se observan algunos poros interconectados.*

### 2.1.2. Silicio poroso y aplicaciones fotovoltaicas

Reducir las pérdidas de luz por reflexión en la superficie de una celda solar es un requisito obligatorio para fabricar dispositivos de alta eficiencia. Normalmente, se reduce la reflectancia en la superficie de la celda fabricando una capa antirreflectante (ARC, *Antireflection Coating*), pero estas presentan algunos problemas, como que una ARC estándar de una sola capa sólo funciona en una región estrecha del espectro electromagnético y bajo una gama limitada de ángulos de luz incidente. Además, la fabricación de revestimientos antirreflectantes estándar es más cara en comparación con las técnicas electroquímicas. La formación de SP en la superficie de las celdas solares de Si-c puede proporcionar una prometedora minimización de la reflexión y sustituir con éxito las capas ARC convencionales en las celdas.<sup>[3-5]</sup>

La formación de SP en la superficie de una celda solar de silicio cristalino provee diferentes ventajas, entre las cuales se encuentran:

- El aumento del área superficial efectiva de la celda expuesta a la iluminación.<sup>[4,5]</sup>
- La reducción de la reflectancia efectiva en el rango de sensibilidad de la celda solar y la posibilidad de formar una capa de SP con índice de refracción que cambie suavemente entre el Si-c y el aire.<sup>[4,5]</sup>
- La posibilidad de convertir parte de la luz azul y ultravioleta en radiación de longitud de onda mas larga debido a la fotoluminiscencia en el SP nanocristalino.<sup>[5,6]</sup>
- La pasivación de la superficie.<sup>[5,7,8]</sup>
- La simplicidad y menor costo de la tecnología de fabricación de SP frente a otros métodos de pasivación de la superficie y fabricación de capa antirreflecente.<sup>[5]</sup>

Para la formación de capas de SP en celdas solares de Si-c existen dos tecnologías principales. En la primera de ellas,<sup>[9]</sup> una fina capa de SP de entre 70 – 150 *nm* se forma en la superficie de la celda una vez que está finalizada, con contactos metálicos ya depositados. En la segunda técnica,<sup>[10]</sup> se forma una capa más gruesa de SP, con espesores mayores a 300 *nm*, antes de la difusión del emisor y la deposición del contacto metálico. Dadas las dificultades experimentales que conlleva la primera técnica, en esta Tesis se utilizará únicamente la segunda técnica, con capas de SP relativamente gruesas de alrededor de 10  $\mu m$ .

### 2.1.3. Fabricación de capas de Si poroso

Para la fabricación de celdas solares texturadas, en esta Tesis se fabricaron capas de silicio macroporoso sobre sustratos de Si-c tipo *p* dopados con boro, usando tres tipos de obleas diferentes cuya información se encuentra en la Tabla **2.2**. En todos los casos las obleas presentan un lado pulido a espejo y otra cara rugosa.

**Tabla 2.2:** Información de las obleas de silicio cristalino usadas para fabricar silicio poroso.

Resistividad $\Omega cm$	Espesor $\mu m$	Orientación
0,5-1,0	500	[100]
10-20	500	[100]
30-50	300	[100]

El reactor electroquímico utilizado (Figura 2.3) presenta una área expuesta circular de  $10,4\text{ mm}$  de diámetro. Por lo tanto, las obleas de Si-c deben ser cortadas en piezas de  $\sim 13 \times 13\text{ mm}^2$  para poder ser usadas dentro del reactor. A pesar de que las obleas son almacenadas y manipuladas con mucho cuidado, la presencia de algunas impurezas y óxido nativo en la superficie es inevitable. Por esta razón, y para obtener resultados más consistentes, es necesario realizar un proceso de limpieza antes de realizar el anodizado. Durante el desarrollo de esta Tesis se siguió una serie de pasos basada en recetas estándar de microelectrónica,<sup>[11,12]</sup> como la que se describe en la Tabla 2.3. Los pasos 1 a 4 poseen una duración de 5 minutos cada uno y entre estos pasos se enjuaga el sustrato con agua desionizada.

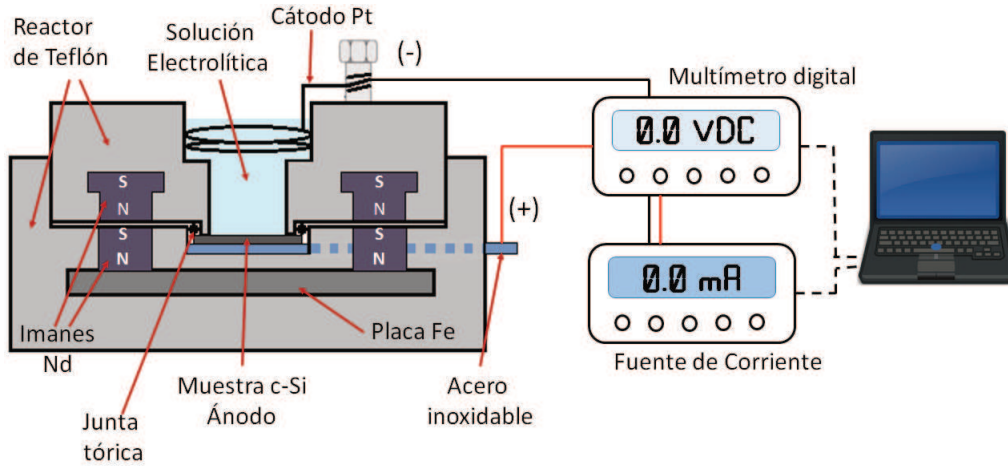
**Tabla 2.3:** *Proceso de limpieza del sustrato de Si-c. Cada uno de los pasos del 1 al 4 se realiza durante 5 minutos y entre estos pasos se enjuaga con agua desionizada.*

1.	Inmersión del sustrato en acetona con ultrasonido
2.	Inmersión del sustrato en solución 1 : 4 de HF acuoso (50 %) : agua desionizada
3.	Inmersión del sustrato en KOH 0.3M
4.	Inmersión del sustrato en solución 1 : 4 de HF acuoso (50 %) : agua desionizada
5.	Secado del sustrato en flujo de nitrógeno

La etapa 1 tiene como objetivo eliminar los restos de fotorresinas que pudieran haber quedado en el proceso de fabricación o impurezas orgánicas agregadas accidentalmente durante la manipulación del Si-c. El segundo paso tiene como finalidad eliminar la capa de óxido superficial, mientras que la etapa 3 remueve las capas más superficiales de Si con el fin de hacer la superficie rugosa y facilitar el anodizado. Finalmente, el HF en la cuarta etapa se utiliza como surfactante, dejando la superficie de Si cubierta de hidrógeno.

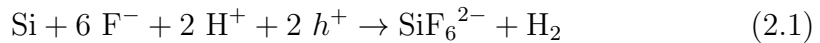
El proceso de anodizado se lleva a cabo sobre el lado pulido de las obleas de Si-c inmediatamente después del proceso de limpieza. Para ello, se probaron soluciones electrolíticas de diferentes concentraciones de dimetilformamida (DMF) y HF. La disolución de Si-c que da lugar a la formación de poros, se logra al usar el silicio como ánodo que es puesto en contacto con la solución de HF, la cual, a su vez, está en contacto con un electrodo inerte (cátodo) de platino (ver Figura 2.3). Cuando la corriente circula a través del circuito, los iones de  $F^-$  en el electrolito se mueven hacia la superficie de Si-c y reaccionan. En general, el proceso de anodizado consiste de cuatro reacciones químicas que ocurren al mismo tiempo:<sup>[13,14]</sup> **(I)** Disolución directa de Si, **(II)** Oxidación de Si, **(III)** Disolución de  $SiO_2$  y **(IV)** Terminaciones de hidrógeno.

(I) **Disolución directa de Si:** En presencia de HF la reacción toma la siguiente



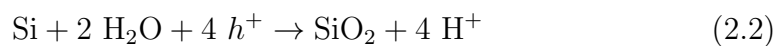
**Figura 2.3:** Representación esquemática del corte frontal del reactor utilizado para fabricar silicio poroso.

forma:<sup>[15]</sup>



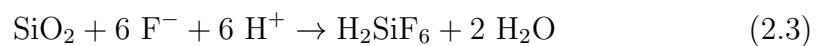
los dos huecos son inyectados desde el *bulk* del Si-c hacia la interfaz Si/electrolito, debilitando los enlaces Si-Si, mientras que las especies activas en el electrolito se disocian cerca de la superficie en  $\text{H}^+$  y  $\text{F}^-$ , lo que permite la formación de enlaces Si-F y la liberación de hidrógeno gaseoso. Esta reacción es conocida como disolución divalente debido a la necesidad de dos cargas externas para realizar el proceso.<sup>[16]</sup>

- (II) **Oxidación de Si:** En presencia de agua el proceso de oxidación de Si puede ser descrito por la siguiente reacción:



Este proceso ocurre si la densidad de corriente no es compensada por los iones  $\text{F}^-$  que se disocian del HF. En este régimen, la concentración disponible de HF es menor que la cantidad de agua, así que las moléculas forman enlaces Si-O.<sup>[2]</sup> De esta manera, el óxido de Si es fácilmente diluido por el HF y la tasa de disolución depende de la concentración de ácido en el electrolito.

- (III) **Disolución de  $\text{SiO}_2$ :** En el rango de voltaje en el que se forman los poros, la disolución de  $\text{SiO}_2$  principalmente ocurre químicamente. Esta reacción puede ser escrita como:



Este proceso está acoplado con la formación de óxido y limita la densidad de

corriente total en el sistema ya que la generación de óxido no puede ser mayor que la disolución. Los procesos de oxidación y disolución son conocidos como disolución tetravalente de Si dado que requiere 4 huecos (ver Ecuación 2.2).

(IV) **Terminaciones de hidrógeno:** La reacción puede ser considerada como una pasivación y puede ser escrita como:



donde  $x$  es el número de enlaces covalentes en la superficie del Si-c. La tasa de pasivación depende de otros parámetros como la orientación cristalina del sustrato, la temperatura y la composición del electrolito.<sup>[2]</sup>

El reactor utilizado para el anodizado está fabricado en Teflón (Politetrafluoroetileno), ya que este material presenta una excelente resistencia química al HF y al DMF presentes en el electrolito. Por el mismo motivo, se utiliza un cátodo de platino. Durante el proceso de anodizado, el Si-c actúa como electrodo de sacrificio, pero este se conecta a la fuente de corriente a través de una placa metálica de acero inoxidable que no está en contacto directo con el electrolito (ver Figura 2.3). El Si-c se ubica sobre el contacto de acero inoxidable, por lo que a veces resulta útil la deposición de una pequeña gota de agua de red para mejorar el contacto eléctrico entre el ánodo y el silicio.

Como se muestra en la Figura 2.3, el reactor posee un cierre magnético que proporciona la ventaja de ejercer una fuerza uniforme sobre las muestras, evitando la posible concentración de tensiones que puedan romper el sustrato de Si-c. Adicionalmente, el reactor posee un aro de goma (*o-ring*) que realiza el sellado entre el reactor y el silicio, evitando posibles filtraciones del electrolito. En general, para el proceso de anodizado electrolítico utilizamos una fuente de corriente *Keithley 6220*. La salida positiva de la fuente se conecta a la placa de acero inoxidable, mientras que la negativa se fija al cátodo de platino. El uso de pulsos de corriente de tiempos cortos, en lugar de un pulso constante, mejora la uniformidad de la capa porosa generando poros mejor definidos.<sup>[11]</sup>

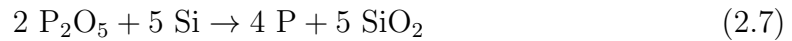
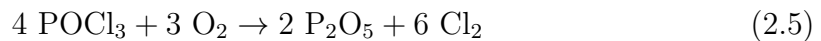
El multímetro digital utilizado es un *GW Instek GDM-8261* y permite conocer el voltaje aplicado en cada instante del proceso de anodizado, lo que es útil para detectar posibles fallas en la fabricación y comparar las curvas de voltaje entre muestras realizadas en distintas condiciones. También se debe mencionar que el anodizado se realiza a oscuras para evitar el anodizado foto-electroquímico, y que, al finalizar el proceso, las muestras se enjuagan con agua desionizada y se secan con flujo de nitrógeno.

## 2.2. Fabricación de celdas de homojuntura de Si

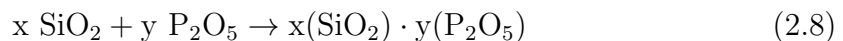
La fotogeneración eficiente de portadores de carga dentro de una celda solar es un requisito indispensable. Sin embargo, la recolección de manera separada de huecos y electrones en el dispositivo, requiere de un mecanismo adicional para extraer eficazmente estos dos tipos de portadores. Como se había mencionado anteriormente en la Sección 1.4.1, esta separación de cargas se consigue normalmente utilizando una juntura  $p-n$ , donde el campo eléctrico que aparece en la juntura entre el lado  $p$  y el lado  $n$  de la celda solar actúa como una membrana que permite coleccionar las cargas por separado.

La difusión térmica de fósforo es el proceso más ampliamente utilizado en la industria de semiconductores para formar la capa tipo  $n$  de una juntura  $p-n$ , partiendo de una oblea de Si-c tipo  $p$ . En un principio, se utilizaba  $P_2O_5$  sólido como fuente dopante para la fabricación de celdas solares de Si-c,<sup>[17]</sup> pero posteriormente fue reemplazado por fuentes líquidas como el  $PCl_3$  o el  $POCl_3$ . Estas últimas ofrecen mejor control, uniformidad y mayor rendimiento en la difusión.<sup>[18]</sup>

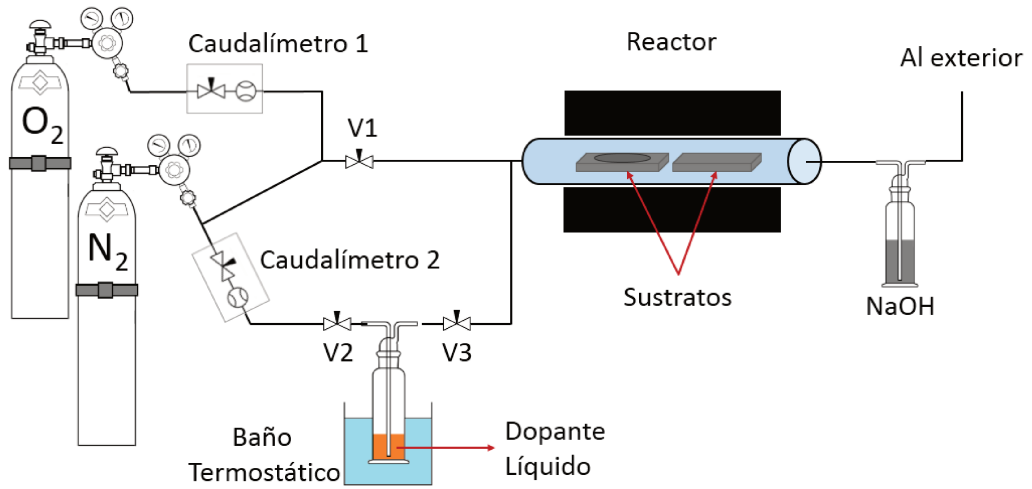
El proceso de difusión a partir de  $POCl_3$  es el más ampliamente estudiado.<sup>[19-23]</sup> En general el procedimiento busca formar un vidrio de fosfosilicato (PSG, *phosphosilicate glass*) en la superficie de la oblea de Si-c y posteriormente difundir el fósforo presente en el PSG dentro del Si-c. La deposición del PSG se logra al exponer la superficie de Si a una mezcla de gases de  $POCl_3$  (arrastrado por nitrógeno) y oxígeno a una temperatura de entre 800 y 900°C. Las siguientes tres reacciones químicas son típicamente usadas para describir la difusión de P a partir de  $POCl_3$ :<sup>[24,25]</sup>



Con la presencia de  $SiO_2$  y  $P_2O_5$  a una temperatura elevada, ambos materiales reaccionan para formar PSG de diferentes composiciones<sup>[24,26]</sup>



En la Figura 2.4 se muestra el arreglo experimental utilizado en la presente Tesis para realizar la difusión térmica de fósforo a partir de una fuente de dopante líquida. En el desarrollo de este trabajo se compararon las celdas solares de homojuntura

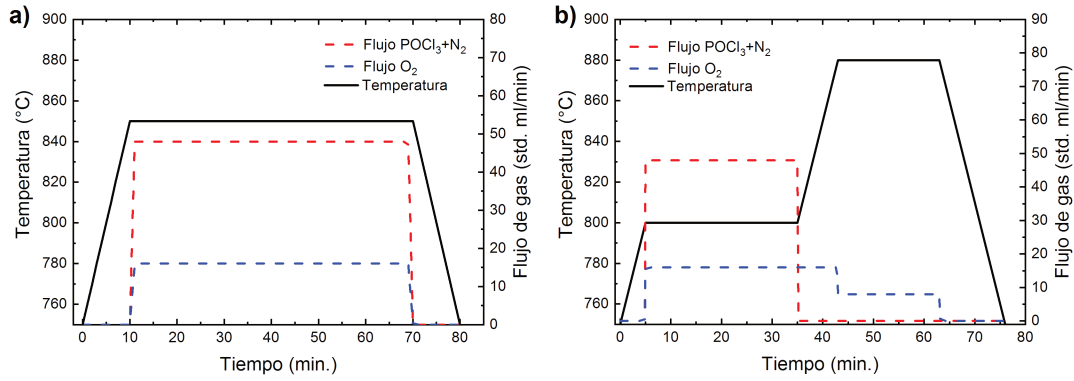


**Figura 2.4:** Representación esquemática del arreglo experimental utilizado para realizar la difusión térmica de fósforo en sustratos de Si-c tipo *p*.

obtenidas al utilizar dos fuentes líquidas de dopante:  $\text{PCl}_3$  y  $\text{POCl}_3$ . Los resultados se muestran en el Capítulo 3. En el arreglo experimental (Figura 2.4) se observa un tubo de cuarzo, el cual se encuentra en el interior de un horno eléctrico de alta temperatura (reactor). El tubo contiene las muestras de Si-c tipo *p* y, a su vez, está conectado a dos vías de gases independientes a la entrada y una única vía de gases a la salida. Las vías de la entrada del tubo de cuarzo están compuestas por una vía directa, por la que circula una mezcla de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ , y una segunda vía que pasa a través de un frasco lavador que contiene el producto dopante líquido y está sumergido en una baño termostático para controlar la temperatura del dopante. Para tener mayor control del volumen de gas que circula por el interior del reactor, cada una de las salidas de los tubos de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  están conectadas a un caudalímetro. Para finalizar, la salida del tubo de cuarzo se conecta a otro frasco lavador de gases que contiene un solución de hidróxido de sodio para atrapar los residuos de fósforo, y luego los gases son exhalados a la atmósfera por medio de una campana extractora de gases.

Para realizar la difusión térmica de fósforo a partir de una fuente de dopante líquida, se puede seguir un procedimiento de uno o de dos pasos.<sup>[18,23]</sup> En la difusión de un paso se usa una única temperatura (entre  $800 - 900^\circ\text{C}$ ) y un flujo constante de gases durante toda la difusión, mientras que en la difusión de dos pasos, se utiliza una temperatura cercana a  $800^\circ\text{C}$  y flujo constante de  $\text{POCl}_3$  para realizar una deposición de fosfosilicato en la superficie del Si (paso de pre-deposición). Acto seguido, se suspende el flujo de  $\text{POCl}_3$  y se difunde el P que conforma el PSG aumentando la temperatura del reactor (paso de entrada o *drive-in*). Para visualizar de manera más clara el proceso de difusión de uno y dos pasos, en la Figura 2.5 se presenta un perfil esquemático de la temperatura de difusión en función del tiempo, así como un





**Figura 2.5:** Perfil de tiempo-temperatura (eje izquierdo) y tiempo-flujo de gas (eje derecho) para la difusión de fósforo siguiendo el procedimiento de **a)** un paso y **b)** dos pasos.

perfil de flujo de gas también en función del tiempo para el proceso de uno y dos pasos (Figura 2.5a y 2.5b, respectivamente).

Durante el desarrollo de la presente Tesis se fabricaron junturas *p-n* utilizando los métodos de uno y de dos pasos para realizar la difusión de fósforo. Los resultados obtenidos para cada uno de los métodos se muestran en el Capítulo 3.

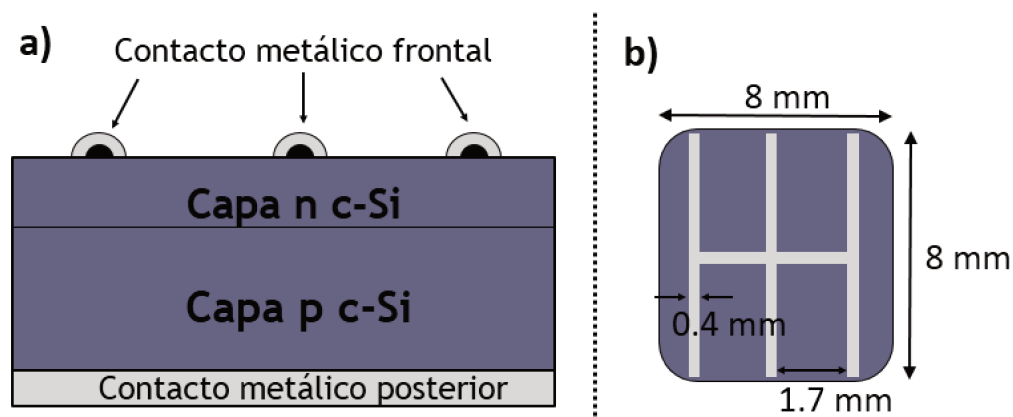
### 2.2.1. Evaporación de contactos

Para finalizar el proceso de fabricación de las celdas solares de homojuntura de Si-c, se depositaron contactos metálicos utilizando el método de evaporación al vacío, que es una de las técnicas más populares para este propósito. Con esta técnica, se pueden depositar una gran variedad de metales con relativa facilidad. Durante el proceso, el metal se coloca en una navicilla o filamento que se calienta por efecto Joule hasta que el metal se evapora y los átomos son expulsados en todas direcciones, y a su vez, condensados en los sustratos ubicados en su camino. Para garantizar que los átomos metálicos no se dispersen, se requiere una presión inferior a  $1 \times 10^{-4} Torr$ , lo que garantiza un camino libre medio suficientemente grande para que los átomos metálicos lleguen al sustrato. Trabajar en vacío también disminuye la temperatura de fusión y evaporación del metal, lo que permite trabajar a temperaturas de calentamiento más bajas y previene la formación de óxidos y nitruros al evitar la reacción de los átomos metálicos con el oxígeno y el nitrógeno del ambiente.<sup>[27,28]</sup>

Es necesario utilizar materiales con baja presión de vapor y un alto punto de fusión para la navicilla y el filamento, con el fin de evitar que se evaporen y se depositen sobre el sustrato junto con el metal deseado. Los metales más comúnmente

utilizados son tungsteno, tantalio y molibdeno; siendo el tungsteno el que presenta la presión de vapor más baja. Sin embargo, debido a su dureza, no es fácil de manipular y se utiliza principalmente para fabricar filamentos. Además, el tungsteno recrystaliza y se hace quebradizo, lo que limita su uso a aproximadamente tres sesiones de evaporación. Por otro lado, el molibdeno es muy maleable y más económico que el tantalio, lo que lo hace ideal para fabricar las navcillas. Cuando se desea evaporar aluminio, se recomienda utilizar filamentos de tungsteno, ya que el aluminio moja al tungsteno y se distribuye uniformemente a lo largo del filamento. Por otro lado, en el caso de la plata es mejor utilizar navcillas de molibdeno, ya que la plata no moja el tungsteno y puede desprenderse del filamento antes de evaporarse.

Teniendo en cuenta que las celdas están constituidas por una juntura  $p-n$ , se deben evaporar diferentes metales según el portador de carga mayoritario en cada uno de los lados de la celda. Por ejemplo, el contacto posterior, lado tipo  $p$ , está constituido por aluminio debido a su capacidad de formar contactos óhmicos con el silicio tipo  $p$ . Además, el contacto posterior debe cubrir la mayor área posible, dado que las celdas son iluminadas desde el lado del emisor y si parte de la radiación electromagnética logra atravesar la muestra, será reflejada por el contacto posterior para ser absorbida por el *bulk* de Si-c (ver Figura 2.6a).



**Figura 2.6:** *a)* Representación esquemática del corte lateral de una celda solar de homojuntura de silicio. *b)* Vista superior de la celda donde se pueden observar la geometría y dimensiones del contacto frontal.

Para el caso del contacto frontal, lado tipo  $n$ , se utilizó una sucesión de capas metálicas de titanio-paladio-plata para lograr reducir la resistencia del contacto.<sup>[29,30]</sup> El titanio da lugar a una resistencia de contacto relativamente baja, de menos de  $10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$  cuando el emisor tipo  $n$  tiene una concentración de dopantes por encima de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Además, el titanio reduce la capa de óxido nativo que pueda tener el silicio, mejorando la adherencia. El paladio se usa como una barrera de difusión y para mejorar la adherencia entre el titanio y la plata. La capa superior de plata se usa por su alta conductividad eléctrica. En este caso, dado que el contacto metálico

no es transparente, se busca cubrir la menor área de silicio posible y se utiliza una geometría como la observada en la Figura 2.6b.

## 2.3. Técnicas de caracterización ópticas, eléctricas y morfológicas

### 2.3.1. Espectrofotometría UV-Vis

La espectrofotometría es una técnica utilizada para determinar cuánta luz es absorbida, reflejada y transmitida por un material en función de la longitud de onda, mediante la medición de la intensidad de la luz después de hacerla incidir sobre una muestra. Cuando la radiación interactúa con la materia, pueden ocurrir diferentes procesos, como la reflexión (ya sea especular y/o difusa), la absorción, la fluorescencia, la fosforescencia y las reacciones fotoquímicas.

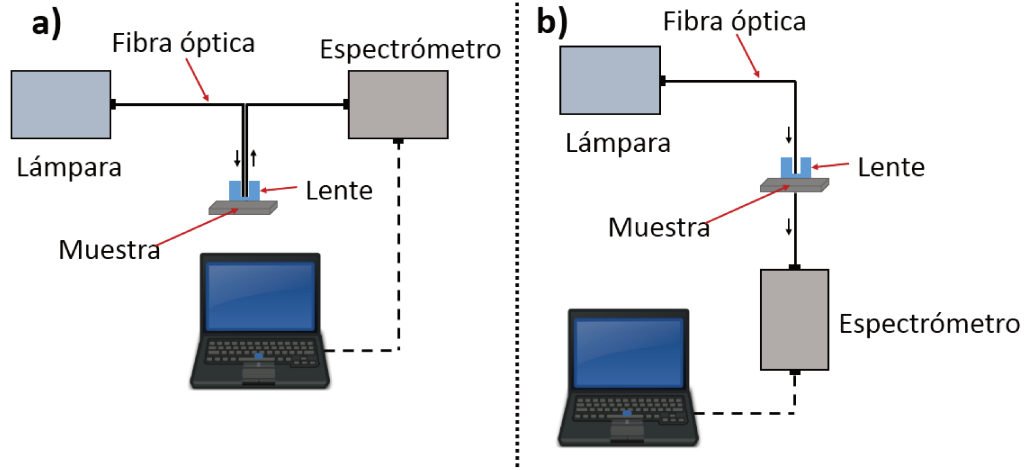
El principio básico de la técnica es que la absorción de la luz por la materia causa que la energía de las moléculas (o átomos) aumente. En algunas moléculas y átomos, los fotones incidentes de UV y luz visible tienen suficiente energía para provocar transiciones entre niveles de energía electrónicos. En el caso de tener una muestra que refleje principalmente de manera especular en la superficie, entonces, la cantidad de luz absorbida se calcula como la diferencia entre la radiación incidente ( $I_0$ ), la radiación reflejada ( $I_R$ ) y la radiación transmitida ( $I_T$ ).

Las caracterizaciones ópticas de las muestras estudiadas en el desarrollo de esta Tesis se llevaron a cabo utilizando un espectrofotómetro UV-VIS *Ocean Optics HR4000*, que opera en el rango de 200 a 1100 nm. En general, se mide la reflectancia relativa de la muestra en comparación con una muestra estándar o de referencia. En este trabajo, se utilizó la reflectancia de la cara pulida de una oblea de Si-c como referencia. La reflectancia absoluta se puede calcular a partir de la relativa siempre y cuando se conozca la reflectancia teórica de la muestra de referencia, teniendo en cuenta la siguiente ecuación:

$$R(\lambda) = R_{Relativa}(\lambda) \cdot R_{Transf.}(\lambda), \quad (2.9)$$

$$R_{Transf.}(\lambda) = \frac{R_{Teo.}^{(Si)}(\lambda)}{R_{Relativa}^{(Si)}(\lambda)}, \quad (2.10)$$

donde  $R(\lambda)$  es la reflectancia absoluta de la muestra,  $R_{Transf.}(\lambda)$  es la función de transferencia del espectrómetro, que se calcula a partir de la reflectancia teórica del



**Figura 2.7:** Representación esquemática del arreglo experimental utilizado para las medidas de **a)** Reflectancia y **b)** Transmitancia.

Si-c ( $R_{Tco.}^{(Si)}(\lambda)$ ) y la medida realizada en la cara pulida del Si-c ( $R_{Relativa}^{(Si)}(\lambda)$ ).

Durante el desarrollo de este trabajo, se emplearon medidas de reflectancia para caracterizar los sustratos texturizados de Si-c, así como medidas de transmitancia para caracterizar las películas delgadas y celdas solares de perovskita. Para llevar a cabo dichas mediciones, se utilizaron los arreglos experimentales que se muestran en la Figura 2.7. En ambos casos, se empleó una fibra óptica para conducir la luz desde la lámpara hasta las muestras y para transportar la radiación reflejada o transmitida por estas hasta el detector.

### 2.3.2. Conductividad eléctrica y fotoconductividad

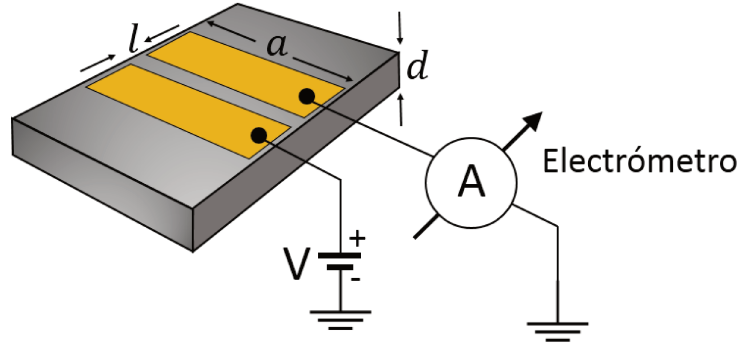
Al medir la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) en materiales semiconductores, se puede obtener información sobre la calidad eléctrica de la muestra. La conductividad eléctrica está directamente relacionada con la cantidad de portadores libres (electrones,  $n$ , o huecos,  $p$ ) y su capacidad para moverse (movilidad) en estados extendidos,  $\mu_n$  y  $\mu_p$ . Esta relación se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p) \quad (2.11)$$

Cuando los portadores de carga se encuentran bajo la acción de un campo eléctrico ( $\mathbf{E}$ ), circula una densidad de corriente ( $\mathbf{J}$ ) dada por

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \quad (2.12)$$

por lo tanto,  $\sigma$  y la corriente ( $I$ ), están relacionados a través de la geometría de los



**Figura 2.8:** Geometría de los contactos coplanares entre los cuales se aplica una diferencia de potencial  $V$  para la mediciones de fotoconductividad.

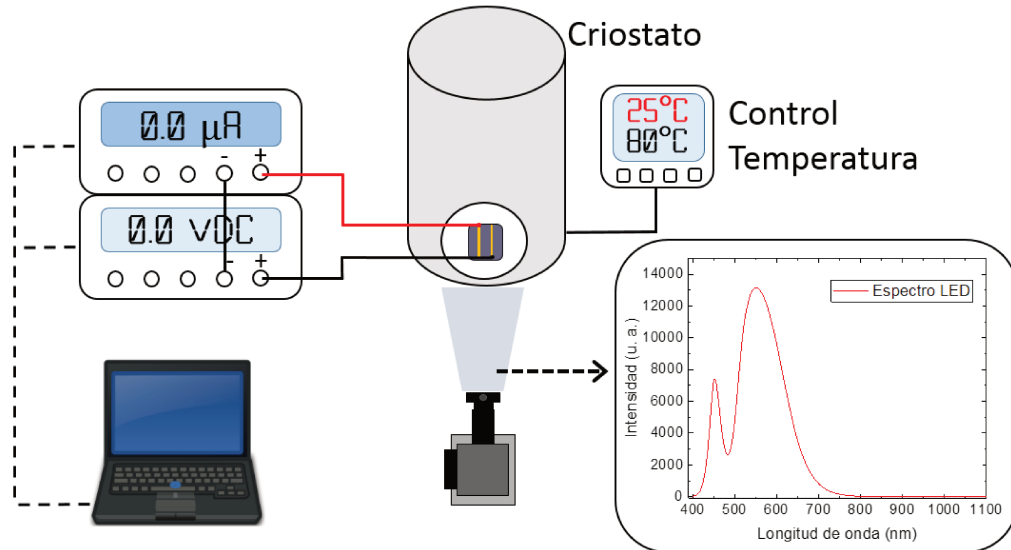
contactos eléctricos y el voltaje aplicado ( $V$ ) de la siguiente manera:

$$\sigma = I \frac{l}{a d V}, \quad (2.13)$$

donde se ha supuesto contactos eléctricos coplanares y óhmicos de ancho  $a$ , separados una distancia  $l$  y depositados sobre películas semiconductoras de espesor  $d$ , como se esquematiza en la Figura 2.8. La geometría de contactos coplanares fue la utilizada durante el desarrollo de este trabajo para las mediciones realizadas sobre capas individuales.

Por otra parte, la fotoconductividad es un fenómeno que ocurre cuando un material semiconductor se ilumina con luz y su conductividad eléctrica temporalmente aumenta. Este efecto se debe a que los fotones de la luz incidente pueden generar pares electrón-hueco en el material, lo que a su vez produce portadores de carga adicionales que contribuyen a la corriente eléctrica. La técnica se basa en la medición de la corriente que fluye a través de un material, la cual es resultado de una tensión constante aplicada y la fotocorriente generada por la absorción de la luz. Esta medición puede proporcionar información valiosa sobre la estructura, propiedades ópticas y comportamiento electrónico del material.

El sistema empleado para medir conductividad eléctrica y fotoconductividad se muestra en la Figura 2.9. Este sistema consta de un criostato que es evacuado a una presión de  $10^{-6}$  Torr mediante una bomba turbomolecular enfriada por agua, que se apoya con una bomba mecánica. Para tomar mediciones a una temperatura controlada, el criostato cuenta con un controlador de temperatura *Novus 1100*, un calefactor de cartucho que se utiliza como fuente de calor y un reservorio de aire líquido como fuente fría. Para llevar a cabo las mediciones de conductividad y fotoconductividad, se aplica una tensión constante mediante una fuente, mientras que los valores de corriente se registran con un electrómetro *Keithley 617*. Para las



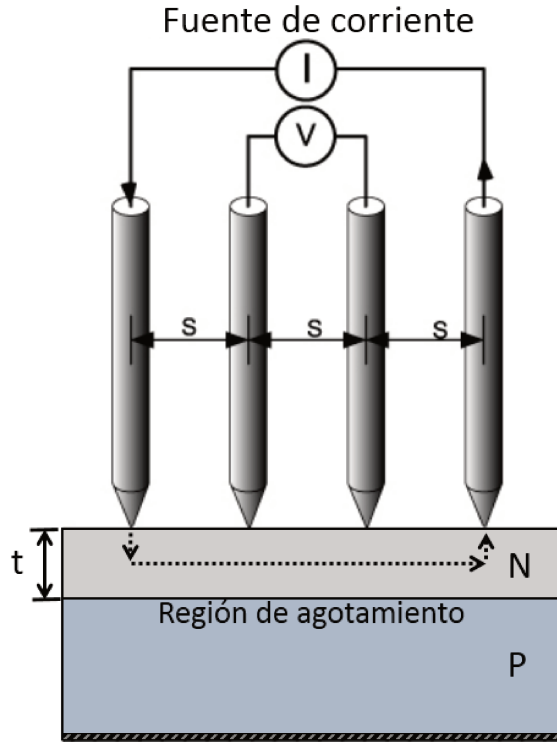
**Figura 2.9:** Representación esquemática del arreglo experimental utilizado para medir conductividad y fotoconductividad.

medidas de conductividad, la muestra permanece a oscuras. Para las mediciones de fotoconductividad, se utiliza una lámpara LED de luz blanca con 6 W de potencia, cuyo espectro se observa en la Figura 2.9. La lámpara se ubica fuera del criostato y la luz incide a través de una ventana de cuarzo transparente.

La técnica de fotoconductividad se aplica en una amplia variedad de materiales semiconductores, como silicio, germanio, arseniuro de galio, sulfuro de cadmio, perovskitas, entre otros. Es una técnica útil para estudiar la respuesta de estos materiales a la luz y para determinar su capacidad de generar portadores de carga y su movilidad en condiciones específicas de iluminación. En el caso de las perovskitas, como se mostrará en el Capítulo 4, la técnica de fotoconductividad se usará para estudiar la respuesta transitoria del material ante cambios en la intensidad de iluminación.

### 2.3.3. Medición de la resistencia superficial

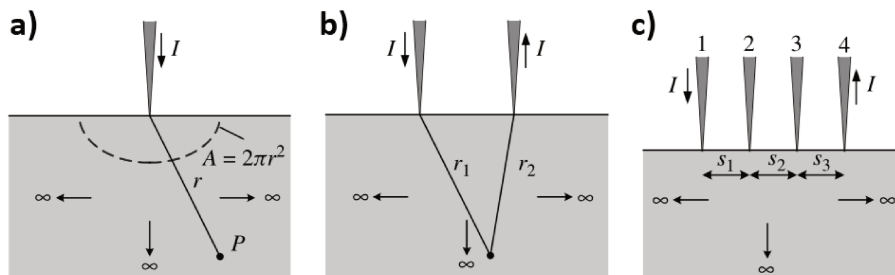
La resistencia superficial ( $R_{sheet}$ ) de la capa emisora superior puede ser medida experimentalmente mediante el “método de cuatro puntas colineales”, el cual se esquematiza en la Figura 2.10. En este método, se hace pasar corriente a través de dos sondas externas y se mide la tensión a través de las sondas internas. A partir de esta medición, se puede calcular la concentración de dopante en la capa  $n$  cuando se conoce el espesor de la misma, o es posible valorar cualitativamente la homogeneidad de la capa tipo  $n$ .



**Figura 2.10:** Representación esquemática del método de cuatro puntas colineales, utilizado para medir resistividad superficial.

El método de las cuatro puntas fue propuesto originalmente por Wenner<sup>[31]</sup> en 1916 para medir la resistividad de la tierra. Sin embargo, fue Valdes quien adaptó el método para medir obleas semiconductoras en 1954.<sup>[32]</sup> Para obtener las expresiones matemáticas que permiten el cálculo de la  $R_{sheet}$  a partir de medidas de voltaje, se considera la geometría mostrada en la Figura 2.11a. El campo eléctrico  $\mathbf{E}$  está relacionado con la densidad de corriente  $\mathbf{J}$ , la resistividad  $\rho$  y el voltaje  $V$  a través de la ecuación 2.14.<sup>[32,33]</sup>

$$\mathbf{E} = \mathbf{J}\rho = -\frac{dV}{dr}; \quad \text{con } \mathbf{J} = \frac{\mathbf{I}}{2\pi r^2} \quad (2.14)$$



**Figura 2.11:** Flujo de corriente en una muestra cuando se aplica la corriente usando **a)** una punta, **b)** dos puntas y **c)** cuatro puntas colineales.

El voltaje en el punto  $P$  a una distancia  $r$  de la punta es

$$\int_0^V dV = -\frac{I\rho}{2\pi} \int_{\infty}^r \frac{dr}{r^2} \Rightarrow V = \frac{I\rho}{2\pi r} \quad (2.15)$$

Para la configuración de la Figura **2.11b**, el voltaje es:

$$V = \frac{I\rho}{2\pi r_1} - \frac{I\rho}{2\pi r_2} = \frac{I\rho}{2\pi} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.16)$$

donde  $r_1$  y  $r_2$  son las distancias desde las puntas 1 y 2 respectivamente. El signo negativo indica que la corriente sale por la punta 2. En el caso de tener 4 puntas separadas por distancias  $s_1$ ,  $s_2$ ,  $s_3$  y  $s_4$  como en la Figura **2.11c**, el voltaje en la punta 2 es

$$V_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \left( \frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right) \quad (2.17)$$

mientras que en la punta 3 está dado por

$$V_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left( \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \quad (2.18)$$

El voltaje medido  $V = V_{23} = V_2 - V_3$  será

$$V = \frac{I\rho}{2\pi} \left( \frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} + \frac{1}{s_3} \right) \quad (2.19)$$

Con lo cual la resistividad  $\rho$  está dada por

$$\rho = \frac{2\pi}{\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} + \frac{1}{s_3}} \frac{V}{I} \quad (2.20)$$

expresado usualmente en unidades de  $\Omega \cdot cm$ , con  $V$  medido en voltios,  $I$  en Amperios y  $s$  en centímetros. En la mayoría de los casos  $s = s_1 = s_2 = s_3 = s_4$ , entonces la Eq. 2.20 se reduce a

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad (2.21)$$

Dado que las muestras no son semi-infinitas, ni lateral ni verticalmente, la ecuación 2.21 se corrige mediante un factor de corrección ( $F$ ) que tiene en cuenta los efectos de borde causados tanto diametralmente como por diferentes espesores. Para una muestra de forma arbitraria y con un espesor menor que el espacio entre puntas, la resistividad se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\rho = 2\pi s F \frac{V}{I} \quad (2.22)$$



Si las mediciones se hacen alejadas de los bordes y con muestras cuyo espesor,  $t \leq s/2$ , la ecuación anterior se puede escribir como<sup>[33]</sup>

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} t \frac{V}{I} \quad (2.23)$$

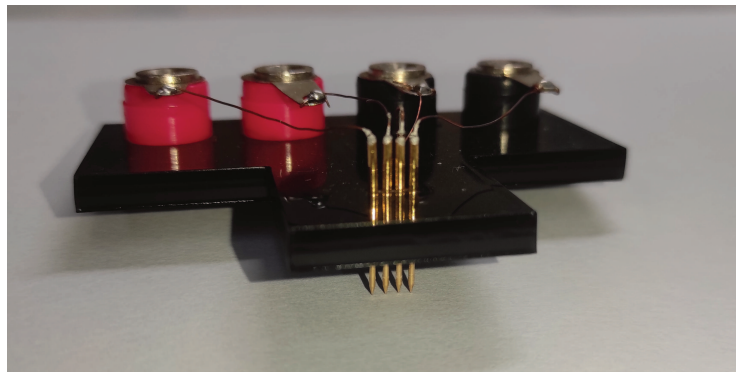
Las capas delgadas a menudo se caracterizan por su resistencia superficial,  $R_{sheet}$ , la cual es la resistividad promediada sobre el espesor de la muestra y tiene unidades de ohms por cuadro ( $\Omega/\square$ ). La resistencia superficial de muestras uniformemente dopadas se define mediante la expresión:

$$R_{sheet} = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} = 4,532 \frac{V}{I} \quad (2.24)$$

### Arreglo experimental.

Para realizar las mediciones de resistencia superficial, empleando el método de las 4 puntas colineales, se implementó un sistema que consta de una fuente de corriente *Keithley 6220*, un voltímetro *GW Instek GDM-8261* y un cabezal de sonda diseñado y fabricado durante el desarrollo de la Tesis.

El cabezal de sonda, que se muestra en la Figura 2.12, fue construido utilizando una placa de metacrilato, la cual se cortó y perforó empleando una cortadora láser. Las sondas terminan en una punta afilada y están montadas sobre resortes, lo que permite medir a través del óxido de silicio. Además, están recubiertas de oro para facilitar la conducción eléctrica. La distancia entre puntas es de  $1,5 \text{ mm}$  y se conectan a conectores *jack* banana mediante un alambre de cobre y pintura de plata.



**Figura 2.12:** *Cabezal de sonda para medir resistividad superficial utilizando el método de las 4 puntas colineales.*

### 2.3.4. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, *scanning electron microscopy*) es una técnica de imagen que utiliza un haz de electrones para escanear la superficie de una muestra y crear una imagen de alta resolución en tres dimensiones de su topografía y estructura. En un SEM, el haz de electrones se genera en un cañón de electrones y se enfoca en un punto muy pequeño sobre la superficie de la muestra. El haz de electrones interactúa con la muestra, generando una serie de señales, como electrones secundarios, retrodispersados, rayos X y catodoluminiscencia. Estas señales se recogen con detectores específicos y se procesan para crear una imagen en 2D o 3D de la muestra.

Durante el desarrollo de este trabajo se utilizó un SEM de escritorio *Phenom XL* fabricado por *Thermo Scientific*.

### 2.3.5. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva y altamente adaptable que proporciona una visión detallada de la composición química y la estructura cristalina de materiales sólidos. Los rayos X son una forma de radiación electromagnética con una gama de energías de fotones que oscila entre 100 eV y 100 KeV. Sin embargo, en la técnica de la difracción, se emplean rayos X de longitud de onda corta, típicamente en el rango de algunos angstroms hasta 0.1 angstrom (equivalente a 1 KeV a 120 KeV). Estas longitudes de onda específicas son comparables a las distancias interatómicas usuales en sólidos cristalinos, lo que permite que los rayos X sean dispersados por estos materiales.

Cuando se cumplen ciertas condiciones geométricas específicas, los rayos X que inciden en un material cristalino pueden ser reflejados por un conjunto particular de planos cristalinos de la red, interactuando de manera constructiva entre sí. Para que esto ocurra, se debe satisfacer la condición de Bragg:

$$m\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.25)$$

donde  $m$  es un entero positivo,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $d_{hkl}$  es la distancia entre planos paralelos de átomos de la familia  $(hkl)$ , y  $\theta$  es el ángulo entre el rayo incidente y la superficie de la muestra. Esto significa que la diferencia entre los caminos recorridos por los dos haces debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda. Si esta condición no se cumple, la onda incidente atraviesa la red, emergiendo del otro lado (descartando la posible absorción). En consecuencia, utilizando una  $\lambda$  fija, para

una familia de planos con un determinado  $d_{hkl}$  se producirá un pico de difracción solamente a un ángulo  $\theta$  específico. La difracción desde diferentes planos de átomos produce un patrón de difracción, que contiene información sobre la distribución de los átomos en el material. En particular, la posición de los máximos de ese patrón posee información sobre el tamaño y forma de la celda unidad, y la intensidad de esos máximos, sobre la naturaleza de los átomos y su arreglo.

Durante el desarrollo de este trabajo se utilizó un difractómetro de rayos X *Empyrean Panalytical* con ánodo de cobre operado a 45 KV.

### 2.3.6. Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia

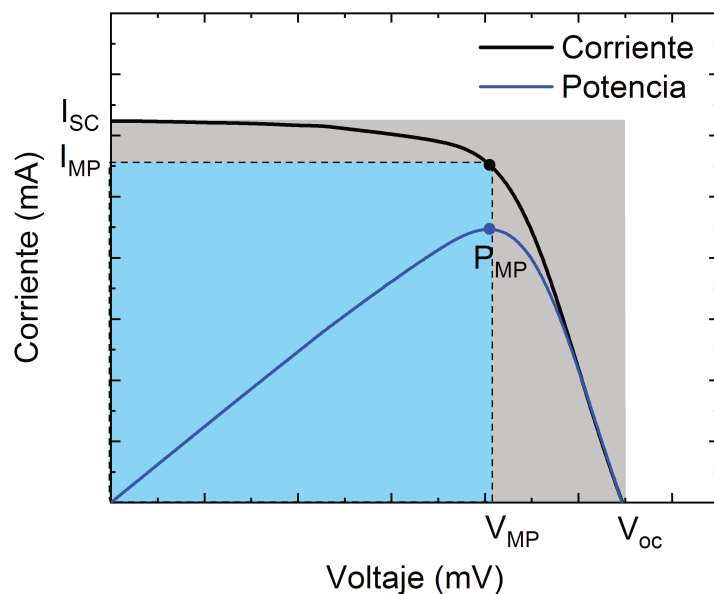
El rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY, *Photoluminescence Quantum Yield*) es una medida de la eficiencia con la que un material emite luz (fotones) cuando absorbe fotones de mayor energía. Típicamente se expresa como un porcentaje y representa la relación entre el número de fotones emitidos por un material ( $N_{em}$ ) y el número de fotones absorbidos ( $N_{abs}$ ). Matemáticamente, se puede definir como:

$$PLQY = \frac{N_{em}}{N_{abs}} \times 100 \% \quad (2.26)$$

En términos más simples, el PLQY nos dice qué tan eficiente es un material en la conversión de fotones absorbidos en fotones emitidos. Un PLQY alto indica que un material es eficiente en la emisión de luz cuando se excita, mientras que un PLQY bajo sugiere que una parte significativa de la energía absorbida se pierde a través de procesos no radiativos, por ejemplo, en forma de calor, en lugar de ser emitida como luz.

El PLQY es un parámetro importante en varios campos, incluyendo la optoelectrónica y la fotovoltaica, ya que ayuda a evaluar el rendimiento de materiales para aplicaciones como diodos emisores de luz (LEDs) y celdas solares.

Durante el desarrollo de este trabajo se utilizó un espectrómetro *AvaSpec-ULS2048CL-EVO* fabricado por *Avantes*.



**Figura 2.13:** Curva corriente-voltaje ( $I$ - $V$ ) para una celda solar. Se obtiene la máxima potencia cuando el dispositivo opera en el punto de potencia máxima ( $P_{MP}$ )

## 2.4. Caracterización de celdas solares

### 2.4.1. Curva Corriente-Voltaje

La curva corriente-voltaje ( $I$ - $V$ ) es una herramienta simple pero poderosa para la caracterización eléctrica de celdas solares. Como se observa en la Figura 2.13, esta curva proporciona los valores de la corriente de cortocircuito ( $I_{SC}$ ) y el voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ), que son importantes para la evaluación de la calidad de las celdas solares. Además, la curva  $I$ - $V$  también permite calcular la potencia entregada por el dispositivo (línea azul, Figura 2.13), que se calcula realizando el producto entre la corriente y la tensión, y que alcanza su valor máximo ( $P_{MP}$ ) en algún punto entre  $0V$  y el  $V_{OC}$ . A partir de la curva  $I$ - $V$ , también es posible calcular el factor de llenado ( $FF$ , *fill factor*), la eficiencia del dispositivo ( $\eta$ ) y se puede realizar una estimación de la resistencia en serie ( $R_S$ ) y la resistencia en paralelo ( $R_P$ ) del dispositivo.

La  $I_{SC}$  corresponde a la corriente que circula por la celda solar cuando se encuentra iluminada sin tensión aplicada ( $V = 0$ ). El  $V_{OC}$  es el valor de tensión medido en la celda solar cuando la corriente del dispositivo solar es cero (circuito abierto). El parámetro  $P_{MP}$ , es la máxima potencia producida por el dispositivo al ser iluminado, y es el producto entre la corriente de máxima potencia ( $I_{MP}$ ) y el voltaje de máxima potencia ( $V_{MP}$ ). Como se observa en la Figura 2.13 con la  $P_{MP}$  se puede formar el rectángulo de mayor área debajo de la curva  $I$ - $V$ . Esta área, representada en celeste

en la Figura 2.13, permite definir el  $FF$ , el cual es un parámetro importante en la caracterización de una celda solar, y brinda información de cuán rectangular es la curva I-V. El factor de llenado se define como:

$$FF = \frac{V_{MP} \cdot I_{MP}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (2.27)$$

El  $FF$  es un parámetro adimensional que se expresa comúnmente en por ciento o en valores entre 0 y 1, siendo 1 el valor para una celda ideal, lo cuál se daría cuando el  $V_{MP}$  tiende al valor del  $V_{OC}$  y el  $I_{MP}$  se acerca al valor del  $I_{SC}$ . Cuando se tienen varios dispositivos fotovoltaicos con igual  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$ , el  $FF$  permite determinar cuál dispositivo es de mejor calidad.

A pesar de la utilidad del  $FF$ , el parámetro de mayor importancia para comparar el rendimiento entre dispositivos fotovoltaicos es la eficiencia ( $\eta$ ), que se define como la razón entre la energía entregada por la celda solar y la energía de entrada proveniente del sol (Ecuación 2.28).

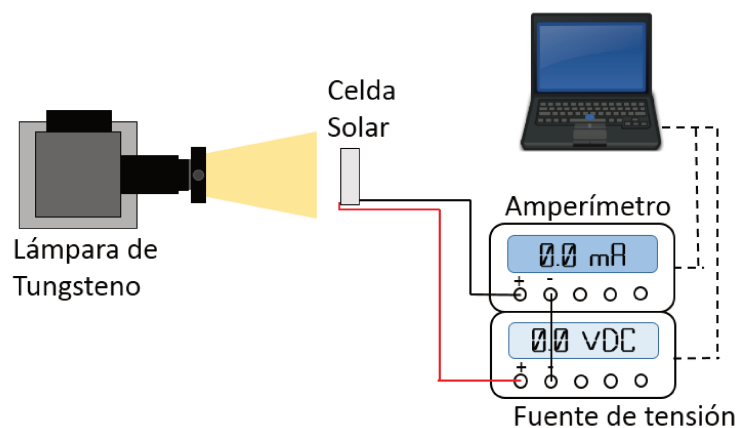
$$\eta = \frac{P_{MP}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{OC} \cdot I_{SC}}{G \cdot A}, \quad (2.28)$$

donde  $P_{in}$  es la potencia incidente de luz,  $G$  es la irradiancia y  $A$  es el área de la celda. La eficiencia de una celda solar depende del espectro e intensidad de la luz incidente, así como de la temperatura del dispositivo. Por estas razones, las condiciones bajo las cuales se realizan las mediciones de las curvas I-V deben ser cuidadosamente controladas para garantizar que los dispositivos fabricados sean comparables entre ellos. Las condiciones estándar para realizar las curvas I-V son una temperatura de 25°C, una densidad de potencia incidente de  $1 \text{ KW}/\text{m}^2 = 100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  y una composición espectral correspondiente al espectro solar AM 1.5G<sup>[34]</sup>.

## Arreglo experimental

En la Figura 2.14 se muestra la configuración experimental utilizada para realizar mediciones de curva I-V. El sistema está compuesto por una lámpara de tungsteno-halógeno de 50 W, una fuente de tensión variable y un amperímetro. Tanto la fuente de voltaje como el amperímetro son controlados a través de una computadora. Si bien la lámpara de tungsteno-halógeno no tiene un espectro de emisión igual al AM1.5, se utiliza un fotodiodo calibrado para enfocar la lámpara y obtener una irradiancia total de  $1000 \text{ W}/\text{m}^2$ , lo cual es suficiente para comparar entre dispositivos. Las mediciones de la curva I-V deben ser realizadas tanto a oscuras como bajo iluminación. Para las mediciones a oscuras, es necesario cubrir la celda

de manera que no incida luz sobre ella. En el segundo caso, al iluminar, se debe cuidar de no hacerlo de manera prolongada para evitar que el dispositivo a estudiar eleve su temperatura. En ambos casos se realiza un barrido en tensión midiendo la corriente que circula por el dispositivo para cada valor de voltaje aplicado. Una vez obtenidos los valores de Corriente/Tensión y conociendo el área de la celda solar ( $A$ ), es posible obtener la densidad de corriente ( $J = I/A$ ) y de esta manera obtener una curva J-V.

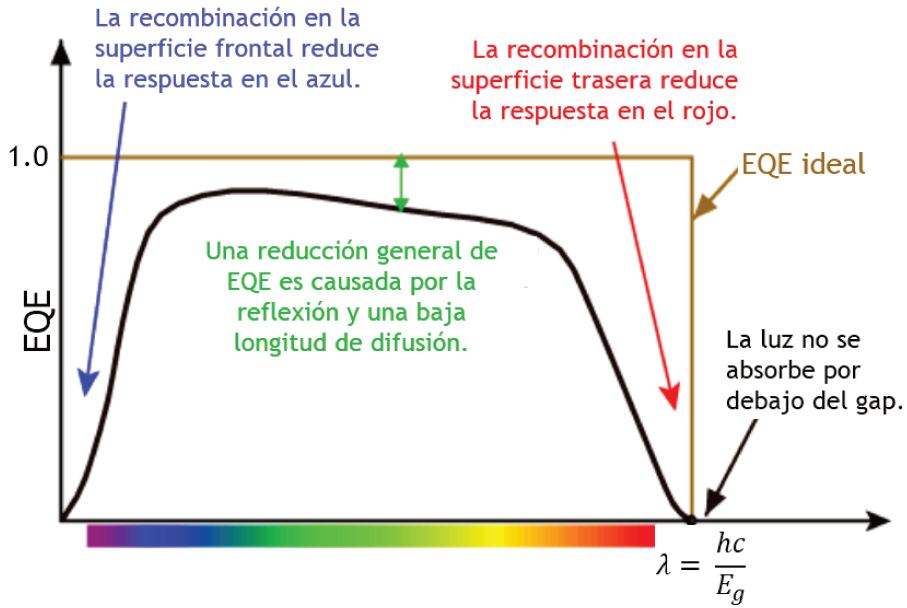


**Figura 2.14:** Representación esquemática del arreglo experimental utilizado para la medición de curvas I-V de una celda solar.

## 2.4.2. Eficiencia Cuántica Externa

La eficiencia cuántica externa (EQE, *external quantum efficiency*) se define como la razón entre el número de portadores colectados y el número de fotones de cada longitud de onda que inciden en una celda solar.<sup>[35]</sup> Las mediciones de EQE se expresan comúnmente como un número adimensional entre 0 y 1 o en porcentaje, y en función de  $\lambda$  o de la energía del fotón. En la Figura 2.15, la línea marrón representa el espectro de EQE para una celda solar ideal. Si bien la eficiencia cuántica para un dispositivo ideal tiene forma rectangular, en los dispositivos reales existen pérdidas debidas a los efectos de recombinación.

Los mecanismos de recombinación que afectan la probabilidad de recolección también tienen un efecto en la EQE. Por ejemplo, la pasivación de la superficie frontal afecta a los portadores cercanos a la superficie, y dado que la luz azul se absorbe muy cerca de la superficie, la alta recombinación en la superficie frontal afecta la parte “azul” del espectro de EQE. De manera similar, la luz verde se absorbe también en el *bulk*, mientras que la luz roja/infrarroja lo hace en forma más uniforme en todo el dispositivo, incluyendo la parte trasera de la celda, por lo que una baja longitud de difusión afectará la parte “verde” y “roja” del espectro



**Figura 2.15:** Eficiencia cuántica externa para una celda solar ideal y para una fabricada con silicio.

(Figura 2.15).

Para obtener la EQE de una celda solar, primero se debe medir la corriente de cortocircuito de un fotodiodo de referencia ( $I_{Ref}(\lambda)$ ), el cual debe estar calibrado y tener una EQE conocida ( $EQE_{Ref}(\lambda)$ ). Después se debe medir la corriente de corto circuito generada por cada longitud de onda en la celda solar ( $I_{Celda}(\lambda)$ ), para finalmente obtener la EQE de la celda usando la ecuación:

$$EQE_{Celda}(\lambda) = \frac{I_{Celda}(\lambda)}{I_{Ref}(\lambda)} \cdot EQE_{Ref}(\lambda) \quad (2.29)$$

Es importante notar que, dado que estamos dividiendo por la corriente del diodo de referencia, si la fuente de luz utilizada para iluminar la celda no cambia entre mediciones, entonces la EQE será independiente de la lámpara utilizada. Esto es importante dado que la densidad de corriente de cortocircuito se puede obtener como:

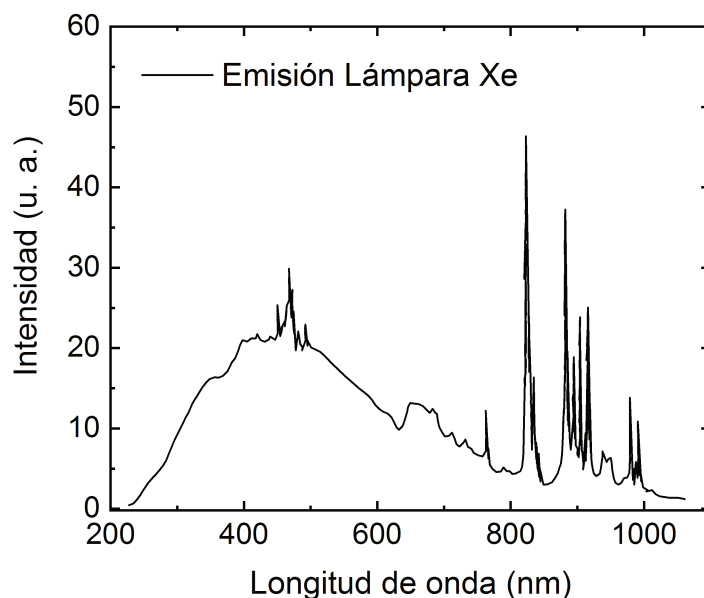
$$J_{SC} = q \int_0^{\infty} \Phi(\lambda) EQE(\lambda) d\lambda, \quad (2.30)$$

donde  $q$  es la carga del electrón y  $\Phi(\lambda)$  es el flujo de fotones para el espectro AM1.5.

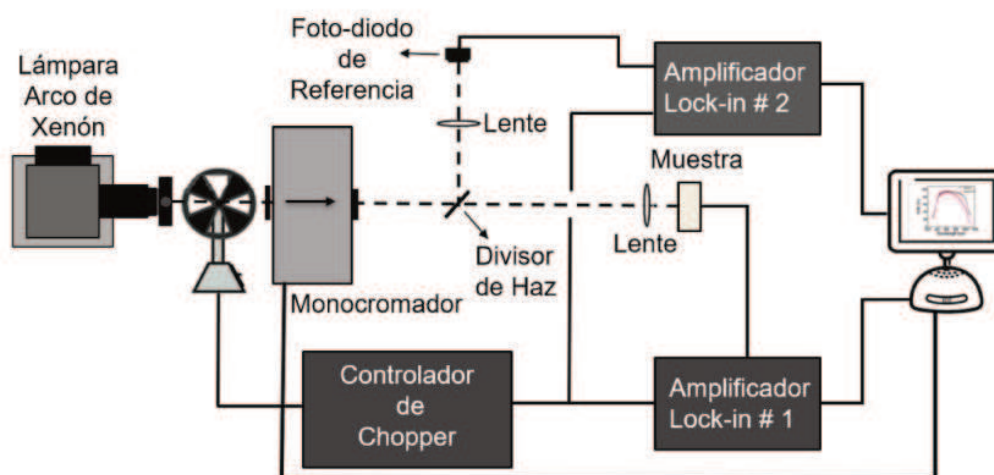
## Arreglo experimental

Para llevar a cabo las mediciones se utiliza un haz de luz blanca proveniente de una lámpara de arco de xenón, tal y como se observa en la Figura 2.16. Esta lámpara

presenta una distribución de energía espectral bastante continua y una buena señal en la zona del ultravioleta/azul del espectro. Sin embargo, incluso en una lámpara de alta presión existen algunas líneas de emisión muy fuertes en el infrarrojo cercano, aproximadamente en la región de 850 a 900  $nm$  por lo que dichas líneas son filtradas durante el procesamiento de los datos.



**Figura 2.16:** *Espectro de emisión de la lámpara de arco de xenón.*



**Figura 2.17:** *Representación esquemática del arreglo experimental utilizado para realizar mediciones de EQE.*

El montaje experimental (ver Figura 2.17) incluye un monocromador de doble paso controlado por computadora. El haz de luz ingresa al monocromador después de pasar por un *chopper* mecánico que se fija en una frecuencia de 117  $Hz$ . El monocromador utilizado descompone la luz mediante una red de difracción, generando submúltiplos debido a órdenes ópticos superiores, además de la longitud de onda



deseada. Para eliminar estos submúltiplos, se utiliza un filtro de corte. La adquisición de los datos se realiza en dos partes: primero, se realiza la medición sin filtro desde 400 hasta 700  $nm$ , y en segundo lugar se emplea el filtro de corte para medir desde 690  $nm$  hasta la longitud de onda deseada. Debido a que el filtro reduce la intensidad de la luz, se requiere un factor de empalme ( $f_e$ ) para tener en cuenta la pérdida de intensidad en la segunda parte de la medición. Para las mediciones realizadas en este trabajo, el factor de empalme se obtuvo utilizando la siguiente expresión:

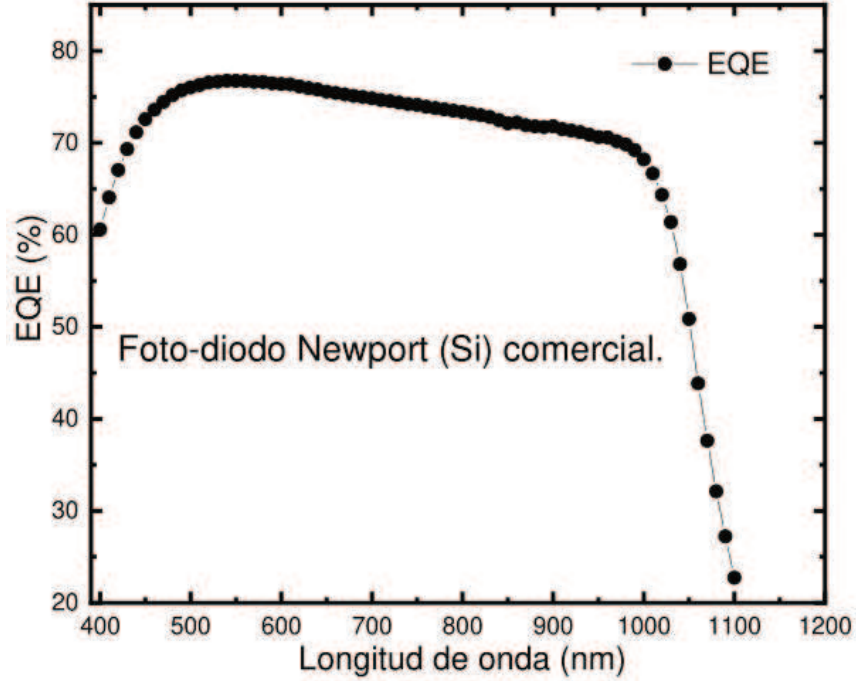
$$f_e = \frac{I^{Sf}(690\text{ nm})}{I^{Cf}(690\text{ nm})} \quad (2.31)$$

donde  $I^{Sf}(690\text{ nm})$  es la fotocorriente medida en 690  $nm$  sin filtro y  $I^{Cf}(690\text{ nm})$  es la fotocorriente medida en 690  $nm$  una vez colocado el filtro.  $f_e$  multiplica las fotocorrientes medidas para el rango medido con filtro tanto en la celda que se desea medir como en el fotodiodo calibrado de referencia. De esta manera se unifica el grupo de mediciones con y sin filtro en una curva sin saltos provocados por los cambios de intensidad de la luz.

Como se puede observar en la Figura 2.17, el haz de luz a la salida del monocromador se divide en dos empleando un divisor de haz. De esta manera, uno de los haces se enfoca en la muestra mediante una lente, mientras que el otro haz se hace incidir en un fotodiodo de control. Es importante destacar que este fotodiodo no debe confundirse con el fotodiodo calibrado de referencia utilizado para calibrar el sistema. La finalidad del fotodiodo de control es monitorear las posibles variaciones que puedan ocurrir en el flujo de fotones durante la medición.

Dado que la luz pierde intensidad al pasar por el monocromador, los valores de fotocorriente generados por la celda de estudio son del orden de los microamperios, lo que implica que la relación señal/ruido suele ser baja. Para contrarrestar este problema, se utilizan amplificadores Corriente/Tensión de bajo ruido que se encuentran conectados tanto al dispositivo de estudio como al fotodiodo de control. Finalmente, la señal amplificada se envía a amplificadores *lock-in*, que detectan la componente de la señal que coincide con la frecuencia del *chopper* y envían las señales digitalizadas a una computadora.

Para calibrar el sistema antes de realizar la medición, se ubica sobre el porta-muestras el fotodiodo calibrado de silicio marca Newport, cuyo EQE es conocido y se muestra en la Figura 2.18. El porta-muestras está constituido por una mesa x-y, que se utiliza para maximizar la señal medida. El barrido de las longitudes de onda se realiza de manera ascendente con pasos de 10  $nm$ , promediando 10 mediciones en cada paso para calcular su error estadístico. Este procedimiento se realiza de manera similar en la celda solar que se desea estudiar. De esta manera, se obtiene el registro



**Figura 2.18:** Eficiencia cuántica externa del fotodiodo calibrado, marca Newport, utilizado para calibrar el sistema.

de la fotocorriente del fotodiodo calibrado y del dispositivo a estudiar. Como factor de corrección se utiliza la fotocorriente medida en el fotodiodo de control durante la medición del fotodiodo calibrado y del dispositivo bajo estudio. Considerando los factores de corrección, la expresión **2.29** se puede reescribir como:

$$EQE_{Celda}(\lambda) = \frac{I_{Celda}(\lambda)}{I_{Ref}(\lambda)} \cdot \frac{I_{Control Ref}(\lambda)}{I_{Control Celda}(\lambda)} \cdot EQE_{Ref}(\lambda) \quad (2.32)$$

donde  $I_{Celda}$  e  $I_{Ref}$  son respectivamente las corrientes registradas en la celda solar estudiada y el fotodiodo calibrado; mientras que  $I_{Control Ref}$  e  $I_{Control Celda}$  son las corrientes registradas en el fotodiodo de control en la medición del fotodiodo de referencia y en la celda solar estudiada, respectivamente. Finalmente  $EQE_{Ref}$  corresponde al EQE del fotodiodo de referencia.

Es importante tener en cuenta que, para determinar correctamente la EQE, las áreas a través de las cuales incide la luz sobre el fotodiodo calibrado y sobre la celda solar a estudiar deben ser iguales. Para cumplir con este requerimiento se utiliza una misma máscara en ambos dispositivos, con lo que se garantiza que el área iluminada sea igual en ambos casos.

El arreglo experimental utilizado para medir EQE en el Instituto de Física del Litoral consta de dos amplificadores *Lock-in Stanford Research Systems*, modelos SR530 y SR510, un *chopper* HMS 220, dos amplificadores de corriente de bajo rui-

do, uno de ellos un *Stanford Research Systems* modelo SR570 y el otro un *FEMTO* modelo DLPC-200. Finalmente, se utilizó un monocromador *Thermo Vision Colorado*, modelo 82050.

## Bibliografía

- [1] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 57(10):1046–1048, 1990.
- [2] Michael J Sailor. *Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [3] Valery Yu Yerokhov and Ihor I Melnyk. Porous silicon in solar cell structures: a review of achievements and modern directions of further use. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 3(4):291–322, 1999.
- [4] TD Dzhafarov, SS Aslanov, SH Ragimov, MS Sadigov, and S Aydin Yuksel. Effect of nanoporous silicon coating on silicon solar cell performance. *Vacuum*, 86(12):1875–1879, 2012.
- [5] Tayyar Dzhafarov and Ayaz Bayramov. *Handbook of Porous Silicon: Porous silicon and solar cells*, volume 2. Springer International Publishing, 2018.
- [6] V Švrček, A Slaoui, and J-C Muller. Silicon nanocrystals as light converter for solar cells. *Thin Solid Films*, 451:384–388, 2004.
- [7] Weiyang Ou, Lei Zhao, Hongwei Diao, Jun Zhang, and Wenjing Wang. Optical and electrical properties of porous silicon layer formed on the textured surface by electrochemical etching. *Journal of Semiconductors*, 32(5):056002, 2011.
- [8] M Ben Rabha, M Salem, MA El Khakani, B Bessais, and M Gaidi. Monocrystalline silicon surface passivation by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/porous silicon combined treatment. *Materials Science and Engineering: B*, 178(9):695–697, 2013.
- [9] AH Al-Hamdani, M Qasim, KS Rida, and A Kadhim. Enhancement of solar cell performance based on porous silicon. *Journal of Nanoscience and Technology*, 2: 73–75, 2016.
- [10] Alwan M Alwan and Suaad M Ali. Gradient-porosity porous silicon (GPSi) as anti-reflection coating in solar cells applications. *Engineering and Technology Journal*, 33 (1), 2015.
- [11] Leandro Nicolas Acquaroli. *Propiedades ópticas de silicio poroso nanoestructurado*. Ph.D Thesis, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, 2011.
- [12] Luisa Guadalupe Cencha. *Estudio de llenado capilar en estructuras nano-porosas mediante técnicas interferométricas*. Ph.D Thesis, Universidad Nacional del Litoral, 2018.
- [13] Helmut Föll, M Christophersen, J Carstensen, and G Hasse. Formation and application of porous silicon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 39(4):93–141, 2002.

- [14] Cristian Felipe Ramírez Gutiérrez. *Design, fabrication, and characterization of one-dimensional photonic crystal based on porous silicon*. Ph.D Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, 2019.
- [15] Emily J Anglin, Lingyun Cheng, William R Freeman, and Michael J Sailor. Porous silicon in drug delivery devices and materials. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60(11):1266–1277, 2008.
- [16] V Lehmann and Ulrich Gösele. Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, 58(8):856–858, 1991.
- [17] Eileen Tannenbaum. Detailed analysis of thin phosphorus-diffused layers in p-type silicon. *Solid-State Electronics*, 2(2-3):123–132, 1961.
- [18] Hongzhao Li, Kyung Kim, Brett Hallam, Bram Hoex, Stuart Wenham, and Malcolm Abbott. POCl<sub>3</sub> diffusion for industrial Si solar cell emitter formation. *Frontiers in Energy*, 11(1):42–51, 2017.
- [19] GF Cerofolini, ML Polignano, F Nava, and G Ottaviani. On the mechanism responsible for phosphorus inactivation in heavily doped silicon. *Thin Solid Films*, 97(4):363–367, 1982.
- [20] S Solmi, A Parisini, R Angelucci, A Armigliato, D Nobili, and L Moro. Dopant and carrier concentration in Si in equilibrium with monoclinic SiP precipitates. *Physical Review B*, 53(12):7836, 1996.
- [21] Peter J Cousins and Jeffrey E Cotter. The influence of diffusion-induced dislocations on high efficiency silicon solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 53(3):457–464, 2006.
- [22] A Kimmerle, A Wolf, U Belledin, and D Biro. Modelling carrier recombination in highly phosphorus-doped industrial emitters. *Energy Procedia*, 8:275–281, 2011.
- [23] Hongzhao Li, Fa-Jun Ma, Ziv Hameiri, Stuart Wenham, and Malcolm Abbott. An advanced qualitative model regarding the role of oxygen during POCl<sub>3</sub> diffusion in silicon. *Physica Status Solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 11(9):1700046, 2017.
- [24] E Kooi. Formation and composition of surface layers and solubility limits of phosphorus during diffusion in silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 111(12):1383, 1964.
- [25] SM Sze and Kwok K Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- [26] Chih-Tang Sah, H Sello, and DA Tremere. Diffusion of phosphorus in silicon oxide film. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 11(3-4):288–298, 1959.
- [27] Hari Singh Nalwa. *Handbook of surfaces and interfaces of materials, five-volume set*. Elsevier, 2001.
- [28] Oscar Alonso Marín Ramírez. *Transporte electrónico en silicio poroso nanoestructurado*. Ph.D Thesis, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, 2013.

- [29] Ariel G. Benvenuto. *Desarrollo de celdas solares de silicio policristalino en láminas delgadas a partir de clorosilanos utilizando reactores de CVD: deposición y caracterización*. Ph.D Thesis, Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, Universidad Nacional de Rosario, 2014.
- [30] Allen M Barnett, James A Rand, Robert B Hall, JC Bisailon, EJ DelleDonne, BW Feyock, DH Ford, AE Ingram, MG Mauk, JP Yaskoff, et al. High current, thin silicon-on-ceramic solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 66(1-4):45–50, 2001.
- [31] Frank Wenner. *A method of measuring earth resistivity*. Number 258. US Government Printing Office, 1916.
- [32] Leopoldo B Valdes. Resistivity measurements on germanium for transistors. *Proceedings of the IRE*, 42(2):420–427, 1954.
- [33] Dieter K Schroder. *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons, 2015.
- [34] Antonio Luque and Steven Hegedus. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [35] Peter Würfel and Uli Würfel. *Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts*. John Wiley & Sons, 2016.

# Capítulo 3

## Celdas solares planas y texturadas de homojuntura de silicio

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos en celdas solares de homojuntura fabricadas utilizando obleas de silicio cristalino tipo  $p$  con diferentes resistividades. El proceso de fabricación de la capa tipo  $n$  se abordó inicialmente mediante la exploración de dos fuentes líquidas de fósforo para llevar a cabo la difusión térmica. Posteriormente, se muestran los resultados obtenidos al fabricar sustratos texturizados por ataque electroquímico de obleas de silicio cristalino para formar una capa superficial de silicio macroporoso. Finalmente, se evaluaron dos métodos de difusión térmica, tanto en sustratos planos como texturizados. A lo largo del capítulo, se detallan los resultados obtenidos al variar algunos parámetros en el proceso de fabricación de las celdas solares, así como los aspectos experimentales que condujeron a obtener celdas de silicio funcionales.

### 3.1. Introducción

El reconocimiento de las celdas solares como una solución prometedora en la generación de energía sostenible y renovable ha impulsado el desarrollo de diversas tecnologías para la fabricación de estos dispositivos fotovoltaicos, como las celdas de multijuntura,<sup>[1-3]</sup> las celdas basadas en perovskitas,<sup>[4-6]</sup> las celdas solares orgánicas,<sup>[7-9]</sup> las celdas basadas en puntos cuánticos,<sup>[10-12]</sup> entre otros. A pesar del surgimiento de estas nuevas tecnologías, las celdas solares fabricadas a partir de silicio continúan dominando el 90 % del mercado.<sup>[13]</sup> Esto se debe a que el silicio es uno de los materiales más abundantes en la Tierra y está disponible a un costo más bajo que otros materiales. El silicio ofrece diferentes ventajas, como una larga vida

útil, una buena estabilidad frente a los agentes atmosféricos, una alta eficiencia de conversión, facilidad de fabricación y rentabilidad.

Por su parte, el silicio poroso (SP) ha sido incorporado en algunos diseños de celdas fotovoltaicas debido a su versatilidad y facilidad de fabricación.<sup>[14,15]</sup> Como se mencionó anteriormente en la Sección **2.1** se requiere una cuidadosa selección de parámetros para su fabricación mediante ataque electroquímico, que incluye el tipo de oblea, la orientación cristalina, la resistividad, la solución electrolítica y la densidad de corriente aplicada durante la reacción. Estos parámetros utilizados en el proceso de fabricación tienen un impacto significativo en la forma, las características ópticas y las propiedades eléctricas del silicio poroso.<sup>[16,17]</sup>

Para lograr celdas solares de alta eficiencia, es fundamental reducir las pérdidas de luz debido a la reflexión en su superficie. Por lo general, se aborda este problema fabricando una capa antirreflectante (ARC, *Antireflection Coating*). Sin embargo, las ARC convencionales presentan ciertos problemas, como funcionar eficazmente sólo en una estrecha región del espectro electromagnético y bajo un rango limitado de ángulos de incidencia de la luz. Además, la fabricación de recubrimientos antirreflectantes estándar tiende a ser costosa en comparación con las técnicas electroquímicas, por lo tanto, una alternativa para minimizar la reflexión en la superficie de las celdas solares de Si-c es la formación de SP en su superficie.<sup>[15,18,19]</sup>

En este capítulo, se exponen los resultados derivados del proceso de fabricación de celdas solares de homojuntura de silicio cristalino. Se utilizaron obleas tipo *p*, dopadas con boro, orientación cristalina (1 0 0) y con tres resistividades diferentes. Inicialmente, se estudia la formación de la capa tipo *n*, explorando dos fuentes líquidas de fósforo comúnmente usadas en la industria:  $\text{PCl}_3$  y  $\text{POCl}_3$ . Luego, se presenta la caracterización de los sustratos texturizados mediante la inclusión de silicio macroporoso en su superficie. Finalmente, se presentan los resultados obtenidos al probar dos métodos de difusión térmica tanto en sustratos planos como texturizados.

## **3.2. Fabricación de celdas solares planas de homojuntura**

### **3.2.1. Selección de la fuente de dopaje**

Durante el desarrollo de esta Tesis, se llevaron a cabo pruebas con dos fuentes líquidas distintas de fósforo para realizar la difusión térmica y formar la capa tipo

$n$  de la junta  $p$ - $n$ . Los productos utilizados fueron  $\text{PCl}_3$  y  $\text{POCl}_3$ , los cuales ofrecen uniformidad y rendimiento durante la deposición.<sup>[20,21]</sup> Se aplicó el proceso de difusión térmica de fósforo descrito con mayor detalle en la Sección 2.2 para formar las homojuntas de Si-c. Estas homojuntas se fabricaron utilizando 3 sustratos diferentes de silicio cristalino tipo  $p$ , pulidos a espejo en una de sus caras y dopados con boro. La información suministrada por el fabricante se resume en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1:** Información de las obleas de silicio cristalino usadas para fabricar las celdas solares de homojuntura.

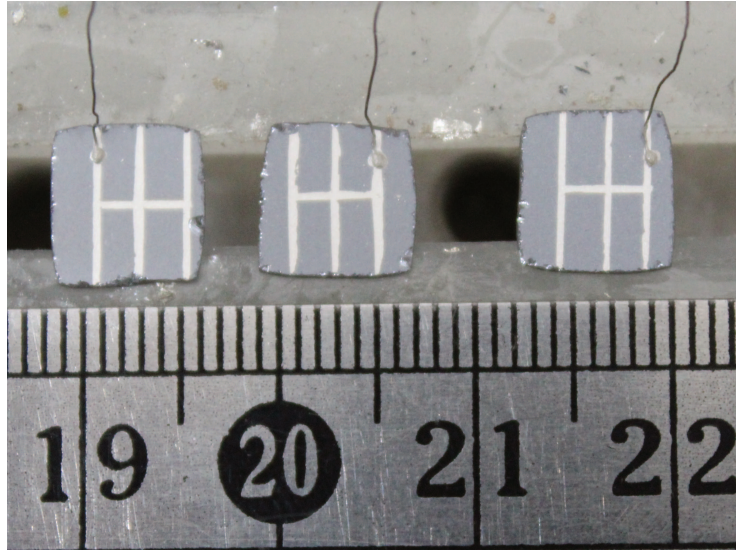
Resistividad $\Omega \text{ cm}$	Espesor $\mu \text{ cm}$	Orientación
0,5-1,0	500	[100]
10-20	500	[100]
30-50	300	[100]

En esta primera parte de las pruebas, se empleó el proceso de difusión de un solo paso (sin *drive-in*). Para ello, las obleas de Si-c se cortaron en rectángulos de  $25 \times 9 \text{ mm}^2$  y las difusiones se llevaron a cabo colocando un sustrato a la vez dentro del tubo de cuarzo, con la cara pulida orientada hacia arriba. Los parámetros iniciales para el experimento se seleccionaron basándose en la experiencia previa de nuestro grupo en la fabricación de homojuntas,<sup>[22]</sup> variando únicamente la temperatura de difusión entre 750 y 900°C. Los demás parámetros utilizados fueron los siguientes:

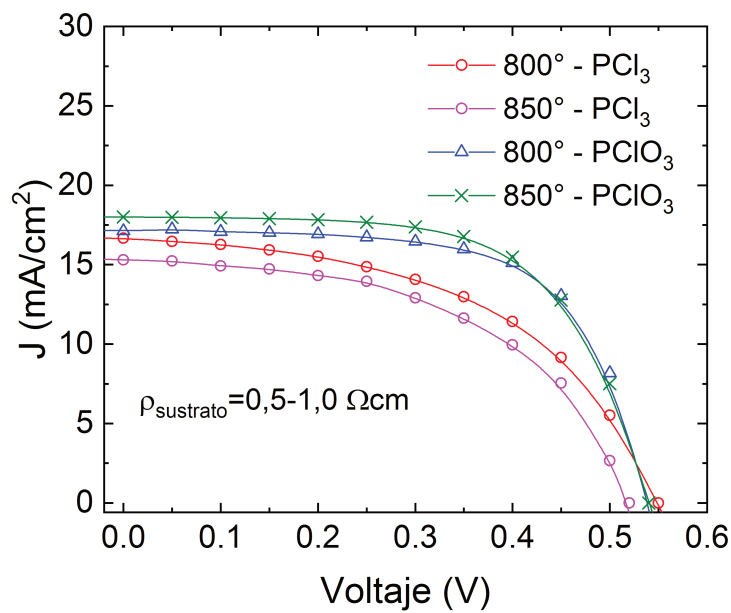
- Relación  $\text{POCl}_3\text{-N}_2\text{:O}_2$  40/60
- Rampa de calentamiento:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$
- Temperatura del producto usado como fuente de dopaje:  $4^\circ\text{C}$
- Tiempo de difusión: 40 minutos

Al finalizar el proceso de difusión térmica, se procedió a realizar dos cortes en cada sustrato para obtener tres muestras casi cuadradas de aproximadamente  $8 \times 9 \text{ mm}^2$ . Estas muestras se sometieron a un lijado de los bordes y de la cara no pulida para eliminar la capa tipo  $n$  que se formó en estas superficies y evitar que exista un corto circuito en el dispositivo. Posteriormente, se llevó a cabo una limpieza adicional de las muestras utilizando acetona y HF. Para finalizar los dispositivos, se evaporaron los contactos eléctricos siguiendo el procedimiento detallado en la Sección 2.2.1. En este punto se debe mencionar que todo el procedimiento fue realizado sin contar con una sala limpia, lo que podría llegar a afectar el desempeño de los dispositivos. Una fotografía de las celdas finalizadas se puede observar en la Figura 3.1.





**Figura 3.1:** Fotografía de las celdas solares de homojuntura de silicio cristalino fabricadas para el desarrollo de este trabajo. En la fotografía se observan tres celdas y la escala de referencia que permite calcular el área activa.



**Figura 3.2:** Curvas  $J$ - $V$  para celdas de homojuntura de silicio cristalino fabricadas por difusión térmica de fósforo sobre obleas tipo  $p$  con resistividad  $0,5 - 1,0 \Omega \text{ cm}$ . Comparación cuando se usa  $\text{PCl}_3$  ó  $\text{POCl}_3$  como fuente de dopaje para dos temperaturas de difusión.

Para caracterizar las celdas solares, en primer lugar, se determinó su área activa, es decir, el área que no está cubierta por el contacto frontal. Para este propósito, se empleó el software *ImageJ*, un programa de procesamiento digital de imágenes, y se utilizaron fotografías de los dispositivos como la que se muestra en la Figura 3.1, que incluyen una escala dimensional de referencia. Utilizando el área activa obtenida y realizando mediciones de las curva corriente-voltaje, se generaron las

curvas J-V. En la Figura 3.2 se muestran las curvas J-V correspondientes a las mejores celdas fabricadas utilizando  $\text{PCl}_3$  ó  $\text{POCl}_3$  en sustratos con una resistividad nominal de  $0,5 - 1,0 \Omega \text{ cm}$ . Las mediciones se llevaron a cabo utilizando una lámpara tungsteno-halógeno como fuente de iluminación, siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 2.4. En la Figura 3.2, se puede observar que las celdas fabricadas con  $\text{POCl}_3$  presentan una mejora en la  $J_{SC}$  en comparación con aquellas fabricadas con  $\text{PCl}_3$ , mientras que el  $V_{OC}$  es comparable usando ambas fuentes de dopaje.

A partir de las curvas J-V de los dispositivos, se obtuvieron parámetros como la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{SC}$ ), el voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ), el factor de llenado ( $FF$ ) y la eficiencia ( $\eta$ ). En la Tabla 3.2 se muestran los diferentes parámetros obtenidos para las celdas que mostraron mejor eficiencia para cada una de las temperaturas de difusión y para las diferentes resistividades de los sustratos empleados. Puede observarse en la tabla que las mejores eficiencias se obtienen para la oblea de Si-c con menor resistividad nominal ( $0,5 - 1,0 \Omega \text{ cm}$ ), lo cual puede atribuirse a la mejor conductividad eléctrica existente en este sustrato. Por otro lado, también puede observarse que en general se obtienen dispositivos con mejor  $J_{SC}$ ,  $\eta$  y  $FF$  cuando se usa el  $\text{POCl}_3$  en lugar del  $\text{PCl}_3$ .

La elección entre  $\text{POCl}_3$  y  $\text{PCl}_3$  depende de las necesidades específicas del proceso de fabricación y las características deseadas para la juntura  $p-n$ . El  $\text{POCl}_3$  suele usarse cuando se necesita un perfil de dopaje más uniforme y controlado. Además, este producto es conocido por ofrecer altos niveles de dopaje y puede ser adecuado para aplicaciones que requieren una alta eficiencia en la captación de luz, como celdas solares<sup>[23-25]</sup>. Por otra parte, el  $\text{PCl}_3$  proporciona una velocidad de difusión más alta que  $\text{POCl}_3$ , lo que puede ser ventajoso cuando se busca una mayor velocidad de proceso. Sin embargo, debido a la alta velocidad de difusión, el perfil de dopaje puede ser menos uniforme en comparación con el uso de  $\text{POCl}_3$ .<sup>[21]</sup> Por estas razones, los dispositivos fabricados a partir de este punto se realizarán utilizando  $\text{POCl}_3$  como fuente líquida de fósforo.

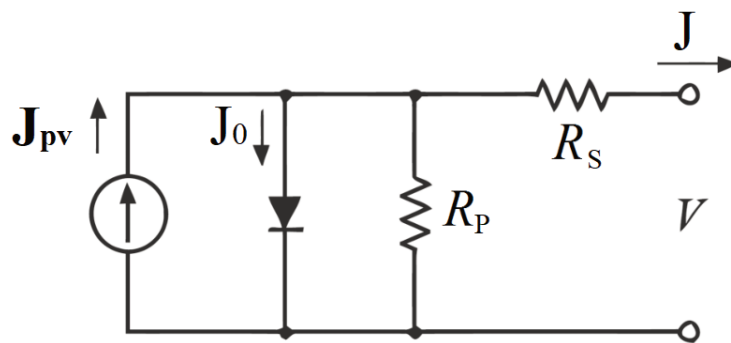
### 3.2.2. Resistencia en serie y en paralelo

Los efectos resistivos en las celdas solares reducen la eficiencia del dispositivo fotovoltaico al disipar energía en las resistencias. Las resistencias parásitas más comunes son la resistencia en serie ( $R_S$ ) y la resistencia en paralelo ( $R_P$ ). La resistencia serie se debe a la calidad de los contactos metálicos, la resistencia de ambas uniones metal-semiconductor y a la resistencia del propio material semiconductor. Por su parte, la resistencia en paralelo tiene su origen en imperfecciones en la calidad de

**Tabla 3.2:** *Parámetros característicos de las celdas solares con mejor eficiencia fabricadas sobre sustratos de diferentes resistividades y usando como fuente de dopante  $PCl_3$  y  $POCl_3$ .*

$\rho$ [ $\Omega cm$ ]	$T$ [ $^{\circ}C$ ]	$J_{SC}$ [ $mA/cm^2$ ]		$V_{OC}$ [ $mV$ ]		$\eta$ [%]		$FF$	
		$PCl_3$	$POCl_3$	$PCl_3$	$POCl_3$	$PCl_3$	$POCl_3$	$PCl_3$	$POCl_3$
0,5-1,0	750	15,0	16,2	520	515	4,4	4,9	0,50	0,53
	800	16,7	17,1	550	535	5,0	6,0	0,50	0,65
	850	15,9	18,0	520	540	4,7	6,2	0,52	0,63
	900	15,3	16,9	518	520	4,4	5,4	0,55	0,56
10-20	750	13,1	15,2	482	489	4,1	5,1	0,46	0,53
	800	13,8	15,9	492	495	4,4	5,4	0,48	0,56
	850	14,9	17,2	518	525	4,7	5,8	0,52	0,60
	900	14,2	16,4	493	500	4,5	5,5	0,50	0,57
30-50	750	12,5	14,5	469	478	3,9	4,8	0,45	0,54
	800	13,1	15,3	475	484	4,1	5,1	0,47	0,56
	850	14,7	17,1	513	523	4,6	5,7	0,52	0,61
	900	14,0	16,3	498	508	4,3	5,4	0,50	0,56

la juntura  $p-n$  y es causa de fugas de corriente. Tanto  $R_S$  como  $R_P$  son resistencias específicas y se expresan en unidades de  $\Omega cm^2$ . El principal impacto de la resistencia en serie es reducir el  $FF$ , aunque valores excesivamente altos también pueden reducir la  $J_{SC}$ . Por otro lado, una baja resistencia en paralelo causa pérdidas de potencia en las celdas solares al proporcionar una ruta alternativa para la corriente generada por la luz. Esta desviación reduce la cantidad de corriente que fluye a través de la unión del dispositivo y genera caídas en la tensión.



**Figura 3.3:** *Circuito equivalente de una celda solar con un diodo no ideal y las resistencias en serie y paralelo.*

Para estimar los valores de  $R_S$  y  $R_P$ , utilizaremos el modelo de un diodo<sup>[26,27]</sup> donde se considera que las celdas solares se comportan como una fuente de corriente conectada en paralelo con un diodo no ideal. El circuito equivalente de este modelo se muestra en la Figura 3.3, y la densidad de corriente  $J$  en el circuito viene dada

por la expresión:

$$J(V) = J_{pv} - J_0 \left[ \exp \left( \frac{V + JR_S}{aV_T} \right) - 1 \right] - \frac{V + JR_S}{R_P} \quad (3.1)$$

donde  $J_{pv}$  es la densidad de foto-corriente generada por la fuente de corriente constante,  $J_0$  es la densidad de corriente de saturación inversa correspondiente a la unión del diodo,  $R_S$  es la resistencia en serie,  $R_P$  es la resistencia en paralelo y  $a$  es el factor de idealidad que toma en cuenta la desviación del diodo respecto a un diodo ideal de la teoría de Shockley. Por su parte,  $V_T$  no es un parámetro desconocido, se le conoce como la tensión térmica del diodo, y depende de la carga del electrón ( $q$ ), la constante de Boltzmann ( $k_B$ ), el número de celdas en serie ( $n$ ), y la temperatura ( $T$ ):

$$V_T = n \frac{k_B T}{q} \quad (3.2)$$

### 3.2.3. Cálculo de parámetros utilizando el modelo de un diodo

Además de las resistencias, el modelo de un diodo también nos suministra tres parámetros más a ajustar:  $J_{pv}$ ,  $J_0$  y  $a$ . Si se aplican las condiciones de contorno a la ecuación **3.1** es posible obtener las siguientes ecuaciones:<sup>[28,29]</sup>

- Ecuación de corto circuito:

$$J_{SC} = J_{pv} - J_0 \left[ \exp \left( \frac{J_{SC} R_S}{aV_T} \right) - 1 \right] - \frac{J_{SC} R_S}{R_P} \quad (3.3)$$

- Ecuación de circuito abierto:

$$0 = J_{pv} - J_0 \left[ \exp \left( \frac{V_{OC}}{aV_T} \right) - 1 \right] - \frac{V_{OC}}{R_P} \quad (3.4)$$

- Ecuación de punto de potencia máxima:

$$J_{MP} = J_{pv} - J_0 \left[ \exp \left( \frac{V_{MP} + J_{MP} R_S}{aV_T} \right) - 1 \right] - \frac{V_{MP} + J_{MP} R_S}{R_P} \quad (3.5)$$

- Ecuación del circuito con derivada cero para la potencia en el punto de máxima potencia

$$-\frac{J_{MP}}{V_{MP}} = -\frac{J_0}{aV_T} \left( 1 - \frac{J_{MP}}{V_{MP}} R_S \right) \left[ \exp \left( \frac{V_{MP} + J_{MP} R_S}{aV_T} \right) \right] - \frac{1}{R_P} \left( 1 - \frac{J_{MP}}{V_{MP}} R_S \right) \quad (3.6)$$

Teniendo en cuenta el orden de magnitud de los diferentes términos en las ecuaciones anteriores, estas se pueden simplificar en las siguientes expresiones:<sup>[28,29]</sup>

- Ecuación para  $R_S$ :

$$\frac{aV_T V_{MP} (2J_{MP} - J_{SC})}{(V_{MP} J_{SC} + V_{OC} (J_{MP} - J_{SC})) (V_{MP} - J_{MP} R_S) - aV_T (V_{MP} J_{SC} - V_{OC} J_{MP})} = \exp\left(\frac{V_{MP} + J_{MP} R_S - V_{OC}}{aV_T}\right) \quad (3.7)$$

- Ecuación para  $R_P$ :

$$R_P = \frac{(V_{MP} - J_{MP} R_S) (V_{MP} - R_S (J_{SC} - J_{MP}) - aV_T)}{(V_{MP} - J_{MP} R_S) (J_{SC} - J_{MP}) - aV_T J_{MP}} \quad (3.8)$$

- Ecuación para  $J_0$ :

$$J_0 = \frac{(R_P + R_S) J_{SC} - V_{OC}}{R_P \exp\left(\frac{V_{OC}}{aV_T}\right)} \quad (3.9)$$

- Ecuación para  $J_{pv}$ :

$$J_{pv} = \frac{R_P + R_S}{R_P} J_{SC} \quad (3.10)$$

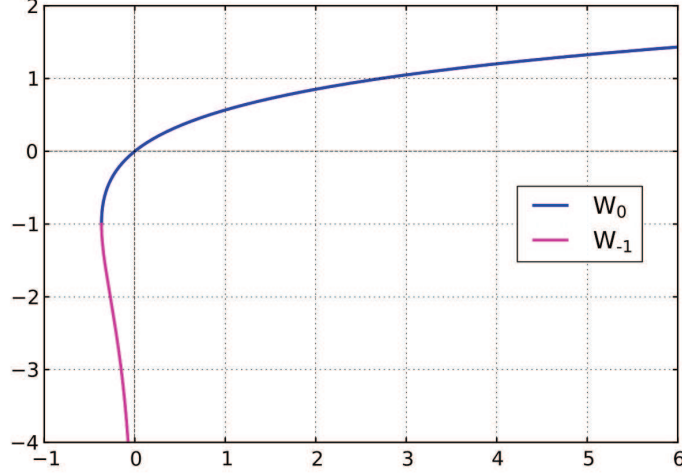
Dado que estas condiciones no son suficientes para determinar los cinco parámetros del circuito equivalente, en ausencia de información adicional, algunos autores proponen estimar el parámetro  $a$  con el fin de reducir el número de parámetros a cuatro.<sup>[30]</sup> Este parámetro es el preferido para ser estimado, ya que su valor se encuentra en un rango limitado, generalmente entre 1 y 2. No obstante, es posible transformar la Ecuación **3.1** en una ecuación explícita utilizando la función Lambert W.<sup>[31,32]</sup> La función Lambert W,  $W(z)$ , se define como:

$$z = W(z)e^{W(z)} \quad (3.11)$$

donde  $z$  es cualquier número complejo. Esta función no es inyectiva y en la variable real  $x$  la relación  $W$  está definida solo para  $x \geq -1/e$  y tiene dos valores en el intervalo  $[-1/e, 0]$ . En la Figura **3.4** se muestran las dos ramas de la función que se expresan como  $W_0(x)$  para  $W(x) \geq -1$  y  $W_{-1}(x)$  para  $W(x) \leq -1$ .

La estrategia general para aplicar la función Lambert W en la resolución de ecuaciones exponenciales es utilizar la siguiente equivalencia:

$$X = Ye^Y \iff Y = W(X) \quad (3.12)$$



**Figura 3.4:** El gráfico de  $y = W(x)$  para valores reales de  $x < 6$  e  $y > -4$ . La rama superior (azul) con  $y \geq -1$  es el gráfico de la función  $W_0$  (rama principal), la rama inferior (magenta) con  $y \leq -1$  es el gráfico de la función  $W_{-1}$ . El valor mínimo de  $x$  se encuentra en  $[-1/e, -1]$ .

Al reordenar la Ecuación **3.1**, de tal manera que se aislen los términos en los que aparece la densidad de corriente, se puede escribir como:

$$J = A - B e^{(CJ)} \quad (3.13)$$

donde se utilizó la notación:

$$A = \frac{R_P(J_{pv} + J_0) - V}{R_S + R_P};$$

$$B = \frac{R_P J_0}{R_S + R_P} \exp\left(\frac{V}{a V_T}\right);$$

$$C = \frac{R_S}{a V_T}$$

Multiplicando la Ecuación **3.13** por el producto  $P = C \exp(AC)$  obtenemos:

$$BC \exp(AC) = (AC - JC) \exp(AC - JC) \quad (3.14)$$

teniendo en cuenta la relación **3.12**, la expresión anterior toma la forma:

$$AC - JC = W[BC \exp(AC)] \quad (3.15)$$

que se puede reescribir como:

$$J(V) = A - \frac{1}{C} W[BC \exp(AC)] \quad (3.16)$$

Para obtener los diversos parámetros a partir de las curvas J-V, se escribió un programa en *Matlab* que resuelve la Ecuación **3.16** mediante el uso del paquete `lsqcurvefit`. Este paquete aborda problemas de ajuste de curvas no lineales utilizando el método de mínimos cuadrados. El código de este programa se encuentra en el Apéndice al final de este capítulo. Con el fin de agilizar el cálculo para el ajuste de las curvas J-V de los dispositivos fabricados en nuestro laboratorio, se le dieron valores de entrada a la función `lsqcurvefit`. Sin embargo, se observó que el cálculo era susceptible a las variaciones en el factor de idealidad del diodo. Por lo tanto, el programa itera el valor inicial de  $a$  entre 1.1 y 2.5, con tamaños de paso que pueden ser seleccionados por el usuario.

Para estimar los valores de entrada de las resistencias  $R_S$  y  $R_P$  se utilizó el hecho de que si derivamos  $J$  en la ecuación **3.1** con respecto a  $V$ , obtenemos:

$$\frac{\partial J}{\partial V} = \frac{1 + R_P J_0 e^{[(V - J R_S)q / (ak_B T)]} q / (ak_B T)}{R_P + R_S + R_P R_S J_0 e^{[(V - J R_S)q / (ak_B T)]} q / (ak_B T)} \quad (3.17)$$

en esta expresión, si la exponencial en el numerador y denominador toma un valor pequeño, lo que sucede cuando  $V$  toma valores negativos, entonces  $\partial J / \partial V \rightarrow 1 / (R_P + R_S)$ , es decir que la pendiente de la curva J-V para  $V$  negativos tiende a este valor. Por otro lado, si  $V$  es positivo y relativamente grande, los términos que contienen las exponenciales en la expresión **3.17** adquieren más peso que los demás, con lo cual  $\partial J / \partial V \rightarrow 1 / R_S$ , es decir que a este valor tiende la pendiente para  $V$  positivos y suficientemente grandes. Siguiendo este razonamiento es posible estimar de manera aproximada  $R_S$  y  $R_P$  y obtener parámetros de entrada para el algoritmo. Finalmente, para estimar los valores de entrada de  $J_0$  y  $J_{pv}$  se utilizaron las Ecuaciones **3.9** y **3.10**, respectivamente.

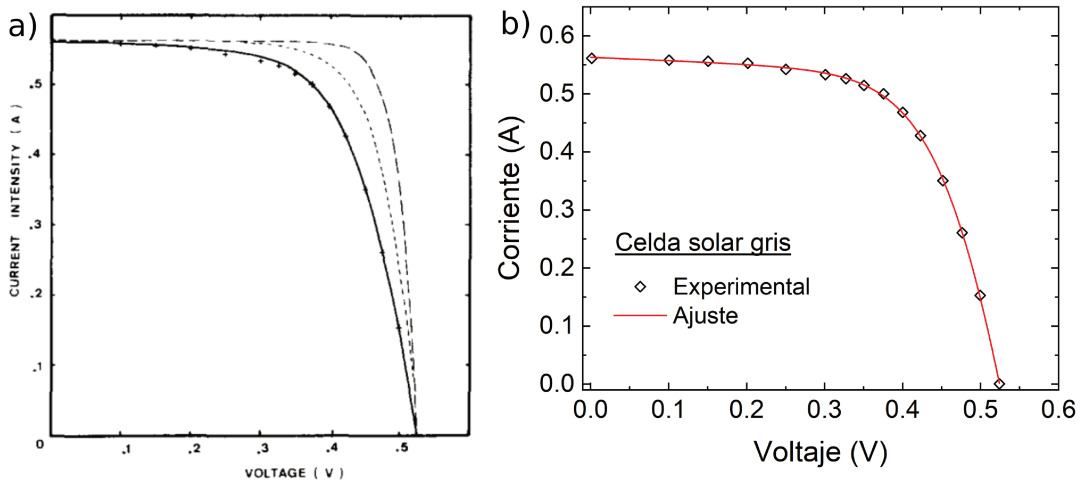
**Tabla 3.3:** Parámetros “celda solar azul” y “celda solar gris” reportado por Charles et al.<sup>[33]</sup>.

Celda solar azul		Celda solar gris	
$a$	1,51	$a$	1,72
$I_{MP}$ [A]	0,093	$I_{MP}$ [A]	0,485
$V_{MP}$ [V]	0,433	$V_{MP}$ [V]	0,387
$I_{SC}$ [A]	0,102	$I_{SC}$ [A]	0,561
$V_{OC}$ [V]	0,536	$V_{OC}$ [V]	0,524
$T$ [K]	300	$T$ [K]	307

Para validar los ajustes realizados utilizando nuestro programa, se tomaron los datos de dos celdas solares reportados por Charles et al.<sup>[33]</sup> Los datos se presentan en la Tabla **3.3** y se obtuvieron mediante un ajuste de la curva I-V sin utilizar funciones de Lambert W. Estos mismos datos fueron empleados por Cubas et al.<sup>[28]</sup>

**Tabla 3.4:** Parámetros del circuito equivalente para la “celda solar azul” y “celda solar gris” obtenidos por Charles et al.<sup>[33]</sup>, por Cubas et al.<sup>[28]</sup> y por el programa implementado por nosotros. N.R.= No reportado.

Celda solar azul			
Parámetros circuito equivalente	Charles et al.	Cubas et al.	Programa implementado
$a$	1,51	N.R.	1,57
$R_S$ [ $\Omega$ ]	0,074	0,065	0,053
$R_P$ [ $\Omega$ ]	1000	1093	977
$I_{pv}$ [A]	0,102	0,102	0,102
$I_0$ [A]	$110 \times 10^{-9}$	$111 \times 10^{-9}$	$127 \times 10^{-9}$
Celda solar gris			
Parámetros circuito equivalente	Charles et al.	Cubas et al.	Programa implementado
$a$	1,72	N.R.	1,80
$R_S$ [ $\Omega$ ]	0,080	0,078	0,062
$R_P$ [ $\Omega$ ]	26	26,25	23,15
$I_{pv}$ [A]	0,562	0,563	0,565
$I_0$ [A]	$6,0 \times 10^{-6}$	$5,4 \times 10^{-6}$	$5,6 \times 10^{-6}$

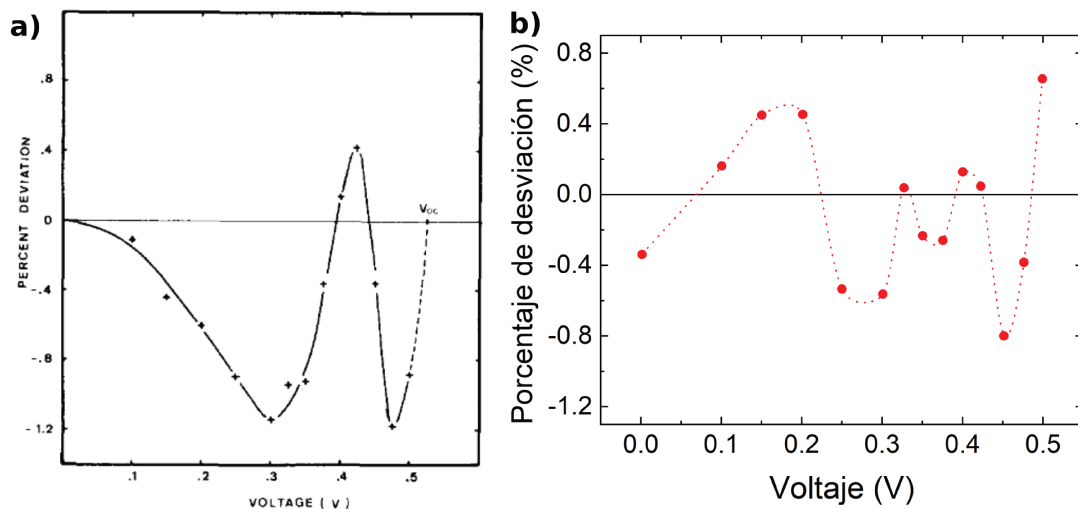


**Figura 3.5:** **a)** Figura tomada de Charles et al.<sup>[33]</sup>, donde se comparan curvas I-V de la “celda solar gris”. Los datos experimentales se marcan con cruces (+) y la curva calculada por ellos se representa con la línea continua. Las dos líneas discontinuas corresponden a curvas ideales con  $R_S = 0$ ,  $R_P \rightarrow \infty$  y dos valores diferentes del factor de idealidad del diodo. **b)** Curva I-V ajustada utilizando nuestro programa y empleando los datos reportados por Charles et al. para la “celda solar gris”.

para validar un método basado en la función Lambert W. Sin embargo, en este trabajo, la solución se calcula de manera explícita y sin utilizar un método iterativo como en nuestro caso.



La Tabla 3.4 muestra los parámetros del circuito equivalente reportados por *Charles et al.*<sup>[33]</sup> y *Cubas et al.*<sup>[28]</sup>, así como aquellos calculados utilizando el programa implementado por nosotros. Es evidente que los valores obtenidos mediante nuestro programa son notablemente cercanos a los reportados por los dos trabajos consultados. Además, al comparar nuestros ajustes para la “celda solar gris” con los publicados por *Charles et al.*,<sup>[33]</sup> como se muestra en la Figura 3.5, se aprecia que nuestro programa genera un ajuste ligeramente más preciso. Sin embargo, para respaldar esta afirmación, es necesario calcular algún parámetro estadístico. En su artículo *Charles et al.*,<sup>[33]</sup> reportan el porcentaje de desviación de la corriente calculada con respecto a la corriente medida (ver Figura 3.6a). Siguiendo la misma metodología, se calcularon los porcentajes de desviación para el ajuste realizado en la “celda solar gris” utilizando nuestro programa en comparación con los valores experimentales (ver Figura 3.6b). Al comparar ambas gráficas, se observa que los rangos de variación obtenidos al ajustar con el programa desarrollado en este trabajo son más estrechos, lo que conlleva a tener un mejor ajuste. Este resultado valida aún más nuestro programa, el cual calcula los parámetros del modelo de un diodo de manera simple, directa y bastante precisa.



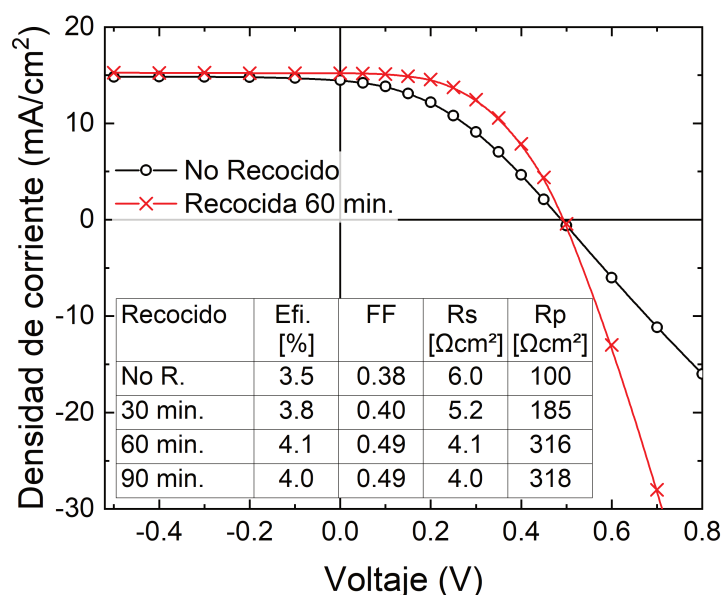
**Figura 3.6:** Porcentaje de desviación de las corrientes calculadas con respecto a las experimentales para la “celda solar gris” **a)** Gráfica reportada por *Charles et al.*<sup>[33]</sup> **b)** Gráfica obtenida usando el programa implementado en esta Tesis.

### 3.2.4. Tratamiento térmico de contactos

Utilizando el programa anteriormente descrito, es posible estimar la resistencia en serie y en paralelo de los dispositivos fabricados por nosotros y así obtener información adicional sobre la calidad de los contactos metálicos del dispositivo. Además, para mejorar los contactos metálicos, se puede aplicar un tratamiento térmico es-

pecífico que optimice sus propiedades y aumente su eficiencia. Como se mencionó anteriormente en la Sección 2.2.1, los contactos metálicos fueron depositados mediante evaporación al vacío; utilizando para el contacto posterior aluminio, mientras que el contacto frontal se formó con una sucesión de capas metálicas de titanio-paladio-plata.

Para mejorar la resistencia metal-semiconductor, se implementó un proceso de tratamiento térmico o recocido. Este procedimiento se realiza elevando la temperatura de las celdas solares a  $300^{\circ}\text{C}$  en una atmósfera controlada durante un tiempo específico, que debe determinarse. Con el propósito de identificar las condiciones óptimas, se realizaron pruebas con diferentes intervalos de calentamiento, que oscilaron entre 30 y 90 minutos. La selección de tiempos y temperaturas se basó en investigaciones previas dentro del mismo grupo de trabajo.<sup>[22]</sup> En cuanto a la atmósfera inerte utilizada, inicialmente se empleó  $\text{N}_2$ , pero posteriormente se optó por emplear *forming gas*, el cual es una mezcla de 5% de hidrógeno en nitrógeno, que demostró un mejor desempeño.



**Figura 3.7:** Curvas  $J$ - $V$  para una celda solar de homojuntura de silicio, fabricada a  $800^{\circ}\text{C}$  sobre un sustrato tipo  $p$ , con resistividad nominal de  $10 - 20 \Omega\text{ cm}$ . En negro se muestra la curva antes de realizar un tratamiento térmico. En rojo la curva después de 60 minutos de tratamiento térmico. En la tabla se muestran algunos parámetros como la eficiencia, el factor de llenado, la resistencia en serie y la resistencia en paralelo para diferentes tiempos de tratamiento térmico.

En la Figura 3.7 se presenta como ejemplo dos curvas  $J$ - $V$  de un mismo dispositivo antes y después de realizar tres ciclos de recocido de 30 minutos cada uno. Esta celda solar fue fabricada a  $800^{\circ}\text{C}$  sobre un sustrato tipo  $p$  con una resistividad nominal de  $10 - 20 \Omega\text{ cm}$ , cuyos contactos fueron sometidos a 3 de ciclos de recocido

de 30 minutos cada ciclo (90 minutos en total) a una temperatura de 300 °C, y se les tomó una curva J-V después de cada ciclo de recocido. Se puede observar claramente cómo, después de 60 minutos de tratamiento térmico (2 ciclos), se produce una marcada mejora en el factor de llenado de la celda, el cual pasa de un 38 % cuando el contacto no ha sido recocido a un 49 % después de 60 minutos de tratamiento térmico. Simultáneamente, se registra un ligero incremento en la  $J_{SC}$  del dispositivo que pasa de 14,8 a 15,2 mA/cm<sup>2</sup> después de dos ciclos de recocido, mientras que el  $V_{OC}$  permanece constante. Estos efectos pueden atribuirse a la disminución de  $R_S$  que se logra mediante la mejora del contacto gracias al tratamiento térmico.

La Figura 3.7 incluye una tabla que presenta la evolución de diversos parámetros de la celda en función del tiempo de recocido. Específicamente, los parámetros son: la eficiencia, el factor de llenado, la resistencia en serie y la resistencia en paralelo; siendo estos dos últimos calculados utilizando el programa descrito en la sección anterior. Al examinar la tabla, se observa que no se registra una mejora sustancial en los parámetros de la celda para más de 60 minutos de recocido. Este comportamiento fue observado en la mayoría de los dispositivos fabricados hasta este punto de la Tesis. Debido a este hecho experimental, en los dispositivos realizados posteriormente, rara vez se llevó a cabo un tercer ciclo de recocido. En la tabla insertada en la Figura 3.7 también se evidencia que el tratamiento térmico de los contactos metálicos contribuye a la mejora de la eficiencia del dispositivo, lo cual está relacionado con la mejora observada en el  $FF$ , que resulta de reducir la resistencia en serie.

### 3.3. Sustratos texturizados de silicio macroporoso

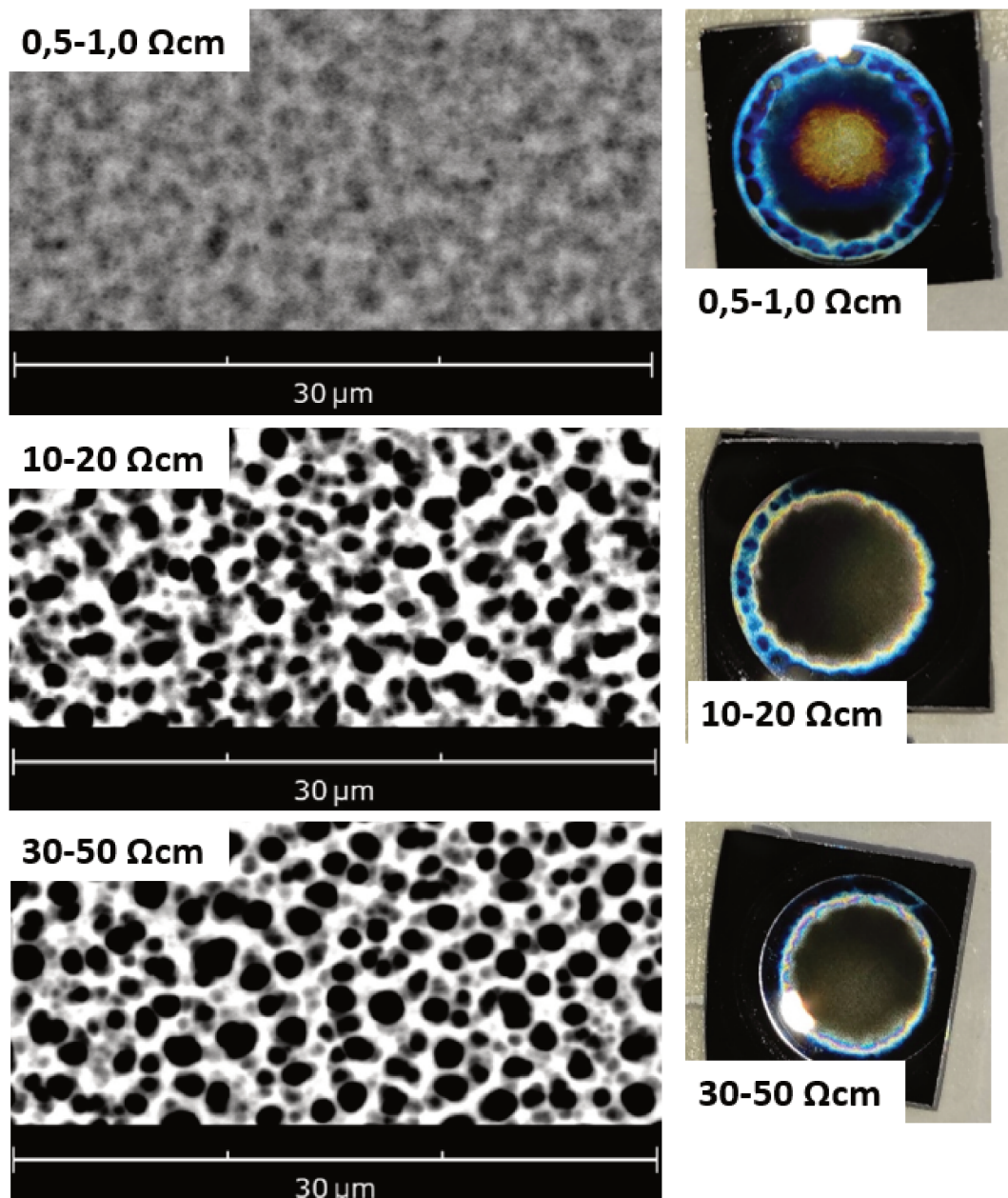
La formación de macroporos en obleas de silicio tipo  $p$  se observó por primera vez en procesos de anodización en mezclas sin agua de HF anhidro y un solvente orgánico.<sup>[34,35]</sup> Posteriormente, se observó que electrolitos orgánicos de HF con una cierta proporción de agua,<sup>[36,37]</sup> o incluso electrolitos acuosos de HF no orgánicos,<sup>[38,39]</sup> también son suficientes para la formación de macroporos en obleas de Si tipo  $p$ . Esto indica que la formación de macroporos en silicio no se puede atribuir a la identidad química de un cierto electrolito. Solo se requiere la presencia de HF en el electrolito, como es el caso para los otros tamaños de poro. Sin embargo, la morfología de los poros y la estabilidad del crecimiento de los mismos dependen de la composición y concentración del electrolito.<sup>[39,40]</sup> En el caso del presente trabajo, se llevaron a cabo pruebas para obtener silicio macroporoso utilizando mezclas de HF 50 % acuoso con N, N-dimetilformamida (DMF) y HF 50 % acuoso con dime-

tilsulfóxido (DMSO). Estas pruebas se realizaron a diferentes concentraciones, y los mejores resultados se obtuvieron al emplear DMF como solvente en una proporción 5:2 DMF/HF, y con obleas de resistividades más altas.

En la Figura 3.8, se muestran las imágenes de SEM para la capas de silicio macroporoso obtenidas a partir de sustratos de silicio cristalino tipo *p* con diferentes resistividades. En los tres casos, se utilizó la misma concentración de electrolito (5:2 DMF/HF), una densidad de corriente de anodizado de  $J_a = 10 \text{ mA/cm}^2$  y un tiempo de anodizado de 5 minutos. A la derecha de cada microscopía, se presenta una fotografía en la que se puede apreciar el silicio macroporoso a simple vista. En las fotografías se puede observar que en el caso de los dos sustratos más resistivos se tiene una capa de silicio poroso más homogénea, mientras que en el sustrato con resistividad nominal de  $0,5 - 1,0 \Omega \text{ cm}$  se obtiene una capa de menor calidad.

El cambio en la morfología de los poros con la resistividad del sustrato, está relacionado con la variación de la densidad de dopaje del sustrato, ya que el ancho de la región de carga espacial existente entre el sustrato y el electrolito cambia a mitad que cambia la densidad de dopaje. Esto se ve evidenciado en una variación en el espesor de las paredes de los poros.<sup>[17]</sup> En el caso del Si-c tipo *p*, las paredes de los poros se vuelven frágiles si la densidad de dopaje se aumenta por encima de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,<sup>[37,39]</sup> lo cual corresponde a resistividades menores a  $1 \Omega \text{ cm}$ . Debido a este debilitamiento de las paredes de los poros, para bajas resistividades solo se observa una rugosidad en la superficie, como se puede apreciar en la Figura 3.8 para la muestra fabricada sobre el sustrato con resistividad nominal  $0,5 - 1,0 \Omega \text{ cm}$ . Por otro lado, para los sustratos más resistivos, de  $10 - 20 \Omega \text{ cm}$  y  $30 - 50 \Omega \text{ cm}$ , en las microscopías de la Figura 3.8 se observan poros bien definidos, no siempre totalmente circulares y a veces interconectados, con diámetros de poros que oscilan entre  $1$  y  $1,5 \mu\text{m}$ .

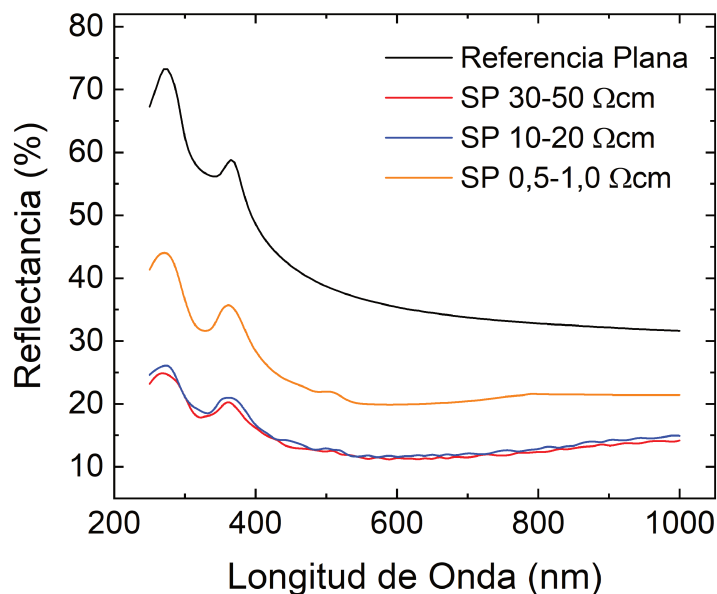
Después de tomar las imágenes SEM, se llevaron a cabo mediciones de reflectancia utilizando un espectrofotómetro de UV-Vis, como se describe en la Sección 2.3.1. Se obtuvieron espectros como los mostrados en la Figura 3.9, donde se pueden observar los espectros obtenidos para una muestra de referencia plana y para las muestras que poseen una capa de silicio poroso sobre la superficie (sustrato texturizado). En concordancia con las observaciones realizadas a simple vista y empleando microscopía electrónica de barrido, los espectros de reflectancia muestran una significativa disminución, especialmente para los sustratos más resistivos, donde la reflectancia entre  $500$  y  $800 \text{ nm}$  alcanza valores de alrededor del 12%. En el caso del sustrato menos resistivo ( $0,5 - 1,0 \Omega \text{ cm}$ ), se observa que los valores de reflectancia disminuyen alcanzando valores de alrededor del 20%, pero debido a la poca homogeneidad



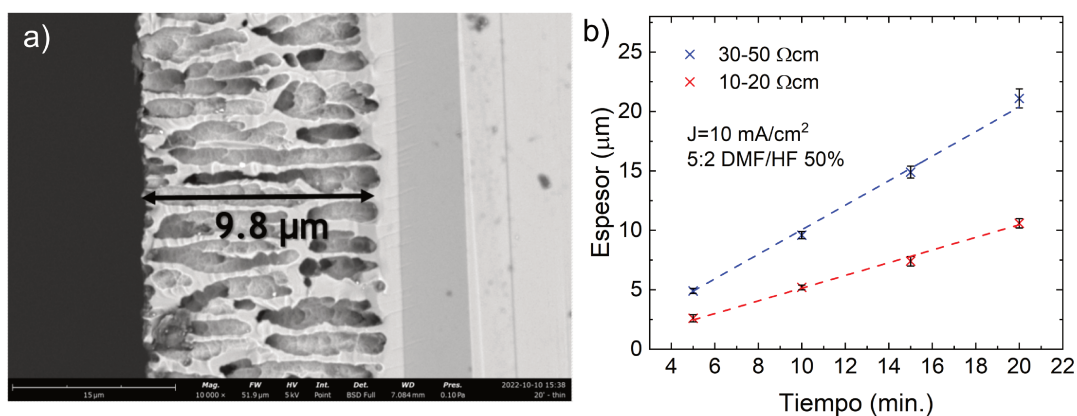
**Figura 3.8:** *Izquierda: imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de capas de silicio macroporoso fabricadas sobre sustratos de diferentes resistividades. Derecha: Fotografías de las muestras donde se aprecia la apariencia de la capa de silicio macroporoso a simple vista.*

de las capas macroporosas en este sustrato, se decide continuar únicamente con los sustratos más resistivos.

Para estimar el espesor de las capas porosas se fabricaron muestras con diferentes tiempos de anodizado, entre 5 y 20 minutos, mientras se mantenía constante la concentración del electrolito y la densidad de corriente de anodizado. Las muestras fueron cortadas a la mitad utilizando un cortador de diamante y fueron observadas de perfil en un microscopio electrónico de barrido. En la Figura 3.10a, se presenta como



**Figura 3.9:** Espectros de reflectancia para capas de silicio macroporoso fabricadas sobre sustratos de diferentes resistividades y sometidos a un ataque electroquímico durante 5 minutos.



**Figura 3.10:** *a)* Vista de perfil de la capa de silicio poroso formada con un tiempo de anodizado de 10 minutos sobre un sustrato con resistividad nominal de 30 – 50 Ω cm. *b)* Curva de calibración del espesor de las capas porosas en función del tiempo de anodizado.

ejemplo una de las imágenes de la capa porosa vista de perfil. A partir de las imágenes obtenidas para cada tiempo de anodizado y utilizando un software de procesamiento de imágenes, se estimaron los espesores de las capas porosas fabricadas sobre los sustratos con resistividades nominales de 10 – 20 Ω cm y 30 – 50 Ω cm. Los resultados se presentan en la Figura 3.10b.

Es evidente que en los regímenes estudiados, existe una relación lineal entre el espesor de la capa porosa y el tiempo de anodizado (Figura 3.10b). Por lo tanto, la velocidad del ataque electroquímico es constante a medida que se forma la capa

porosa, lo que permite obtener capas con un espesor predeterminado. Es importante mencionar que esta curva de calibración es válida para las condiciones de anodizado seleccionadas y debe ser recalibrada cada vez que se modifique uno de los parámetros del ataque electroquímico.<sup>[16]</sup>

### 3.4. Fabricación de celdas solares de homojuntura basadas en silicio macroporoso

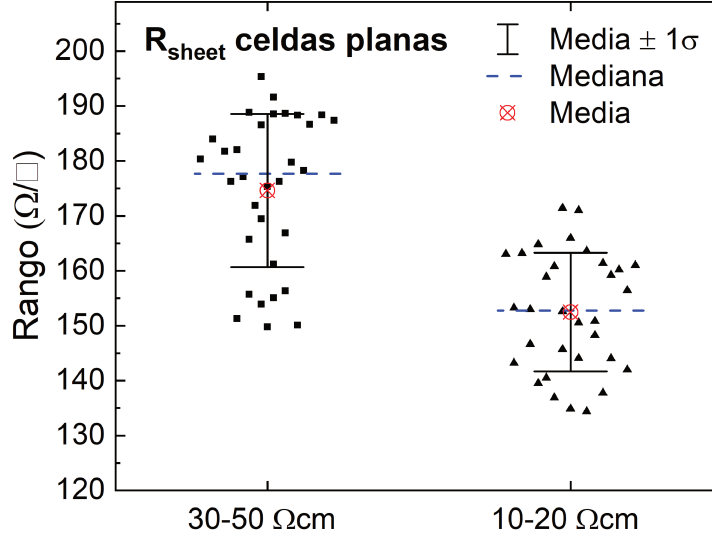
Como se mencionó anteriormente en la Sección 2.2, existen dos enfoques para llevar a cabo la difusión térmica de fósforo utilizando una fuente líquida de dopante. El primero de ellos, conocido como el método de un paso, consiste en emplear una única temperatura de difusión y un flujo constante de gases durante todo el proceso de difusión. Por otro lado, en el método de dos pasos, se comienza con una temperatura cercana a 800°C y un flujo constante de  $\text{POCl}_3$  para realizar una deposición de fosfosilicato en la superficie del silicio (paso de pre-deposición). Después, se suspende el flujo de  $\text{POCl}_3$  y se lleva a cabo la difusión del fósforo contenido en el fosfosilicato, aumentando la temperatura del reactor (paso de entrada o *drive-in*).

A continuación se presentan los resultados obtenidos al fabricar celdas solares de homojuntura utilizando los métodos de uno y dos pasos. En todos los experimentos se fabricaron dos dispositivos al mismo tiempo, uno plano y uno texturizado y se compararon los resultados obtenidos.

#### 3.4.1. Método de un paso

En los experimentos realizados en esta sección, se exploraron diferentes tiempos de anodizado, por lo cual se fabricaron celdas solares sobre sustratos texturizados que se consiguieron mediante ataques electroquímicos de 5, 10, 15 y 20 minutos de duración. En todos los casos, las capas macroporosas de los dispositivos texturizados se obtuvieron utilizando las mismas condiciones de anodizado descritas en la sección anterior y solamente se cambió el tiempo de anodizado. Además, cada una de las corridas se llevó a cabo por duplicado en todos los sustratos, pero considerando las dificultades encontradas para lograr capas homogéneas de silicio macroporoso sobre los sustratos con una resistividad nominal de  $0,5 - 1,0 \Omega \text{ cm}$ , estos sustratos no se utilizaron en esta parte del trabajo. Por lo tanto, sólo se fabricaron celdas en los sustratos de mayor resistividad ( $10 - 20 \Omega \text{ cm}$  y  $30 - 50 \Omega \text{ cm}$ ), lo que resultó en un total de 8 dispositivos planos y 8 texturizados por cada sustrato. La temperatura





**Figura 3.11:** Resistencia superficial ( $R_{sheet}$ ) de la capa tipo  $n$  de celdas solares planas fabricadas por el método de un paso sobre sustratos tipo  $p$  de resistividad nominal 10 – 20  $\Omega\text{cm}$  y 30 – 50  $\Omega\text{cm}$ .

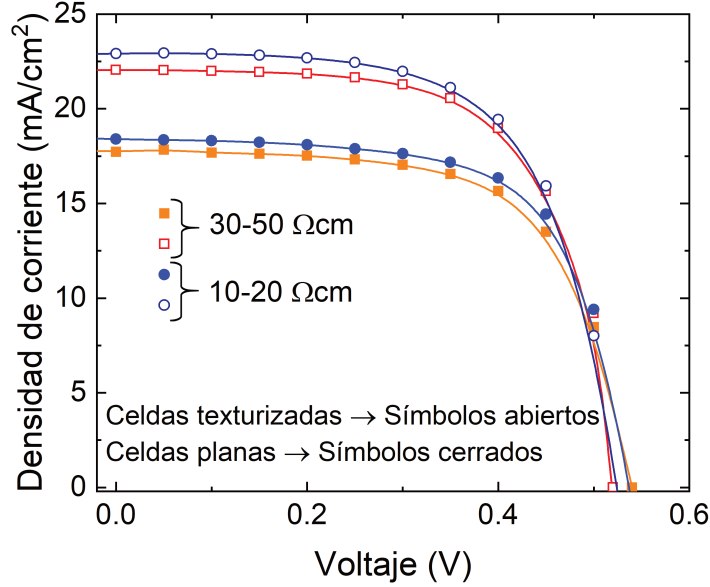
de difusión se mantuvo constante en 850°C, con base en los resultados presentados en la Tabla 3.2.

Una vez completado el proceso de difusión para formar las junturas  $p$ - $n$ , y antes de depositar los contactos metálicos, se realizaron mediciones de resistencia superficial ( $R_{sheet}$ ) utilizando el método de las 4 puntas, tal como se describe en la Sección 2.3.3. Estas mediciones se realizaron para verificar la uniformidad de la capa  $n$ , pero solamente se llevaron a cabo en las muestras planas, ya que la sonda de 4 puntas actúa por presión mecánica y podría dañar la capa macroporosa. Una vez finalizadas las mediciones de  $R_{sheet}$ , se evaporaron los contactos metálicos en los dispositivos y se realizó un tratamiento térmico de 60 minutos para reducir los efectos de resistencias parásitas.

La Figura 3.11 muestra la dispersión de las medidas de resistencia superficial, las cuales se presentan de manera separada para cada uno de los sustratos. Dado que cada dispositivo se midió en cuatro posiciones distintas, se obtuvieron 32 datos para cada sustrato. Se puede observar que las celdas fabricadas sobre el sustrato de mayor resistividad nominal presentaron valores más altos de  $R_{sheet}$ , que oscilaron aproximadamente entre 150  $\Omega/\square$  y 195  $\Omega/\square$ , con un valor promedio de 175  $\Omega/\square$ , mediana de  $\sim 177 \Omega/\square$  y desviación estándar  $\sigma = 14 \Omega/\square$ . Por otro lado, en los sustratos de menor resistividad se obtuvieron valores que variaron aproximadamente entre 140  $\Omega/\square$  y 170  $\Omega/\square$ , con un valor promedio que aproximadamente coincide con la median en 152  $\Omega/\square$  y desviación estándar  $\sigma = 11 \Omega/\square$ .

En la Figura 3.11 se puede observar que la mayoría de los puntos se encuentran





**Figura 3.12:** Curvas  $J$ - $V$  de los mejores celdas solares obtenidas por el método de un paso. Los símbolos sin relleno corresponden a las celdas texturizadas y los símbolos con relleno a las celdas planas.

dentro de la desviación estándar, lo cual es un buen indicativo de que el proceso de difusión es estable y produce capas tipo  $n$  dopadas de manera homogénea, donde la dispersión de los puntos puede atribuirse a las variaciones naturales en el proceso de fabricación. Sin embargo, los valores encontrados son altos cuando se comparan con los reportados por otros autores.<sup>[41,42]</sup>

Luego de completar las mediciones de  $R_{sheet}$ , se llevaron a cabo mediciones de curvas  $J$ - $V$  en los dispositivos planos y texturizados con el propósito de extraer los parámetros característicos. La Figura 3.12 presenta cuatro curvas  $J$ - $V$  correspondientes a los dos dispositivos texturizados que demostraron la mayor eficiencia en cada sustrato, junto con sus respectivas celdas planas de referencia. En estas curvas, los símbolos con relleno representan los datos obtenidos para las celdas planas, los símbolos sin relleno representan los datos de las celdas texturizadas y las líneas continuas son el resultado de ajustar los datos utilizando el programa implementado en la Sección 3.2.3 para determinar los valores de las resistencias en serie y paralelo. En el sustrato con una resistividad de  $10 - 20 \Omega cm$  la mejor celda se obtuvo para un tiempo de anodizado de 20 minutos, mientras que en el sustrato de  $30 - 50 \Omega cm$  este resultado se obtuvo cuando se realizó el anodizado por 10 minutos. Contrastando este resultado con la curva de espesor en función del tiempo de anodizado (Figura 3.10b), se puede concluir que estas celdas tienen una capa macroporosa con un espesores aproximados de  $10 \mu m$ .

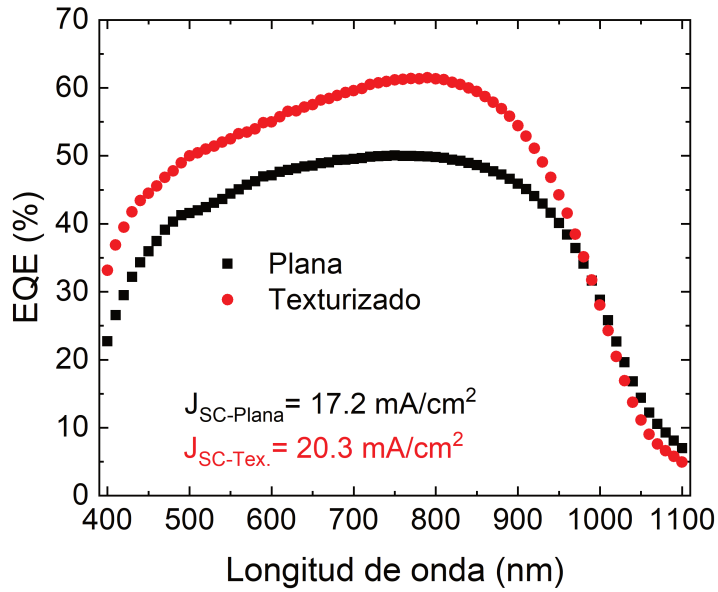
Como se se puede observar en la Figura 3.12, los dispositivos fabricados sobre

**Tabla 3.5:** *Parámetros característicos de las celdas solares obtenidos a partir de curvas J-V, para celdas de homojuntura de silicio fabricadas por el método de un paso.*

Sustrato	Ef. [%]	FF	$R_S$ [ $\Omega cm^2$ ]	$R_P$ [ $K\Omega cm^2$ ]
10 – 20 $\Omega cm$ Plana	6,9	0,65	0,9	1,3
10 – 20 $\Omega cm$ Texturada	7,8	0,67	1,0	1,0
30 – 50 $\Omega cm$ Plana	6,4	0,65	1,3	1,4
30 – 50 $\Omega cm$ Texturada	7,6	0,66	1,5	0,4

sustratos con textura superficial presentan una mayor  $J_{SC}$ , que alcanza 22,9  $mA/cm^2$ , mientras que la celda plana mas eficiente alcanza 18,4  $mA/cm^2$ . Este aumento en la corriente de corto circuito en las celdas texturizadas está en concordancia con los resultados de las mediciones de reflectancia, donde se observó una reducción en la reflectancia de estos sustratos favoreciendo la absorción de la luz. En cuanto al  $V_{OC}$ , las celdas planas tienen mejores voltajes de circuito abierto, alcanzado los 540  $mV$  para estos dispositivos, mientras las celdas con texturizado alcanzan 520  $mV$ . Sin embargo, ambos valores resultan bajos cuando se comparan con celdas solares de silicio monocristalino de alta calidad que alcanzan voltajes de circuito abierto de hasta 764  $mV$  bajo condiciones AM1.5 a nivel laboratorio,<sup>[43]</sup> o con dispositivos de silicio comerciales que suelen tener voltajes de circuito abierto alrededor de 690  $mV$ . Los bajos valores de  $V_{OC}$  alcanzados por nuestros dispositivos se explican por la ausencia de una capa pasivante que impida la recombinación superficial.<sup>[44]</sup>

En la Tabla 3.5 se presentan los demás parámetros calculados a partir de las curvas J-V. Se observa que las eficiencias en las celdas fabricadas sobre sustratos texturizados son mayores a las conseguidas en los sustratos planos, lo cual puede atribuirse a que estos dispositivos poseen una mayor  $J_{SC}$ . Sin embargo, las eficiencias conseguidas siguen siendo bajas si se comparan con celdas comerciales de silicio, que superan el 15%. Estas bajas eficiencias pueden deberse a la incapacidad de controlar las condiciones ambientales de limpieza. La fabricación de junturas  $p-n$  de alta calidad requiere un entorno de sala limpia, y es difícil lograr celdas de buena calidad en un laboratorio convencional, donde las condiciones de limpieza son difíciles de controlar. Además, en la Tabla 3.5 se nota que las resistencias en serie y paralelo tienen un mejor comportamiento en las celdas fabricadas sobre sustratos planos, siendo  $R_S$  ligeramente menor y  $R_P$  ligeramente mayor que para los dispositivos texturizados. Este comportamiento de la resistencia puede atribuirse al método de deposición del

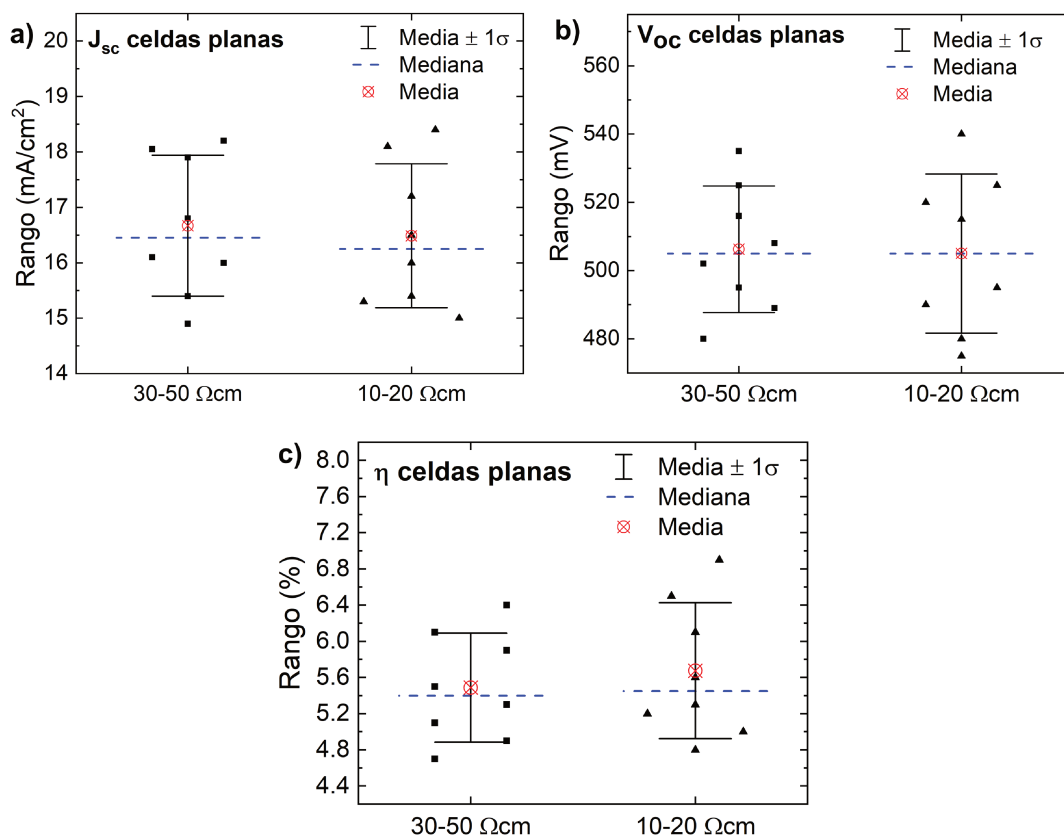


**Figura 3.13:** Comparación de los espectros de eficiencia cuántica externa para celdas fabricadas sobre un sustrato texturizado (en rojo) y uno plano (en negro). Ambos sustratos tienen resistividad nominal de  $10 - 20 \Omega \text{ cm}$ .

contacto, que al ser evaporado, se forma de manera más homogénea en una superficie plana.

En la Figura 3.13 se presenta, a modo de ejemplo, la comparación entre mediciones de eficiencia cuántica externa (EQE) para una celda texturizada, con tiempo de anodizado de 20 minutos y fabricada sobre un sustrato de resistividad de  $10 - 20 \Omega \text{ cm}$ , y su celda de referencia plana. En la figura se observa claramente que la celda fabricada sobre el sustrato texturizado exhibe una mejor respuesta de EQE, alcanzando valores máximos que rondan el 60%. En comparación, la celda fabricada sobre el sustrato plano alcanza valores máximos que rondan el 50%. Esta tendencia, que se repite en los demás dispositivos, se explica por la mayor absorción de radiación que ocurre en los dispositivos con macroporos en su superficie.

Por otro lado, como se mencionó anteriormente en la Sección 2.4.2, a partir de las mediciones de EQE es posible calcular la densidad de corriente de corto circuito utilizando la ecuación 2.30. Si se comparan los valores de  $J_{SC}$  calculados a partir de EQE con los obtenidos de la curva J-V, se observa que los valores obtenidos a partir de EQE son ligeramente más bajos. Esta ligera diferencia puede atribuirse a dos factores. El primero de ellos es la disparidad en las temperaturas alcanzadas por el dispositivo durante las mediciones de las curvas J-V y de EQE. Aunque estas diferencias de temperatura no sean muy significativas, pueden resultar importantes para un parámetro sensible a la temperatura como la  $J_{SC}$ . El segundo factor radica en la variación de los espectros utilizados en cada caso, dado que en las curvas J-V se



**Figura 3.14:** *Parámetros característicos obtenidos de las curvas J-V, para celdas solares planas fabricadas utilizando el método de un paso.*

emplea una lámpara de tungsteno, mientras que en las mediciones de EQE se utiliza una lámpara de arco de xenón. A pesar de que ambas lámparas estén normalizadas a un espectro AM1.5 en el rango de 200-1100 nm, las discrepancias en los espectros de emisión de ambas lámparas pueden dar lugar a las diferencias observadas en los valores de  $J_{SC}$ .

Finalmente, considerando que todas las difusiones de fósforo se realizaron en las mismas condiciones y que las celdas planas de referencia eran iguales entre un experimento y otro, la variabilidad del proceso de difusión puede estimarse a grandes rasgos, al estudiar los parámetros obtenidos en estas celdas. En la Figura 3.14 se presentan los rangos de dispersión para la corriente de corto circuito, el voltaje de circuito abierto y la eficiencia de los 8 dispositivos planos fabricados en cada uno de los sustratos utilizados en esta sección. Se observa que los rangos de dispersión no son excesivamente grandes, dado que no sobrepasan el 10% del valor medio en cada caso. Considerando el valor medio y la desviación estándar de los datos, las celdas planas fabricadas en las obleas de resistividad de 10 – 20  $\Omega cm$  tienen los siguientes parámetros:

- $J_{SC} = (16,5 \pm 1,3) mA/cm^2$

- $V_{OC} = (505 \pm 23) mV$
- $\eta = (5,7 \pm 0,7) \%$

Mientras que las celdas planas fabricadas sobre sustratos de resistividad nominal de  $30 - 50 \Omega cm$  tienen los siguientes parámetros:

- $J_{SC} = (16,6 \pm 1,3) mA/cm^2$
- $V_{OC} = (506 \pm 19) mV$
- $\eta = (5,5 \pm 0,6) \%$

### 3.4.2. Método de dos pasos

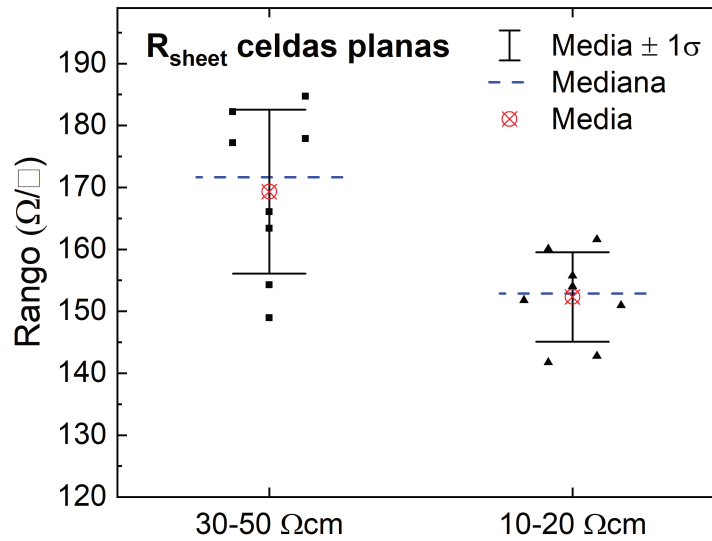
El proceso de difusión de fósforo de un solo paso es comúnmente usado en la industria de celdas solares debido a su mayor sencillez y rapidez comparado con el método de dos pasos, pero tiene como inconveniente que tiende a crear un emisor inhomogéneo y excesivamente dopado que deteriora el rendimiento eléctrico.<sup>[45,46]</sup> Como se mencionó anteriormente, la difusión de  $POCl_3$  en dos pasos se compone de un primer paso donde se realiza la deposición de la capa de un vidrio de fosfosilicato (PSG) y un subsiguiente proceso de inserción (*drive-in*) para llevar el fósforo más profundamente en el sustrato de silicio. Durante cada uno de estos pasos, se varía la temperatura de procesamiento y los flujos de gases de proceso para controlar la formación del emisor.

En el proceso de difusión de fósforo, la proporción entre  $POCl_3-N_2$  y  $O_2$  juega un papel determinante en la calidad de la capa tipo  $n$ , ya que esta relación tiene un impacto significativo en la densidad de fósforo inactivo.<sup>[41,47]</sup> Para los dispositivos fabricados en esta sección, se han adoptado como referencia los parámetros empleados por *Li et al.*,<sup>[48]</sup> los cuales se encuentran resumidos en la Tabla 3.6. Además, considerando los resultados positivos obtenidos en la sección anterior para películas porosas con un espesor de  $10 \mu m$ , se ha decidido utilizar exclusivamente este espesor para las películas porosas en las celdas texturizadas fabricadas mediante el método de dos pasos. Estas celdas, al igual que en la sección anterior, se realizaron sobre sustratos con resistividades de  $10 - 20 \Omega cm$  y  $30 - 50 \Omega cm$ . Cada proceso de difusión se realizó dos veces, resultando en un total de cuatro celdas texturizadas y cuatro celdas planas de referencia.

Replicando el procedimiento seguido anteriormente con el método de un paso, primero se realizaron mediciones de resistencia superficial ( $R_{sheet}$ ) utilizando el método de las 4 puntas en los dispositivos planos, después de completar el proceso de

**Tabla 3.6:** *Parámetros utilizados para la fabricación de la capa tipo n utilizando el método de dos pasos.*

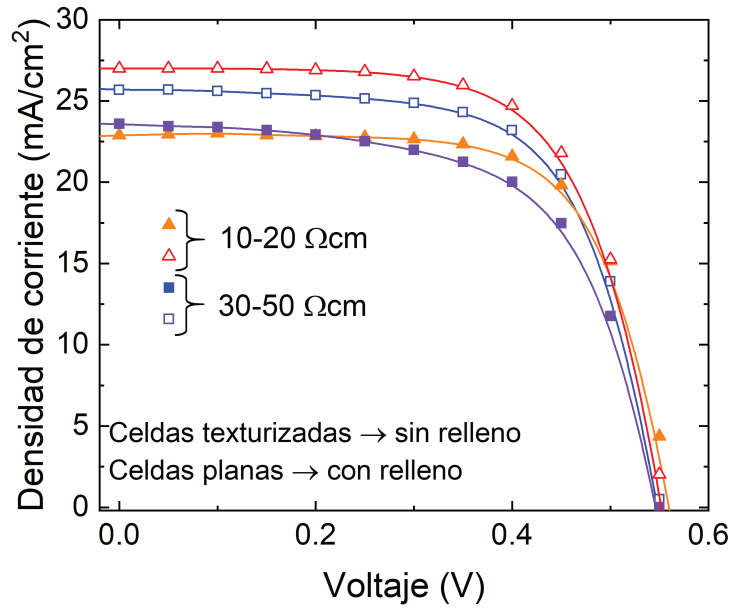
Pasos	Parámetros	Valores
Pre-deposición	Temperatura [°C]	795
	Duración [min]	25
	Relación POCl <sub>3</sub> -N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub>	40/60
Drive-in	Temperatura [°C]	885
	Duración [min]	30
	Flujo O <sub>2</sub> [mL/min]	30



**Figura 3.15:** *Resistencia superficial ( $R_{sheet}$ ) de la capa tipo n de celdas solares planas fabricadas mediante el método de dos pasos.*

difusión para formar las junturas  $p-n$  y antes de depositar los contactos metálicos. Los resultados se presentan en la Figura 3.15. En este caso, se efectuaron cuatro mediciones en cada muestra, lo que generó un total de ocho datos para cada sustrato. En la figura se observa que, una vez más, las celdas fabricadas sobre sustratos de mayor resistividad nominal exhibieron valores más elevados de  $R_{sheet}$ , oscilando aproximadamente entre 149  $\Omega/\square$  y 184  $\Omega/\square$ , con un valor promedio de 169  $\Omega/\square$ , una mediana de  $\sim 171,5 \Omega/\square$ , y una desviación estándar de  $\sigma = 13 \Omega/\square$ . En contraste, en los sustratos de menor resistividad los valores variaron entre aproximadamente 141  $\Omega/\square$  y 162  $\Omega/\square$ , con un valor promedio y mediana que aproximadamente coinciden en 152  $\Omega/\square$ , y una desviación estándar de  $\sigma = 7 \Omega/\square$ .

Del mismo modo que se observaba con el método de un paso, utilizando el método de dos pasos se obtiene que la mayoría de los puntos se encuentran dentro de la desviación estándar, lo cual es un buen indicativo de que el proceso de difusión de dos pasos es estable y produce capas tipo  $n$  dopadas de manera homogénea. También cabe destacar que ambos métodos tienen desviaciones estándar similares, pero se



**Figura 3.16:** Curvas J-V de las mejores celdas solares obtenidas por el método de dos pasos. Los símbolos sin relleno corresponden a las celdas texturizadas y los símbolos con relleno a las celdas planas.

observa que el método de dos pasos produce capas tipo  $n$  con  $R_{sheet}$  promedio un poco más bajas, hecho que puede atribuirse a una mayor concentración de dopantes tipo  $n$  que podría resultar en celdas con mejor desempeño.

Una vez finalizadas las mediciones de  $R_{sheet}$ , se realizaron las mediciones de las curvas J-V en los dispositivos planos y texturizados, con el objetivo de extraer los parámetros característicos. La Figura 3.16 muestra cuatro curvas J-V que corresponden a los dos dispositivos texturizados que demostraron la eficiencia más alta en cada sustrato, junto con sus respectivas celdas planas de referencia. En estas gráficas, los símbolos rellenos representan los datos adquiridos de las celdas planas, los símbolos sin relleno representan los datos de las celdas texturizadas y las líneas continuas resultan de ajustar los datos mediante el programa implementado en el transcurso de este trabajo, para obtener los valores de las resistencias en serie y en paralelo.

Como se puede apreciar en la Figura 3.16, los dispositivos fabricados sobre sustratos con textura nuevamente presentan valores más altos de  $J_{SC}$  en comparación con las celdas planas. En este caso, el dispositivo texturizado con mejor  $J_{SC}$ , alcanza  $27,0 \text{ mA/cm}^2$ , mientras que el récord para la celda plana con mejor corriente de corto circuito resulta  $23,6 \text{ mA/cm}^2$ . Respecto al  $V_{OC}$ , las celdas planas tienen mejores voltajes de circuito abierto, alcanzado los  $560 \text{ mV}$ , mientras que la celda texturizada con mejor  $V_{OC}$  está bastante cerca, alcanzando  $552 \text{ mV}$ . Al comparar con el método de un paso, se observa la misma tendencia, donde las celdas texturizadas tienen un

**Tabla 3.7:** *Parámetros característicos de las celdas solares obtenidos a partir de curvas J-V, para celdas de homojuntura fabricadas por el método de dos pasos.*

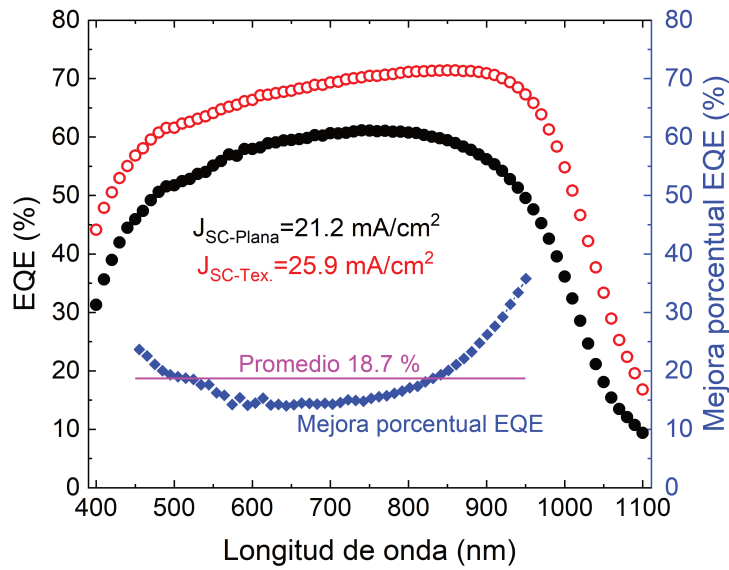
Sustrato	Efi. [%]	FF	$R_S$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$R_P$ [ $K\Omega \text{ cm}^2$ ]
10 – 20 $\Omega \text{ cm}$ Plana	8,8	0,69	1,0	1,1
10 – 20 $\Omega \text{ cm}$ Texturada	9,9	0,66	1,1	3,5
30 – 50 $\Omega \text{ cm}$ Plana	7,9	0,62	1,0	0,4
30 – 50 $\Omega \text{ cm}$ Texturada	9,3	0,65	1,1	0,8

mejor  $J_{SC}$  comparado con sus celdas de referencia. Esto constituye una evidencia experimental de que los macroporos en la superficie aumentan significativamente la colección de luz y por lo tanto la  $J_{SC}$ . Por otro lado, también se registran valores más altos de  $V_{OC}$  cuando se emplea el método de dos pasos, tanto para los dispositivos planos como para los dispositivos texturizados. Basado en que también se obtuvieron valores más bajos de  $R_{sheet}$  utilizando el método de dos pasos, se puede concluir que en este caso estamos teniendo un emisor (capa  $n$ ) con mayor concentración de dopantes, al menos en la superficie. Esto podría operar como una estructura de emisor selectivo, donde se forma una región fuertemente dopada bajo los contactos, alejando así los portadores minoritarios de la interfaz del contacto y previniendo la recombinación superficial.<sup>[49]</sup>

En la Tabla 3.7 se presentan los demás parámetros calculados a partir de las curvas J-V. Se observa nuevamente que las eficiencias en las celdas fabricadas sobre sustratos texturizados son mayores a las conseguidas en los sustratos planos y que en este caso se obtuvieron valores de eficiencia más altos, que llegan casi al 10 % para la celda texturizada fabricada sobre el sustrato de menor resistividad. Sin embargo, se siguen observado valores bajos del factor de llenado, lo cual está relacionado con la resistencia en serie, cuyos valores siguen siendo altos cuando se comparan con los valores típicamente obtenidos en celdas solares de silicio monocristalino.

En la Figura 3.17 se presenta la comparación entre mediciones de EQE para la celda texturizada con mejor eficiencia y su celda de referencia. En la figura se observa claramente que la celda fabricada sobre el sustrato texturizado exhibe una mejor respuesta de EQE, alcanzando valores máximos de alrededor de 71 %. En comparación, la celda fabricada sobre el sustrato plano alcanza valores máximos que rondan el 61 %. Una vez más, si se compran los valores de  $J_{SC}$  calculados a partir de EQE con lo obtenidos de las curvas J-V, se observa que los valores obtenidos a partir





**Figura 3.17:** Eje izquierdo: Espectros de EQE para celdas fabricadas sobre un sustrato texturizado (en rojo) y uno plano (en negro). Eje derecho: Mejora porcentual de la celda texturizada con respecto a la celda plana y mejora promedio (en magenta).

de EQE son ligeramente más bajos, del mismo modo que ocurría con los dispositivos fabricados por el método de un paso. Como se explicó anteriormente, esta pequeña diferencia puede ser ocasionada por la diferencia de temperaturas alcanzadas por el dispositivo durante las mediciones de curvas J-V y de EQE.

Para comprender mejor el comportamiento del espectro de EQE de la celda texturizada con respecto a la celda plana, en la Figura 3.17 se incluye un gráfico que cuantifica la mejora porcentual de la celda texturizada con respecto a la celda plana (eje derecho) y la mejora promedio (línea magenta). Se observa que con respecto a la celda plana, la celda texturizada tiene una mejora en la eficiencia cuántica externa en todo el espectro, pero obteniendo mejores valores de EQE para longitudes de onda entre 850 y 900 nm donde supera el promedio. Este comportamiento puede atribuirse a que el texturizado permite que la luz recorra una mayor distancia dentro de la celda, favoreciendo que la radiación de mayor longitud de onda se absorba mejor a pesar de tener un coeficiente de absorción más bajo.

Finalmente, para contrastar los resultados obtenidos al fabricar celdas solares utilizando el método de uno y dos pasos, en la Tabla 3.8 se resumen los parámetros obtenidos para los mejores dispositivos obtenidos utilizando cada uno de los métodos. Como puede observarse, el método de dos pasos tuvo mejores resultados tanto en dispositivos planos como porosos. Este hecho puede atribuirse a que, utilizando el método de dos pasos, se forma un emisor con mayor concentración de dopantes de fósforo y a su vez existe menos cantidad de fósforo inactivo.<sup>[41,47]</sup>

**Tabla 3.8:** *Parámetros de las celdas solares con mayor eficiencia fabricadas por el método de uno y dos pasos.*

Método	Sustrato	$J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{OC}$ [mV]	$\eta$ [%]	$FF$	$R_S$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$R_P$ [K $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]
Un paso	10-20 $\Omega$ cm Plano	18,4	537	6,9	0,65	0,9	1,3
	10-20 $\Omega$ cm Texturizado	22,9	524	7,8	0,67	1,0	1,0
	30-50 $\Omega$ cm Plano	17,7	540	6,4	0,65	1,3	1,4
	30-50 $\Omega$ cm Texturizado	22,0	520	7,6	0,66	1,5	0,4
Dos pasos	10-20 $\Omega$ cm Plano	22,9	560	8,8	0,69	1,0	1,1
	10-20 $\Omega$ cm Texturizado	27,0	552	9,9	0,66	1,1	3,5
	30-50 $\Omega$ cm Plano	23,6	548	7,9	0,62	1,0	0,4
	30-50 $\Omega$ cm Texturizado	25,7	546	9,3	0,65	1,1	0,8

### 3.5. Conclusiones

Se comparó experimentalmente el desempeño obtenido para celdas solares de homojuntura fabricadas utilizando  $POCl_3$  y  $PCl_3$  como fuentes líquidas de fósforo para la formación del emisor. Los experimentos revelaron que los dispositivos fabricados con  $POCl_3$  exhibieron un mejor rendimiento en términos de parámetros como la corriente de corto circuito, el voltaje de circuito abierto y la eficiencia.

Además, se logró con éxito la creación de un programa para el ajuste de las curvas J-V de las celdas solares. Este programa se basa en la resolución de la ecuación del modelo de un diodo y dos resistencias mediante el uso de funciones de Lambert W. La implementación de este programa posibilitó el cálculo de manera sencilla, directa y altamente precisa de las resistencias en serie y en paralelo de los dispositivos fabricados a lo largo de la Tesis.

Por otro lado, se logró la fabricación y caracterización de sustratos de silicio macroporoso en obleas de silicio cristalino tipo  $p$  con diferentes resistividades. Estos sustratos se utilizaron para fabricar y caracterizar celdas de homojuntura de silicio en los que se aplicó un texturizado con silicio macroporoso en su superficie. Los resultados de las celdas texturizadas se compararon con los obtenidos en celdas planas de referencia. En la fabricación de las celdas planas y texturizadas, se emplearon los

métodos de difusión térmica de fósforo de uno y dos pasos, y los resultados experimentales confirmaron un mejor rendimiento de los dispositivos fabricados mediante el método de dos pasos.

### 3.6. Apéndice

Programa para calcular los parámetros del circuito equivalente del modelo de un diodo:

```

clear
clc
close all
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%This program fits IV curves using LambertW functions to find
%Rs, Rsh=Rp, a, IO, and Ipv
%This program sweeps different values for the ideality factor
%Input parameter: Voc, Isc, Rs, Rsh.
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

tic
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Load Data %%%%%%%%%
Datos= load ('Archivo.dat');
Datos = fullfile(Directorio, Archivo);
V=Datos(:,1);
I=Datos(:,2);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Constants %%%%%%%%%
T=307;           %---> Temperature [k]
K_B=8.61733*10^-5; %---> Boltzman [eV/K]
q=1.602176*10^-19; %---> Elementary charge [C]
Vt=K_B*T;       %---> Eq. (2)

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Manual Seed Parameters %%%%%%%%%
a0=1.2;          %---> First ideality factor []
aend=2.0;        %---> Last ideality factor []
astep=0.1;       %---> step size
Rs0=0.1;         %---> from slope method
Rsh0=50;         %---> from slope method
Voc=0.524;       %---> from IV curve
Isc=0.56;        %---> from IV curve
IO0=((Rsh0+Rs0)*Isc-Voc)/(Rsh0*exp(Voc/(a0*Vt)));
Ipv0=((Rsh0+Rs0)/(Rsh0))*Isc;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Lambert W %%%%%%%%%
lb = [1.1, 0, 0, 0, 0];

```

```

ub = [aend, Inf, Inf, 100, 100];
options = optimoptions(@lsqcurvefit,'Algorithm','trust-region-
    reflective','MaxIterations', 800,'MaxFunEvals', 10000, 'TolFun'
    ,1e-8,'TolX',1e-8, 'StepTolerance', 1e-10); %'display','iter');
A=[a0:astep:aend];
%sweep ideality factor
for i=1:length(A)
    x0(:,i)=[A(i), Rs0,Rsh0, I00, Ipv0];
    [x(:,i),resnorm(:,i),residual, exitflag(:,i)]=lsqcurvefit(fun2(
        x0,V,Vt),x0(:,i),V,I, lb, ub, options) ;
    lsqfit(:,i)=feval(fun2(x0,V,Vt),x(:,i),V);
    L1fit(i)=sum(abs(I-lsqfit(:,i)));
    end
B=[A' resnorm' exitflag'];
[~, s]=sort(B(:,2));
bestfit1=feval(fun2(x0,V,Vt),x(:,s(1)),V);
bestfit2=feval(fun2(x0,V,Vt),x(:,s(2)),V);
bestfit3=feval(fun2(x0,V,Vt),x(:,s(3)),V);
R2_1=Rsquared(I,bestfit1);
R2_2=Rsquared(I,bestfit2);
R2_3=Rsquared(I,bestfit3);

%% Calculated Parameters LambertW+lsqFit
Parameters={'a'; 'Rs'; 'Rsh'; 'I0'; 'Ipv'; 'Rsquared'; 'a_seed'};
Fit1=[x(:,s(1));R2_1;A(s(1))];
Fit2=[x(:,s(2));R2_2;A(s(2))];
Fit3=[x(:,s(3));R2_3;A(s(3))];

%%%%%
plot(V,I, 'kd', 'markersize', 5, 'linewidth', 1)
hold on
plot(V, bestfit1, 'r-', 'linewidth', 1)
plot(V, bestfit2, 'b-')
lgd = legend({'Data', 'bestfit', 'bestfit2'},'FontSize',12, '
    TextColor','k','Location', 'west');
title('Data and Fitted Curve')
grid on

toc

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% fun2
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%LambertW function taken from Taciuc et al. 2014 doi
:10.1063/1.4992595

```

```

function [y]=fun2(x,V,Vt)
y=@(x,V)-V/(x(2)+x(3))-(lambertw((x(2)*x(4)*x(3)*exp((x(3).*(x(2)*x(5)+x(2)*x(4)+V)))/(x(1)*Vt*(x(2)+x(3)))))/(x(1)*Vt*(x(2)+x(3)))*Vt*x(1))./x(2)+(x(3)*(x(4)+x(5)))/(x(2)+x(3));
end

```

## Bibliografía

- [1] Bernice Mae Yu Jeco-Espaldon, Ryo Tamaki, Maxime Giteau, Hao Xu, Nazmul Ahsan, Richard R King, and Yoshitaka Okada. Electrical passivation of III-V multijunction solar cells with luminescent coupling effect. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 249:112045, 2023.
- [2] John F Geisz, Ryan M France, Kevin L Schulte, Myles A Steiner, Andrew G Norman, Harvey L Guthrey, Matthew R Young, Tao Song, and Thomas Moriarty. Six-junction III–V solar cells with 47.1 % conversion efficiency under 143 Suns concentration. *Nature energy*, 5(4):326–335, 2020.
- [3] Sai Meghasena Chavali, John Roller, Mario Dagenais, and Behrang H Hamadani. A comparative study of subcell optoelectronic properties and energy losses in multijunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 236:111543, 2022.
- [4] Daniel Perez-del Rey, Lidon Gil-Escrig, Kassio PS Zanoni, Chris Dreessen, Michele Sessolo, Pablo P Boix, and Henk J Bolink. Molecular passivation of MoO<sub>3</sub>: band alignment and protection of charge transport layers in vacuum-deposited perovskite solar cells. *Chemistry of Materials*, 31(17):6945–6949, 2019.
- [5] Pedro Hierrezuelo-Cardet, Anderzon F Palechor-Ocampo, Jorge Caram, Federico Ventosinos, Daniel Pérez-del Rey, Henk J Bolink, and Javier A Schmidt. External quantum efficiency measurements used to study the stability of differently deposited perovskite solar cells. *Journal of Applied Physics*, 127(23):235501, 2020.
- [6] Jeffrey A Christians, Philip Schulz, Jonathan S Tinkham, Tracy H Schloemer, Steven P Harvey, Bertrand J Tremolet de Villers, Alan Sellinger, Joseph J Berry, and Joseph M Luther. Tailored interfaces of unencapsulated perovskite solar cells for 1,000 hour operational stability. *Nature Energy*, 3(1):68–74, 2018.
- [7] Huifeng Yao and Jianhui Hou. Recent advances in single-junction organic solar cells. *Angewandte Chemie*, 134(37):e202209021, 2022.
- [8] Zhong Zheng, Jianqiu Wang, Pengqing Bi, Junzhen Ren, Yafei Wang, Yi Yang, Xiaoyu Liu, Shaoqing Zhang, and Jianhui Hou. Tandem organic solar cell with 20.2% efficiency. *Joule*, 6(1):171–184, 2022.
- [9] Jianhua Jing, Sheng Dong, Kai Zhang, Zhisheng Zhou, Qifan Xue, Yu Song, Zurong Du, Minrun Ren, and Fei Huang. Semitransparent organic solar cells with efficiency surpassing 15%. *Advanced Energy Materials*, 12(20):2200453, 2022.
- [10] Graham H Carey, Ahmed L Abdelhady, Zhijun Ning, Susanna M Thon, Osman M Bakr, and Edward H Sargent. Colloidal quantum dot solar cells. *Chemical Reviews*, 115(23):12732–12763, 2015.

- [11] Zhenyu Yang, James Z Fan, Andrew H Proppe, F Pelayo García de Arquer, David Rossouw, Oleksandr Voznyy, Xinzheng Lan, Min Liu, Grant Walters, Rafael Quintero-Bermudez, et al. Mixed-quantum-dot solar cells. *Nature Communications*, 8(1):1325, 2017.
- [12] Jianyu Yuan, Abhijit Hazarika, Qian Zhao, Xufeng Ling, Taylor Moot, Wanli Ma, and Joseph M Luther. Metal halide perovskites in quantum dot solar cells: progress and prospects. *Joule*, 4(6):1160–1185, 2020.
- [13] ITRPV. International Technology Roadmap for Photovoltaic, 2022. URL <https://www.vdma.org/international-technology-roadmap-photovoltaic>. Visitado 11/09/23.
- [14] Wisam J Aziz, Asmiet Ramizy, K Ibrahim, Z Hassan, and Khalid Omar. The effect of anti-reflection coating of porous silicon on solar cells efficiency. *Optik*, 122(16):1462–1465, 2011.
- [15] Tayyar Dzhafarov and Ayaz Bayramov. *Handbook of Porous Silicon: Porous silicon and solar cells*, volume 2. Springer International Publishing, 2018.
- [16] Michael J Sailor. *Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [17] Volker Lehmann. *Electrochemistry of silicon: instrumentation, science, materials and applications*. Wiley-VCH, 2002.
- [18] Valery Yu Yerokhov and Ihor I Melnyk. Porous silicon in solar cell structures: a review of achievements and modern directions of further use. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 3(4):291–322, 1999.
- [19] TD Dzhafarov, SS Aslanov, SH Ragimov, MS Sadigov, and S Aydin Yuksel. Effect of nanoporous silicon coating on silicon solar cell performance. *Vacuum*, 86(12):1875–1879, 2012.
- [20] Hongzhao Li, Kyung Kim, Brett Hallam, Bram Hoex, Stuart Wenham, and Malcolm Abbott. POCl<sub>3</sub> diffusion for industrial Si solar cell emitter formation. *Frontiers in Energy*, 11(1):42–51, 2017.
- [21] Shaista Amin, M Mumtaz Alam, Mymoona Akhter, AK Najmi, Nadeem Siddiqui, Asif Husain, and M Shaquiquzzaman. A review on synthetic procedures and applications of phosphorus oxychloride (POCl<sub>3</sub>) in the last biennial period (2018–19). *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 196(3):211–274, 2020.
- [22] Ariel G. Benvenuto. *Desarrollo de celdas solares de silicio policristalino en láminas delgadas a partir de clorosilanos utilizando reactores de CVD: deposición y caracterización*. Ph.D Thesis, Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, Universidad Nacional de Rosario, 2014.
- [23] M Kermaniha, M Kolahdouz, N Manavizadeh, H Aghababa, M Elahi, M Iraj, E Asl-Soleimani, and Henry H Radamson. Systematic optimization of phosphorous diffusion for solar cell application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27:13086–13092, 2016.

- [24] Hannu S Laine, Ville Vähänissi, Zhengjun Liu, Haibing Huang, Ernesto Magaña, Ashley E Morishige, Nabil Khelifati, Sebastian Husein, Barry Lai, Mariana Bertoni, et al. Finite-vs. infinite-source emitters in silicon photovoltaics: Effect on transition metal gettering. In *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pages 0678–0680. IEEE, 2016.
- [25] MS Kukurudziak. Diffusion of phosphorus in technology for manufacturing silicon pin photodiodes. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 25(4):385–393, 2022.
- [26] SM Sze and Kwok K Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- [27] WG Pfann and W Van Roosbroeck. Radioactive and photoelectric p-n junction power sources. *Journal of Applied Physics*, 25(11):1422–1434, 1954.
- [28] Javier Cubas, Santiago Pindado, and Carlos De Manuel. Explicit expressions for solar panel equivalent circuit parameters based on analytical formulation and the Lambert W-function. *Energies*, 7(7):4098–4115, 2014.
- [29] Javier Cubas, Santiago Pindado, and Marta Victoria. On the analytical approach for modeling photovoltaic systems behavior. *Journal of Power Sources*, 247:467–474, 2014.
- [30] Marcelo Gradella Villalva, Jonas Rafael Gazoli, and Ernesto Ruppert Filho. Comprehensive approach to modeling and simulation of photovoltaic arrays. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 24(5):1198–1208, 2009.
- [31] TC Banwell and A Jayakumar. Exact analytical solution for current flow through diode with series resistance. *Electronics Letters*, 36(4):1, 2000.
- [32] M Taciuc and A Crăciunescu. Application of the Lambert W-function for a PV module parameters’ estimation. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1863, page 420007. AIP Publishing LLC, 2017.
- [33] JP Charles, M Abdelkrim, YH Muoy, and P Mialhe. A practical method of analysis of the current-voltage characteristics of solar cells. *Solar Cells*, 4(2):169–178, 1981.
- [34] Eric K Propst and Paul A Kohl. The electrochemical oxidation of silicon and formation of porous silicon in acetonitrile. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(4):1006, 1994.
- [35] Melissa M Rieger and Paul A Kohl. Mechanism of (111) silicon etching in HF-acetonitrile. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(5):1490, 1995.
- [36] EA Ponomarev and C Lévy-Clément. Macropore Formation on p-Type Si in fluoride containing organic electrolytes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1(1):42, 1998.
- [37] RB Wehrspohn, J-N Chazalviel, and F Ozanam. Macropore formation in highly resistive p-type crystalline silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(8):2958, 1998.
- [38] RB Wehrspohn, J-N Chazalviel, F Ozanam, and I Solomon. Electrochemistry and photoluminescence of porous amorphous silicon. *Thin Solid Films*, 297(1-2):5–8, 1997.

- [39] V Lehmann and S Ronnebeck. The physics of macropore formation in low-doped p-type silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(8):2968, 1999.
- [40] KJ Chao, SC Kao, CM Yang, MS Hseu, and TG Tsai. Formation of high aspect ratio macropore array on p-type silicon. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3(10):489, 2000.
- [41] Hongzhao Li, Brett Hallam, Stuart Wenham, and Malcolm Abbott. Oxidation drive-in to improve industrial emitter performance by POCl<sub>3</sub> diffusion. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 7(1):144–152, 2016.
- [42] Hannes Wagner, Amir Dastgheib-Shirazi, Byungsul Min, Ashley E Morishige, Michael Steyer, Giso Hahn, Carlos del Cañizo, Tonio Buonassisi, and Pietro P Altermatt. Optimizing phosphorus diffusion for photovoltaic applications: Peak doping, inactive phosphorus, gettering, and contact formation. *Journal of Applied Physics*, 119(18), 2016.
- [43] André Augusto, Stanislau Y Herasimenka, Richard R King, Stuart G Bowden, and Christiana Honsberg. Analysis of the recombination mechanisms of a silicon solar cell with low bandgap-voltage offset. *Journal of Applied Physics*, 121(20), 2017.
- [44] Mark John Kerr. *Surface, emitter and bulk recombination in silicon and development of silicon nitride passivated solar cells*. Ph.D Thesis, Australian National University, 2002.
- [45] BL Morris and LE Katz. Reduction of excess phosphorus and elimination of defects in phosphorus emitter diffusions. *Journal of The Electrochemical Society*, 125(5):762, 1978.
- [46] D Nobili, A Armigliato, M Finnetti, and S Solmi. Precipitation as the phenomenon responsible for the electrically inactive phosphorus in silicon. *Journal of Applied Physics*, 53(3):1484–1491, 1982.
- [47] Amir Dastgheib-Shirazi, Michael Steyer, Gabriel Micard, Hannes Wagner, Pietro P Altermatt, and Giso Hahn. Relationships between diffusion parameters and phosphorus precipitation during the POCl<sub>3</sub> diffusion process. *Energy Procedia*, 38:254–262, 2013.
- [48] Hongzhao Li, Kyung Kim, Brett Hallam, Bram Hoex, Stuart Wenham, and Malcolm Abbott. POCl<sub>3</sub> diffusion for industrial Si solar cell emitter formation. *Frontiers in Energy*, 11:42–51, 2017.
- [49] Stuart Ross Wenham and Martin Andrew Green. Self aligning method for forming a selective emitter and metallization in a solar cell, August 6 2002. US Patent 6,429,037.



# Capítulo 4

## Fotoconductividad de películas delgadas de MAPbI<sub>3</sub> evaporadas sobre diferentes sustratos

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos al usar mediciones de fotoconductividad dependientes del tiempo para estudiar la dinámica de los portadores de carga bajo iluminación en películas delgadas de MAPbI<sub>3</sub>. Las muestras se depositaron por sublimación térmica sobre diferentes sustratos. Experimentalmente, se muestra que el sustrato tiene un efecto profundo en el comportamiento de la perovskita y que las mediciones de fotoconductividad son lo suficientemente sensibles para explorar estos comportamientos. Además, se propone un modelo basado en la estadística de Shockley-Read-Hall que puede explicar las diferentes respuestas de fotoconductividad cambiando sólo los valores relativos de los diferentes coeficientes de captura y la posición del nivel de Fermi. Los resultados presentados en este capítulo se encuentran publicados en la revista *Energy Technology*.<sup>[1]</sup>

### 4.1. Introducción

En los últimos años, el uso de perovskitas como capa activa en celdas fotovoltaicas ha dado lugar a un notable aumento en la eficiencia de conversión de los dispositivos que emplean este material, partiendo desde un 3,8% en 2009,<sup>[2]</sup> hasta alcanzar actualmente un 26,1%.<sup>[3]</sup> Este avance, ha impulsado en gran medida el desarrollo de un material que ha demostrado ser muy variable e inestable en sus propiedades, siendo precisamente la inestabilidad el principal desafío para la adopción de las celdas solares de perovskita (CSP) como una nueva tecnología fotovoltaica

de bajo costo y alto rendimiento.<sup>[4-6]</sup> Además, la presencia de trampas y centros de recombinación (CR) derivados de impurezas químicas y/o defectos estructurales, junto con la singular conducción iónica de la perovskita, tienen implicaciones negativas en el rendimiento del dispositivo.

Dentro de la variedad de perovskitas órgano-inorgánicas existentes, el triyoduro de plomo y metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  o  $\text{MAPbI}_3$ ) destaca como el miembro más estudiado y ampliamente utilizado como capa absorbente en CSP. El  $\text{MAPbI}_3$  presenta un gap directo de aproximadamente  $1,6\text{ eV}$ , una alta capacidad de absorción óptica, un borde de absorción definido, un prolongado tiempo de vida de portadores y una buena longitud de difusión.<sup>[7-11]</sup> Además, las CSP pueden ofrecer notables ventajas para la industria fotovoltaica, ya que pueden producirse mediante diversos procesos sencillos, como la deposición por pulverización (*spray deposition*),<sup>[12,13]</sup> el recubrimiento por rotación (*spin coating*),<sup>[14,15]</sup> y la evaporación en vacío,<sup>[16,17]</sup> entre otros métodos. Sin embargo, la preparación de perovskitas órgano-inorgánicas mediante *spin coating*, que es el método de síntesis más comúnmente utilizado hasta la fecha, implica numerosos parámetros que dan lugar a una gran variabilidad en las propiedades de los materiales preparados en diferentes laboratorios. Por otro lado, la evaporación al vacío brinda un mayor control sobre las variables operativas y permite obtener muestras con una alta calidad cristalina e interfaces suaves.<sup>[18]</sup>

Se sabe que el sustrato sobre el cual crece la película de perovskita influye en las propiedades finales del material.<sup>[19,20]</sup> En las celdas solares de perovskita, la capa absorbente crece sobre diferentes capas de transporte o pasivación, dependiendo de la arquitectura *p-i-n* o *n-i-p* del dispositivo. Para las celdas solares *p-i-n* depositadas por evaporación, se suele utilizar la combinación Vidrio/ITO/MoO<sub>3</sub>/TaTm/ $\text{MAPbI}_3$ , donde ITO es óxido de indio y estaño, el óxido de molibdeno se utiliza como capa extractora de huecos, y el N<sub>4</sub>,N<sub>4</sub>,N<sub>4</sub>',N<sub>4</sub>'-tetra([1,1'-bifenil]-4-il)-[1,1':4',1'-terfenil]-4,4'-diamina (TaTm) como capa transportadora de huecos.<sup>[16,21]</sup> Normalmente se elige TaTm debido a sus condiciones de sublimación muy estables y a su tendencia a formar películas completamente amorfas.<sup>[22]</sup> Para la configuración *n-i-p*, en la mayoría de los casos se utiliza un óxido inorgánico como TiO<sub>2</sub> o SnO<sub>2</sub>. Sin embargo, cuando se utilizan estas capas inorgánicas, a menudo se observa una histéresis significativa en las curvas corriente-voltaje (I-V) que son características de las CSP. Para mitigar esto, a menudo se utilizan fulerenos entre el óxido inorgánico y la capa de perovskita. Por lo tanto, la perovskita se deposita sobre una fina capa de fullereno.<sup>[23-25]</sup> Por otra parte, en la bibliografía existen diferentes autores que reportan que un exceso de  $\text{PbI}_2$  formado en la interfaz entre la capa extractora de carga y la película de perovskita tiene efectos sobre el rendimiento final de la celda solar.<sup>[26,27]</sup> La influencia de los sustratos, especialmente TaTm, C<sub>60</sub> y  $\text{PbI}_2$ , sobre las propieda-

des de las perovskitas órgano-inorgánicas es un tema que requiere una investigación más profunda.

En cuanto a las técnicas de caracterización, los métodos ópticos se han utilizado ampliamente,<sup>[9,20,28,29]</sup> mientras que las medidas de conductividad, aunque muy importantes para caracterizar el rendimiento de las CSP, se han utilizado en menor medida. Entre las técnicas basadas en la conductividad, la espectroscopia de impedancia es una de las técnicas más utilizadas. Sin embargo, para interpretar sus resultados son necesarios modelos muy sofisticados, lo que a veces conduce a conclusiones contradictorias.<sup>[30–32]</sup> Por otro lado, las medidas de fotoconductividad pueden proporcionar información sobre los procesos de generación, transporte y recombinación de carga bajo iluminación. *Basumatary y Agarwal*<sup>[33]</sup> estudiaron estos procesos en películas delgadas de MAPbI<sub>3</sub> obtenidas por evaporación térmica y recubrimiento por inmersión (*dip coating*). Su estudio se centró en la influencia de la temperatura, la duración de la iluminación y la intensidad de la iluminación en la fotocorriente. En ese estudio, el comportamiento transitorio se estudió ajustando con funciones exponenciales las curvas de decaimiento de corriente obtenidas experimentalmente. De forma similar, *Gordillo et al.*<sup>[34]</sup> proporcionaron información sobre los mecanismos de los portadores que afectan a los procesos de atrapamiento y recombinación, a partir de un ajuste de medidas de fotocorriente transitoria en películas delgadas de MAPbI<sub>3</sub>, MAPbI<sub>2</sub>Br, y MAPbI<sub>2</sub>Cl preparadas mediante *spin coating*. En ambos trabajos, las curvas de aumento y disminución de la fotocorriente se ajustaron utilizando el método propuesto por *Serfaty y Joshi*,<sup>[35]</sup> que supone que la forma de las curvas de relajación puede describirse mediante términos multiexponenciales.

En este trabajo se propone una metodología diferente, que consiste en resolver las ecuaciones de balance para huecos y electrones libres con un modelo que tiene en cuenta los procesos de atrapamiento y recombinación. La resolución de estas ecuaciones diferenciales para diferentes conjuntos de parámetros nos permite reproducir cualitativamente los comportamientos medidos. Este tipo de aproximación para estudiar fenómenos de fotoconductividad transitoria se han utilizado para estudiar GaN crecido epitaxialmente,<sup>[36,37]</sup> 4H-SiC,<sup>[38]</sup> y a-Si:H.<sup>[39]</sup> Proceder de esta manera, en lugar de ajustar con funciones exponenciales, es preferible ya que da una mayor comprensión de los fenómenos físicos en los procesos de recombinación, entendiendo el papel de los diferentes tipos de defectos. Además, podría permitir la interpretación de un comportamiento más complicado como el *overshooting* que se verá en la Sección 4.3, que no puede ser explicado por funciones exponenciales.

Este capítulo se organiza como sigue. En la Sección 4.2, se dan los detalles experimentales. En la Sección 4.3 se presentan los resultados experimentales. En la

Sección 4.4 se describe el modelo propuesto y los supuestos realizados. En la Sección 4.5, se presentan los resultados del modelo teórico y se discute su potencial para reproducir los datos experimentales. Finalmente, en la Sección 4.6, se dan algunas conclusiones finales del trabajo presentado en este capítulo.

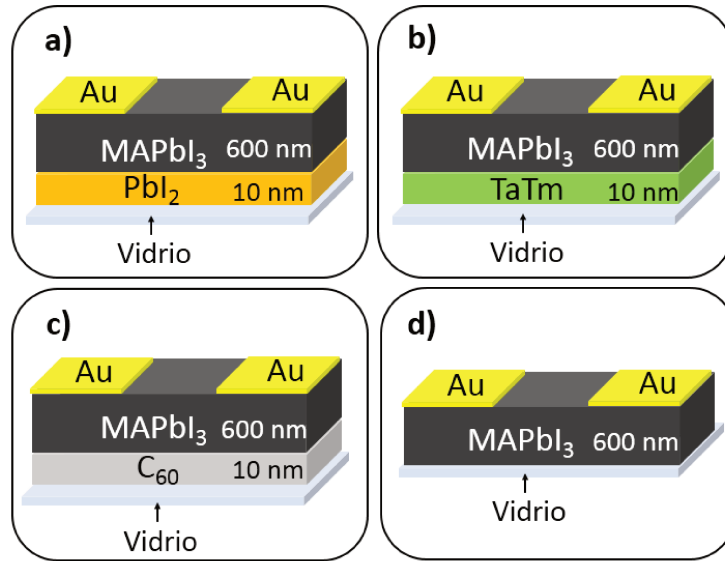
## 4.2. Métodos experimentales

### 4.2.1. Preparación de las muestras

El acceso a las muestras fue posible como resultado de una colaboración de nuestro grupo con el Instituto de Ciencias Moleculares (ICMol) de la Universidad de Valencia, España. Es importante destacar que las muestras no fueron fabricadas por integrantes de nuestro grupo sino que fueron enviadas al IFIS-Litoral para realizar el trabajo experimental.

Para la fabricación de las muestras se utilizaron productos comerciales, los sustratos de vidrio se adquirieron de Naranja Substrates. El TaTm fue proporcionado por Novald GmbH, el fullereno ( $C_{60}$ ) junto con el  $PbI_2$  se adquirieron de Sigma Aldrich y el  $CH_3NH_3I$  (MAI) se adquirió de Lumtec. Los sustratos de vidrio se limpiaron en un baño ultrasónico con detergente, agua desionizada e isopropanol; seguido de un tratamiento con UV- $O_3$ . Las muestras se transfirieron a una cámara de vacío dentro de una caja de guantes llena de  $N_2$  para la deposición de las diferentes capas. Se realizaron cuatro conjuntos de muestras en el mismo lote, con las siguientes estructuras: **a)** Vidrio/ $PbI_2$ /MAPbI<sub>3</sub>, **b)** Vidrio/TaTm/MAPbI<sub>3</sub>, **c)** Vidrio/ $C_{60}$ /MAPbI<sub>3</sub> y **d)** Vidrio/MAPbI<sub>3</sub> (ver Figura 4.1). En todos los casos, la perovskita fue depositada simultáneamente sobre los cuatro sustratos.

El método de deposición al vacío utilizado fue descrito con más detalle por *Perez del Rey et al.*<sup>[16]</sup> En resumen, el proceso consiste en colocar los polvos precursores en crisoles cerámicos separados, los cuales son calentados en alto vacío hasta que los materiales comienzan a sublimar. El uso de sensores de microbalanza de cuarzo permite controlar con precisión la tasa de evaporación de cada componente. Para las capas de  $PbI_2$ , TaTm y  $C_{60}$  el espesor fue de 10 nm. Por su parte, para la deposición de MAPbI<sub>3</sub>, se utilizaron yoduro de metilamonio ( $CH_3NH_3I$ ) y yoduro de plomo (II) ( $PbI_2$ ) en cantidades estequiométricas. Se controló el espesor de perovskita con un tercer sensor cerca del sustrato, logrando películas de 600 nm de espesor. Posteriormente, las muestras se transfirieron a otra cámara de vacío para depositar contactos de oro. En esta cámara, se utilizó un método similar de evaporación, pero con una temperatura suficiente para evaporar el metal, lograda mediante la aplicación de



**Figura 4.1:** Representación esquemática de las muestras, conformadas por películas delgadas de perovskita evaporadas sobre diferentes sustratos, **a)**  $PbI_2/MAPbI_3$ , **b)**  $TaTm/MAPbI_3$ , **c)**  $C_{60}/MAPbI_3$  y **d)** Vidrio/ $MAPbI_3$ .

una alta corriente a través de una navicilla de tungsteno que contiene las perlas de oro. Por último, las muestras fueron encapsuladas con  $Al_2O_3$  mediante el proceso de deposición de capa atómica (ALD, *atomic layer deposition*).

Para facilitar la lectura del documento, a partir de este punto las muestras serán denominadas como:

- a)  $PbI_2/MAPbI_3$
- b)  $TaTm/MAPbI_3$
- c)  $C_{60}/MAPbI_3$
- d) Vidrio/ $MAPbI_3$

#### 4.2.2. Mediciones eléctricas

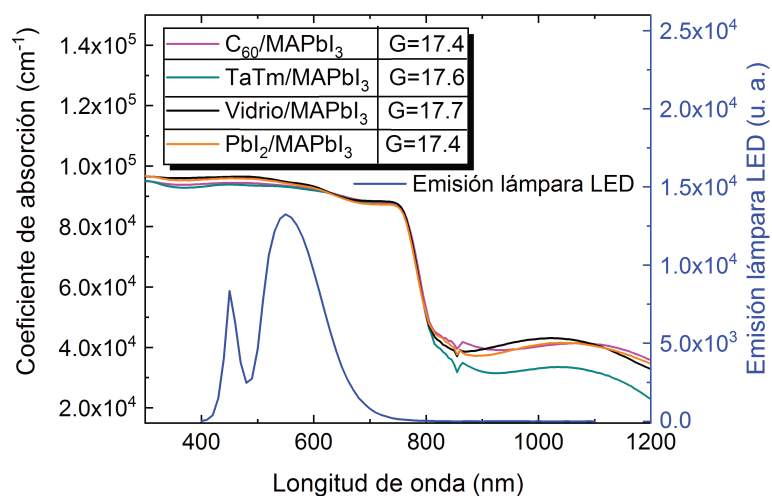
Las medidas de conductividad, en condiciones de oscuridad y bajo iluminación, se llevaron a cabo sobre las muestras ubicadas dentro de un criostato bombeado a una presión de  $10^{-6}$  Torr. Adicionalmente, se aplicó un voltaje constante de 20 V entre los contactos coplanares de oro, que estaban separados por una distancia de 2 mm. Las muestras se sometieron a ciclos simétricos de luz y oscuridad de una hora. En todos los casos, previo al inicio de cada experimento, las muestras se mantuvieron en oscuridad durante 30 minutos con el voltaje aplicado, con el propósito de estabilizar

las condiciones antes de las mediciones. Como se mencionó en el Capítulo 2, para los ciclos de iluminación se empleó una lámpara LED de 6 W, sin componente IR, con el fin de evitar el calentamiento excesivo de las muestras, y se controló la temperatura de las mismas para garantizar que se mantuvieran a temperatura ambiente. Las corrientes en condiciones de oscuridad e iluminación se registraron en función del tiempo tomando un dato cada 5 segundos.

## 4.3. Resultados

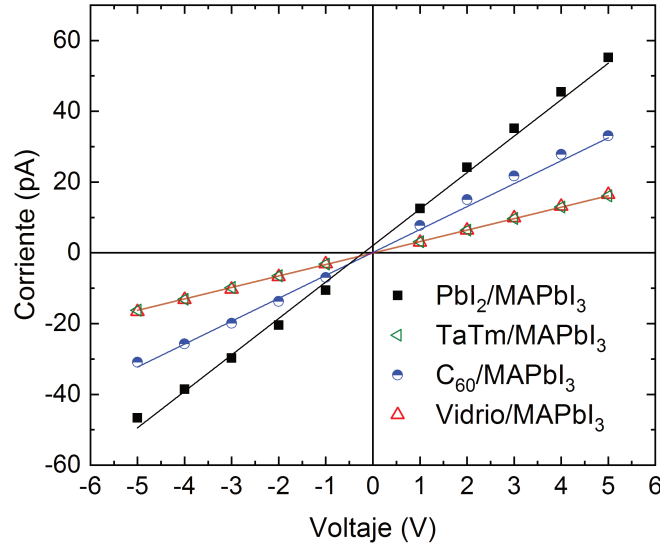
### 4.3.1. Coeficiente de absorción de las muestras

Para verificar si la tasa de generación de portadores fotogenerados ( $G$ ) varía significativamente durante las mediciones y entre las diferentes muestras, se determinaron los coeficientes de absorción en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) para cada muestra mediante mediciones de transmitancia y reflectancia óptica. Como se muestra en la Figura 4.2, los coeficientes de absorción de las películas delgadas de  $\text{PbI}_2/\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{TaTm}/\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{C}_{60}/\text{MAPbI}_3$  y Vidrio/ $\text{MAPbI}_3$  presentan pequeñas diferencias entre sí. Sin embargo, al multiplicarlos por el espectro de emisión de la lámpara LED utilizada durante la medición, se obtiene que las tasas de generación de las diferentes muestras son prácticamente idénticas, con una variación menor al 2%. Es importante destacar que las tasas de generación calculadas tienen unidades arbitrarias, ya que el espectro de emisión de la lámpara se midió en unidades arbitrarias, pero esto no debería afectar el resultado.



**Figura 4.2:** Coeficiente de absorción de películas delgadas de  $\text{PbI}_2/\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{TaTm}/\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{C}_{60}/\text{MAPbI}_3$  y Vidrio/ $\text{MAPbI}_3$  (eje izquierdo). Espectro de emisión lámpara LED (eje derecho).

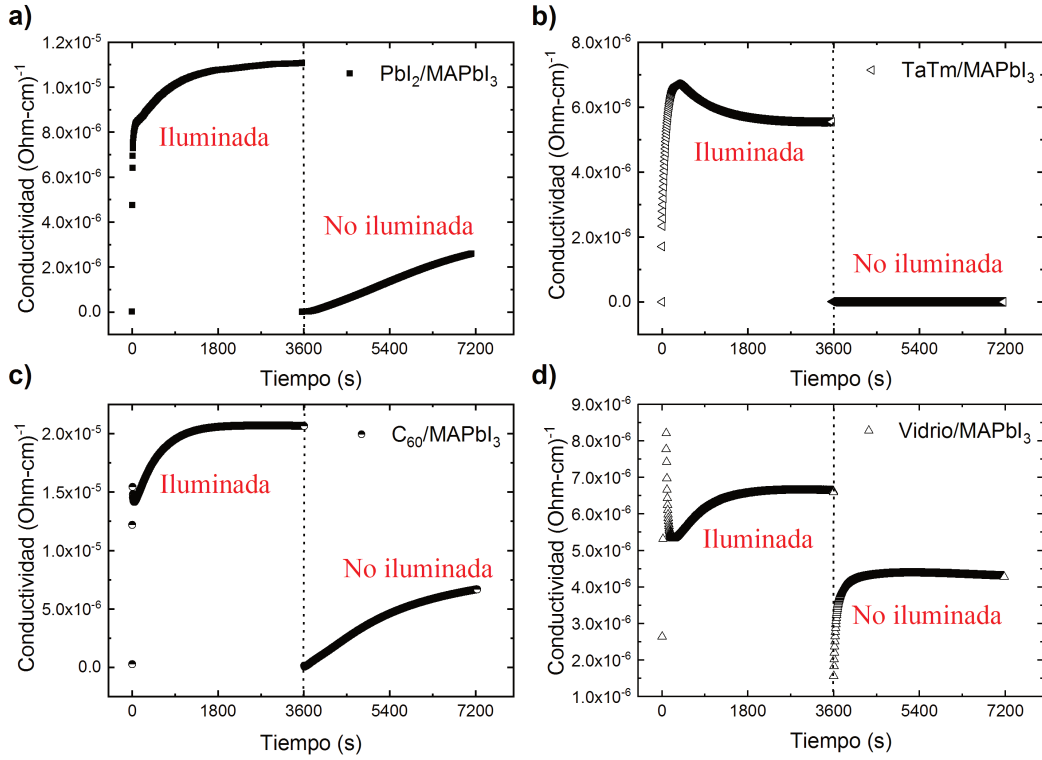
### 4.3.2. Mediciones eléctricas



**Figura 4.3:** Curva I-V de películas delgadas de  $\text{PbI}_2/\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{TaTm}/\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{C}_{60}/\text{MAPbI}_3$  y  $\text{Vidrio}/\text{MAPbI}_3$ .

Antes de realizar las mediciones de conductividad de las muestras, se verificó la ohmicidad de los contactos eléctricos mediante una curva corriente-voltaje (I-V). Como se muestra en la Figura 4.3, las curvas I-V se llevaron a cabo en un rango de voltajes de  $-5\text{ V}$  a  $5\text{ V}$ . En todas las muestras se observó una relación lineal entre la corriente y la diferencia de potencial, simétrica para valores positivos y negativos, lo que confirma que los contactos mantienen una resistencia eléctrica estable y cumplen la Ley de Ohm.

Después de verificados los contactos, se realizaron mediciones de conductividad a oscuras y bajo iluminación en las diferentes muestras. Como se explicó en la Introducción de este capítulo, investigar la influencia del sustrato en las propiedades de la película de perovskita resulta de gran interés, ya que el material absorbente puede crecer sobre distintas capas según la configuración del dispositivo. En la Figura 4.4 se muestra el comportamiento de los cuatro tipos de muestra estudiados después de encender o apagar la luz. En primer lugar, nos enfocaremos en el comportamiento posterior al encendido de la iluminación. La estructura  $\text{PbI}_2/\text{MAPbI}_3$  (ver Figura 4.4a) exhibe la respuesta de fotoconductividad observada con mayor frecuencia en perovskitas y otros materiales semiconductores,<sup>[35,40]</sup> la cual se caracteriza por un rápido incremento en los primeros segundos de iluminación, seguido de un aumento más gradual hasta alcanzar un valor estable. El drástico aumento en la conductividad de la muestra  $\text{PbI}_2/\text{MAPbI}_3$  al encender la luz se atribuye fácilmente a la rápida generación de pares electrón-hueco debido a la absorción de fotones con energías comparables o superiores a la energía de la banda prohibida. La estabiliza-



**Figura 4.4:** Respuestas de conductividad eléctrica para un ciclo de iluminación y oscuridad en películas delgadas de perovskita evaporadas sobre diferentes sustratos, **a)**  $PbI_2/MAPbI_3$ , **b)**  $TaTm/MAPbI_3$ , **c)**  $C_{60}/MAPbI_3$  y **d)**  $Vidrio/MAPbI_3$ .

ción posterior se debe al equilibrio entre la generación y recombinación de portadores, alcanzando así un estado estacionario. Es interesante destacar la escala de tiempos del proceso de estabilización, que requirió aproximadamente 2200 s para que la conductividad alcanzara un valor constante de alrededor de  $1,1 \times 10^{-5} \Omega^{-1}cm^{-1}$ . La conductividad en oscuridad, correspondiente al primer punto en la Figura 4.4a), es de  $2 \times 10^{-8} \Omega^{-1}cm^{-1}$ , lo que indica una ganancia fotoconductiva significativa de un factor 550.

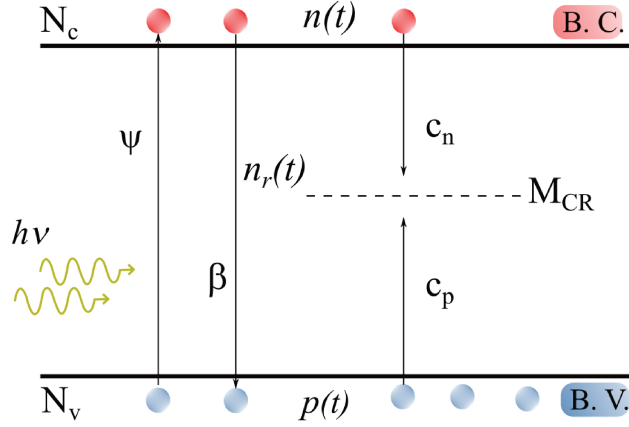
Por otro lado, la muestra  $TaTm/MAPbI_3$  (ver Figura 4.4b) exhibe un aumento más gradual de la fotoconductividad en las primeras instancias de iluminación, la cual continuó incrementándose hasta alcanzar un valor máximo alrededor de  $t = 300$  s. Después de alcanzar este valor máximo, la respuesta disminuyó, primero de manera rápida y luego más lentamente, hasta estabilizarse en un valor estacionario. Este comportamiento característico se conoce como *overshooting* y ha sido previamente observado en películas de perovskita  $MAPbI_3$ <sup>[33,34]</sup> y en monocristales  $MAPbX_3$  ( $X = I, Br, Cl$ ).<sup>[41,42]</sup> Es evidente que en estas muestras ocurre una interacción entre diferentes procesos de captura y recombinación, lo que genera este comportamiento particular que se discute más adelante.



Finalmente, las dos últimas muestras, evaporadas sobre  $C_{60}$  (ver Figura 4.4c) o simplemente sobre el vidrio (ver Figura 4.4d), mostraron un aumento casi instantáneo en la fotoconductividad en los primeros segundos de iluminación (considerando las escalas de tiempo de nuestras mediciones). Después de este rápido aumento, ambas muestras exhiben un comportamiento peculiar que, hasta donde tenemos conocimiento, no había 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 radica en la magnitud de la subida inicial, que es menor en la muestra  $C_{60}/MAPbI_3$  y mayor en la muestra Vidrio/ $MAPbI_3$  en comparación con el valor final en estado estacionario. Sin embargo, esta diferencia podría deberse a la resolución temporal de nuestras mediciones. En cualquier caso, este comportamiento complejo está relacionado con diferentes canales de captura y recombinación que compiten entre sí.

La creación de nuevos centros de recombinación causados por los portadores inyectados es una posibilidad que ha sido señalada por algunos autores.<sup>[43]</sup> Este proceso podría influir en la dependencia temporal de las curvas de fotoconductividad; sin embargo, la creación de centros de recombinación causaría una lenta disminución en la fotoconductividad debido al aumento de la tasa de recombinación, algo que sólo se observa en la Figura 4.4b) pero no para las otras estructuras. Para comprender mejor los fenómenos observados, se propone un modelo basado en la teoría de Shockley-Read-Hall,<sup>[44]</sup> que se discute en la siguiente sección.

Después de apagar la luz, las respuestas de conductividad muestran tres comportamientos diferentes (ver Figura 4.4). En el primer caso (estructuras  $PbI_2/MAPbI_3$  y  $C_{60}/MAPbI_3$ ), la conductividad inicialmente disminuye rápidamente al valor que tenía en  $t = 0$  s, seguido de un aumento constante que no se estabiliza incluso después de una hora en condiciones de oscuridad. En el segundo comportamiento (muestra  $TaTm/MAPbI_3$ ), la conductividad regresa al valor que tenía en un principio y permanece sin cambios. Por último, la conductividad de la muestra Vidrio/ $MAPbI_3$  exhibe una caída inicialmente drástica hasta un valor por debajo del valor que tenía en  $t = 0$  s, seguido de un rápido aumento hasta alcanzar un valor estable diferente del inicial. Más adelante en este Capítulo, se discutirá la posibilidad del modelo propuesto para reproducir también las tendencias de la conductividad a oscuras.



**Figura 4.5:** Esquema del modelo cinético propuesto para describir los comportamientos experimentales de la fotoconductividad.

## 4.4. Modelo Teórico

Para describir las mediciones de fotoconductividad obtenidas para películas delgadas de  $\text{PbI}_2/\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{TaTm}/\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{C}_{60}/\text{MAPbI}_3$  y Vidrio/ $\text{MAPbI}_3$ , se propone un modelo basado en la teoría de Shockley-Read-Hall.<sup>[44,45]</sup> En el modelo se plantea que el proceso de recombinación ocurre mediado por estados de defecto, con un único centro de recombinación para electrones y huecos ubicado alrededor del medio del gap (Figura 4.5). Las variables dependientes del tiempo son la concentración de electrones en la banda de conducción (BC),  $n(t)$ , la concentración de huecos en la banda de valencia (BV),  $p(t)$ , y la concentración de electrones en el centro de recombinación (CR),  $n_r(t)$ . La componente de excitación de la luz blanca con  $h\nu > 1,6 \text{ eV}$  produce una tasa de generación de electrones y huecos  $G = \psi(N_V - p)(N_C - n)$ , donde el coeficiente  $\psi$  está asociado a la matriz de convolución de las transiciones ópticas entre los estados iniciales ocupados ( $N_V - p$ ) y los estados finales desocupados ( $N_C - n$ ), donde  $N_V$  y  $N_C$  son las densidades de estados efectivas para la BV y la BC, respectivamente, que fueron extraídas de la literatura.<sup>[46]</sup> El modelo asume dos canales de recombinación; el primero es la recombinación banda a banda, que da una tasa de recombinación  $R_\beta = \beta n(t) p(t)$ , donde  $\beta$  es el coeficiente de recombinación bimolecular. El segundo canal de recombinación es a través del centro de recombinación, que según *Eames et al.*<sup>[47]</sup> (cálculos de primeros principios) y *Levine et al.*<sup>[46]</sup> (comprobado experimentalmente), debe estar en  $E_{CR} = 0,6 \text{ eV}$  por encima del borde de la banda de valencia, con una densidad total denominada  $M_{CR}$ . Suponemos que el nivel de trampa es de tipo aceptor, con lo cual es 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 de 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,  $n_r(t)$ .

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

$$\frac{dn}{dt} = \psi(N_v - p)(N_c - n) - \beta n p - c_n n (M_{CR} - n_r) \quad (4.1)$$

$$\frac{dn_r}{dt} = c_n n (M_{CR} - n_r) - c_p p n_r \quad (4.2)$$

$$\frac{dp}{dt} = \psi(N_v - p)(N_c - n) - \beta n p - c_p p n_r \quad (4.3)$$

El modelo tiene los siguientes tres supuestos implícitos:

- I. La carga espacial es insignificante, considerando contactos óhmicos ideales.
- II. La excitación produce una concentración de portadores en exceso en las bandas uniforme. No hay gradientes en las concentraciones de portadores, por lo tanto no hay difusión.
- III. Se supone que la reemisión térmica desde las trampas hacia las bandas es insignificante debido a la posición energética del CR cerca de la mitad de la banda prohibida (trampa profunda).

En la literatura ya se han planteado modelos similares para explicar el fenómeno de atrapamiento y recombinación en materiales tipo perovskita.<sup>[46,48,49]</sup> Además, se confirmó que añadir más vías de recombinación no mejora significativamente el ajuste de las curvas experimentales. Por lo tanto, se concluye que este es el modelo más sencillo capaz de reproducir las curvas de iluminación, como se detallará en la siguiente sección.

Las simulaciones se desarrollan en tres partes. Primero, se calculan 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, usando las ecuaciones

$$n_0 = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}}, \quad (4.4)$$

$$p_0 = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}}, \quad (4.5)$$

$$n_{r0} = \frac{M_{CR}}{1 + e^{\frac{E_{CR} - E_F}{k_B T}}}, \quad (4.6)$$

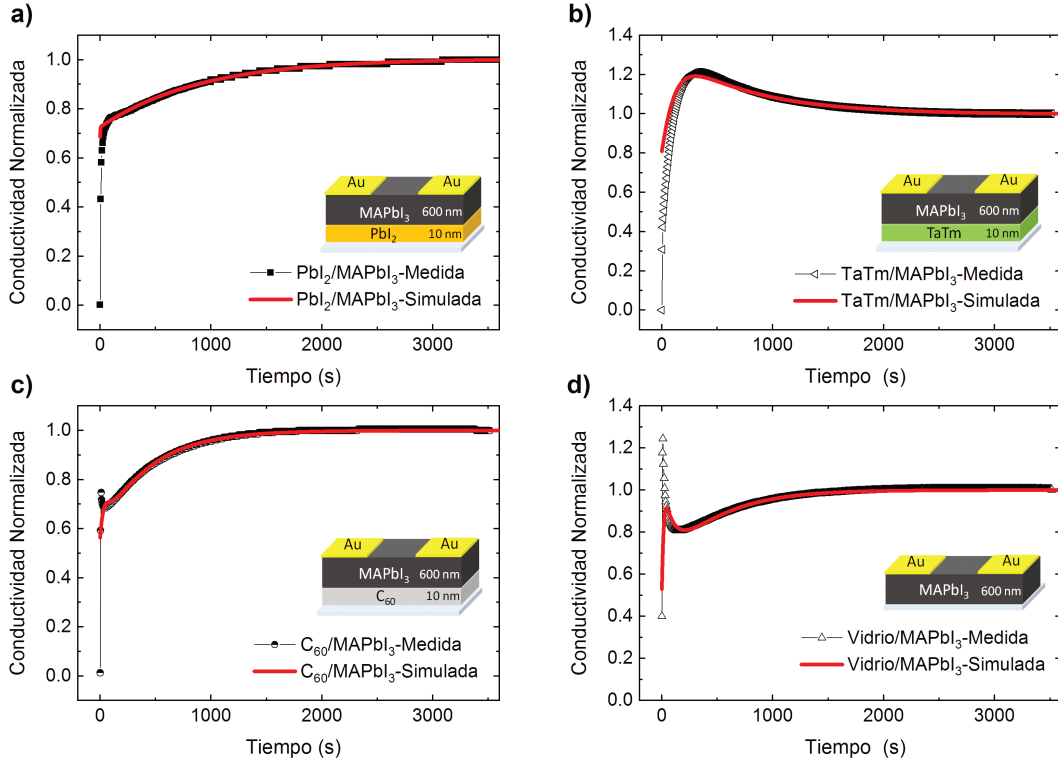
donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta. Segundo, bajo condiciones de iluminación ( $G > 0$ ), usamos las concentraciones encontradas bajo equilibrio a oscuras ( $n_0$ ,  $p_0$  y  $n_{r0}$ ) como los valores iniciales para ser usados en el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas no lineales, Ecuaciones **4.1-4.3**, que se resuelve numéricamente. Para finalizar, usamos el último valor de las concentraciones bajo iluminación como condición inicial para obtener 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 las concentraciones 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  $\beta$ ,  $c_n$  y  $c_p$ . Las Ecuaciones **4.1-4.3** se normalizan al valor de  $M_{CR}$ , que se desconoce. Además, se desconoce el valor del elemento de matriz de transición  $\psi$ . Por tanto, la conductividad que obtenemos en nuestro modelo es relativa y luego se normaliza a uno.

## 4.5. Discusión

### 4.5.1. Simulación de la fotocorriente

La Figura **4.6** muestra las respuestas de fotoconductividad obtenidas de manera experimental y las simuladas usando el modelo previamente descrito. En ambos casos, se encuentran normalizadas a uno, siendo uno el valor de estado estacionario. Se obtuvieron las cuatro respuestas de fotoconductividad distintas ajustando los parámetros  $E_F$ ,  $\beta$ ,  $c_n$  y  $c_p$  (ver Tabla **4.1**). Como se mencionó anteriormente, la simulación es cualitativa y utiliza su propia escala de fotoconductividad; no obstante, el modelo reproduce todas las características de las cuatro respuestas de fotoconductividad.

Comenzando con la muestra  $\text{PbI}_2/\text{MAPbI}_3$  (Figura **4.6a**), se observa un rápido aumento de la conductividad en las primeras etapas de iluminación, seguido de una estabilización progresiva. Esto se logra gracias a que  $\beta$  es el coeficiente de recombinación dominante (aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que el coeficiente de captura de huecos,  $c_p$ ). La posición energética del centro de recombinación y la concentración de dopantes externos conducen a un nivel de Fermi ubicado en  $E_F = 0,86 \text{ eV}$  por encima de la BV. El ligero carácter tipo  $n$  de esta muestra depositada sobre  $\text{PbI}_2$  es consistente con los hallazgos experimentales que observan



**Figura 4.6:** Comparación entre las curvas de fotocorriente simuladas (líneas rojas) y las obtenidas experimentalmente (símbolos negros).

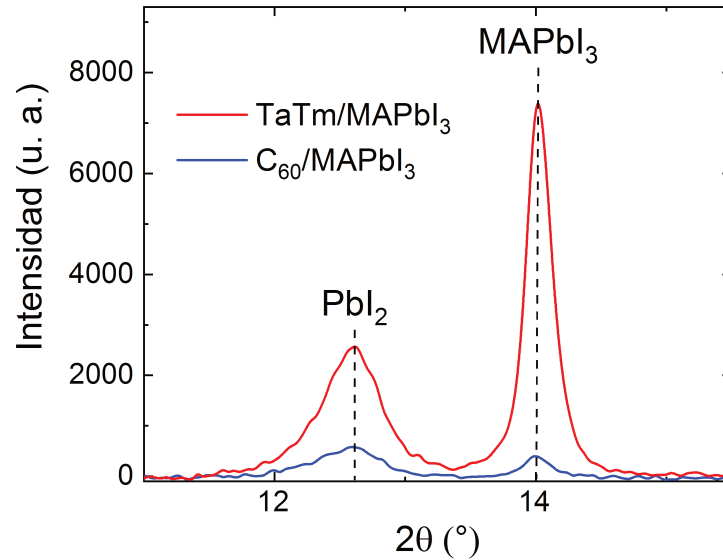
dopaje tipo  $n$  para materiales ricos en  $\text{PbI}_2$ .<sup>[50]</sup> El predominio de la recombinación banda-a-banda explica de manera sencilla el aumento monótono de la conductividad después de encender la iluminación, con una tasa de recombinación  $R_\beta = \beta n(t)p(t)$  que aumenta gradualmente a medida que se incrementan las concentraciones de portadores, equilibrando así la tasa de generación.

**Tabla 4.1:** Valores del nivel de Fermi  $E_F$  (con respecto al borde de la banda de valencia), el coeficiente de recombinación bimolecular  $\beta$ , el coeficiente de captura de electrones  $c_n$  y el coeficiente de captura de huecos  $c_p$  que reproducen los comportamientos experimentales.

	$E_F$ [eV]	$\beta$ [ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ]	$c_n$ [ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ]	$c_p$ [ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ]
$\text{PbI}_2/\text{MAPbI}_3$	0,86	$1,34 \times 10^{-5}$	$1,47 \times 10^{-8}$	$4,04 \times 10^{-7}$
Vidrio/ $\text{MAPbI}_3$	0,77	$4,57 \times 10^{-6}$	$3,32 \times 10^{-8}$	$8,39 \times 10^{-8}$
$\text{C}_{60}/\text{MAPbI}_3$	0,75	$9,62 \times 10^{-7}$	$8,13 \times 10^{-9}$	$2,24 \times 10^{-7}$
$\text{TaTm}/\text{MAPbI}_3$	0,71	$6,89 \times 10^{-8}$	$8,62 \times 10^{-9}$	$5,15 \times 10^{-9}$

Para la muestra  $\text{TaTm}/\text{MAPbI}_3$  (Figura 4.6b), la concentración de dopantes externos conduce a un nivel de Fermi ubicado en  $E_F = 0,71 \text{ eV}$  por encima de BV. Con el fin de reproducir el *overshooting* observado experimentalmente, los coeficientes de captura de electrones y huecos se vuelven comparables a  $\beta$ , con  $c_n > c_p$ . En

el caso de la muestra  $C_{60}/MAPbI_3$  (Figura 4.6c), la posición del nivel de Fermi es  $E_F = 0,75 eV$  por encima de BV y se cumple que  $\beta \approx 4c_p > c_n$ . Finalmente, para la muestra Vidrio/ $MAPbI_3$  (Figura 4.6d), la posición del nivel de Fermi se sitúa en  $E_F = 0,77 eV$  por encima de BV, y nuevamente se tiene que  $\beta$  es mucho mayor que  $c_n$  y  $c_p$ .

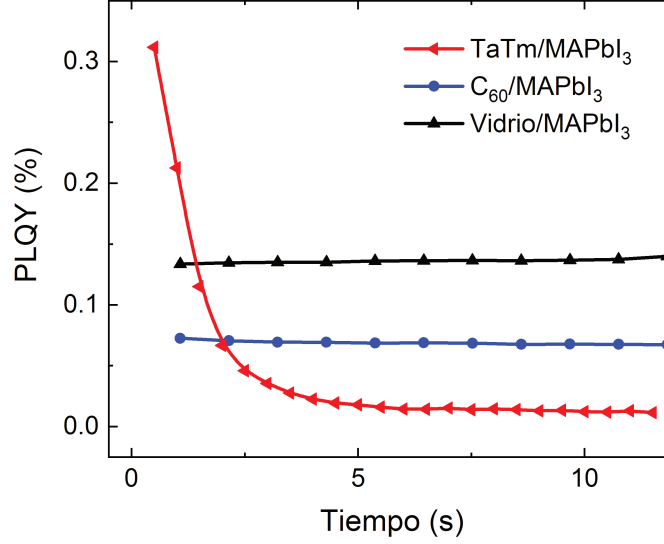


**Figura 4.7:** Primer plano de los picos de difracción de rayos X asociados con  $PbI_2$  y  $MAPbI_3$  para películas delgadas de perovskita evaporadas sobre  $TaTm$  y  $C_{60}$ .

Dado que las muestras se depositan por sublimación en vacío a partir de dos fuentes,  $CH_3NH_3I$  y  $PbI_2$ , el crecimiento de la perovskita depende del coeficiente de adherencia relativo de las distintas especies sobre el sustrato. Por ejemplo, cuando nos enfocamos en las muestras que tienen  $TaTm$  y  $C_{60}$  como sustratos, se realizaron mediciones de difracción de rayos X (DRX), como se muestra en la Figura 4.7, para obtener información sobre la calidad cristalina. En particular, se pueden observar dos picos característicos en DRX, localizados en  $2\theta \approx 12,7^\circ$ , correspondiente a la fase  $PbI_2$  de la perovskita pura, y en  $2\theta \approx 14,0^\circ$ , correspondiente al pico (110) de  $MAPbI_3$ . Para evaluar la calidad cristalina de las dos muestras, se ajustaron los picos usando una distribución Gaussiana y se calculó el ancho de pico a media altura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*). Con base en esto, se pudo concluir que la perovskita depositada sobre  $C_{60}$  es menos cristalina y presenta una cantidad significativa de  $PbI_2$  segregado.

En el caso de la muestra depositada sobre vidrio, también se espera un exceso de  $PbI_2$  en la composición, ya que se ha observado un coeficiente de adherencia más bajo para  $CH_3NH_3I$  que para  $PbI_2$  sobre sustratos de vidrio.<sup>[19,27]</sup> Por otro lado, en el caso de la muestra depositada sobre  $PbI_2$ , es probable que este compuesto del sustrato se incorpore al *bulk* de la perovskita durante el proceso de crecimiento. Por

lo tanto, la posición de la energía de Fermi está correlacionada con el exceso de  $\text{PbI}_2$  en la perovskita, desplazándose hacia la banda de conducción a medida que la muestra se enriquece en  $\text{PbI}_2$ . Estos resultados concuerdan con los de *Wang et al.*, quienes demostraron que las películas ricas en  $\text{PbI}_2$  presentan dopaje tipo  $n$  y las películas deficientes en  $\text{PbI}_2$  son tipo  $p$ .<sup>[50]</sup> Por lo tanto, el sustrato tiene influencia en la estequiometría de las muestras de  $\text{MAPbI}_3$  depositadas por evaporación al vacío, lo que a su vez afecta las propiedades eléctricas.



**Figura 4.8:** Mediciones de rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY) para películas delgadas de perovskita  $\text{MAPbI}_3$  evaporadas sobre TaTm,  $\text{C}_{60}$  y Vidrio.

La posición del nivel de Fermi también se correlaciona con el coeficiente de recombinación banda a banda, y se observa la siguiente secuencia  $\beta_{\text{PbI}_2} > \beta_{\text{Vidrio}} > \beta_{\text{C}_{60}} > \beta_{\text{TaTm}}$ . Esto implica que  $\beta$  aumenta a medida que aumenta la concentración de  $\text{PbI}_2$  en la perovskita y se mueve el nivel de Fermi hacia la banda de conducción (ver Tabla 4.1). El aumento de  $\beta$  significa una mayor probabilidad de recombinación radiativa, lo cual es coherente con medidas del rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY, *Photoluminescence Quantum Yield*) como se muestra en la Figura 4.8. Se observa que la muestra evaporada sobre TaTm apaga rápidamente la luminiscencia (*quenching*), mientras que el PLQY permanece constante para las muestras depositadas sobre  $\text{C}_{60}$  o vidrio. Por lo tanto, en el estado estacionario, la tendencia creciente del PLQY para las muestras de TaTm,  $\text{C}_{60}$  y vidrio coincide con el aumento en el coeficiente de recombinación bimolecular  $\beta$ . El aumento en la tasa de recombinación banda a banda se atribuyó al exceso de  $\text{PbI}_2$ , que puede llenar las vacancias de  $\text{I}^-$  y así disminuir los centros de recombinación en el gap.<sup>[51,52]</sup>

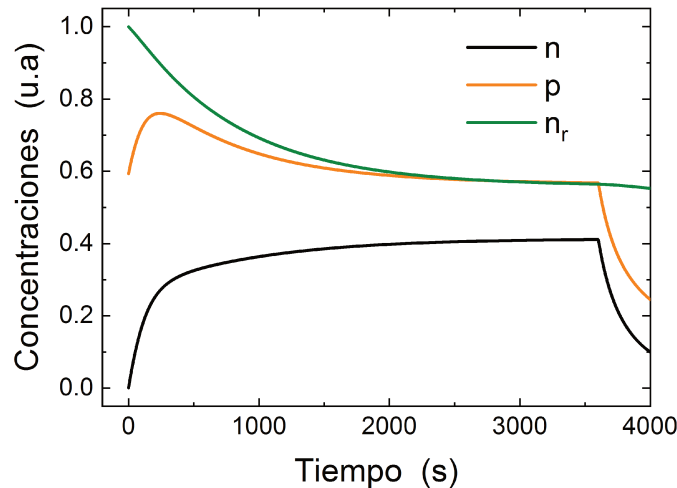
Por último, es importante considerar la posibilidad de la formación de centros de recombinación debido a los portadores inyectados,<sup>[43]</sup> lo cual podría influir en la dependencia temporal de las curvas de fotoconductividad. Sin embargo, se espera

que esta influencia sea similar en todas las muestras, ya que las fotoconductividades (y, por lo tanto, las fotocorrientes) son comparables en todos los casos, alrededor de  $10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$  (ver Figura 4.4). Además, la creación de centros de recombinación resultaría en una disminución gradual de la fotoconductividad a lo largo del tiempo, lo cual sólo se observa en la Figura 4.4b), pero no en las otras estructuras.

#### 4.5.2. Evolución de los portadores libres y atrapados

Para conocer mejor la dinámica de los portadores, utilizamos simulaciones numéricas para seguir la evolución de las poblaciones de electrones, huecos y portadores atrapados en función del tiempo, estudiando la influencia de los parámetros en los distintos canales de recombinación para cada una de las muestras.

##### Muestra TaTm/MAPbI<sub>3</sub>



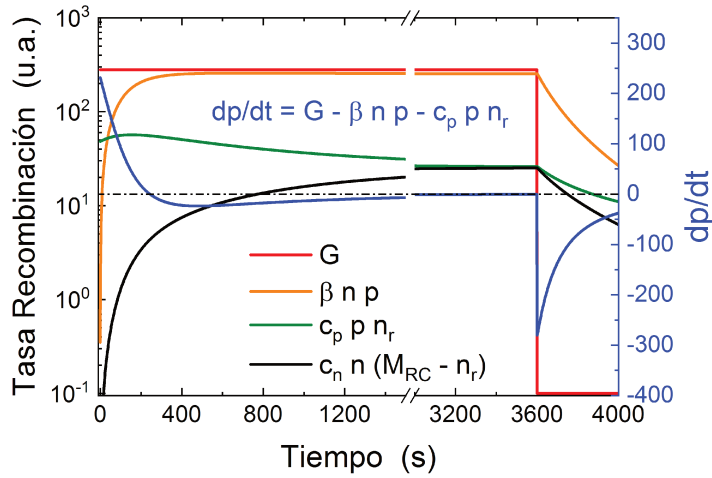
**Figura 4.9:** Evolución en el tiempo de las concentraciones de portadores libres y atrapados para la muestra TaTm/MAPbI<sub>3</sub>.

Para las muestras TaTm/MAPbI<sub>3</sub>, el comportamiento experimental corresponde a un *overshooting* (Ver Figura 4.6b). Como se mencionó en la Sección 4.4, las simulaciones comienzan resolviendo la ecuación de neutralidad de carga en condiciones de equilibrio a oscuras, esto permite encontrar la posición del nivel de Fermi que da concentraciones iguales de cargas positivas y negativas. Para la simulación de la muestra depositada sobre TaTm, se obtuvo un nivel de Fermi ubicado a 0,71 eV por encima del borde de la BV, lo cual concuerda con el carácter ligeramente de tipo *p* de la muestra.

La Figura 4.9 muestra la evolución de las concentraciones de huecos libres (*p*,



curva naranja), electrones libres ( $n$ , curva negra) y electrones atrapados ( $n_r$ , curva verde) en función del tiempo, desde el encendido de la iluminación en  $t = 0$  s hasta su apagado en  $t = 3600$  s. Adicionalmente, las concentraciones se han normalizado al valor máximo. En  $t \leq 0$  s,  $p$  es considerablemente mayor que  $n$  debido al carácter de tipo  $p$  de la muestra. Además,  $n_r$  es aún mayor, ya que la posición de los centros de recombinación ( $E_{CR} = 0,60$  eV) se encuentra por debajo del nivel de Fermi en equilibrio a oscuras, lo que indica que estos estados están principalmente ocupados por electrones. Para mantener la neutralidad de carga, se requiere una carga positiva adicional, la cual es suministrada por los donores ionizados.



**Figura 4.10:** Eje izquierdo: Evolución en el tiempo de la tasa de generación ( $G$ ), tasa de recombinación banda-a-banda ( $\beta n p$ ), tasa de recombinación de huecos a través de estados del gap ( $c_p p n_r$ ) y tasa de recombinación de electrones a través de estados del gap ( $c_n n [M_{CR} - n_r]$ ). Eje derecho: Derivada con respecto al tiempo de la concentración de huecos libres ( $dp/dt$ ), para la muestra TaTm/MAPbI<sub>3</sub>.

Cuando la iluminación comienza en  $t = 0$  s, tanto  $n$  como  $p$  comienzan a aumentar debido a que la tasa de generación es mayor que la tasa de recombinación. Esto se puede observar en la Figura 4.10, donde se han trazado las diferentes tasas de las ecuaciones de balance en función del tiempo. La interacción entre la tasa de generación ( $G$ , curva roja) y los diferentes canales de recombinación determinan la evolución de las concentraciones. En  $t = 0$  s,  $G$  es mayor que la suma entre la tasa de recombinación banda-a-banda ( $\beta n p$ , curva naranja) y la tasa de recombinación de huecos a través de estados del gap ( $c_p p n_r$ , curva verde); por lo tanto,  $p$  comienza a aumentar. Esto se puede observar en el eje derecho de la Figura 4.10, donde  $dp/dt$  (curva azul) es positiva en  $t = 0$  s. Cuando comienza la iluminación, el principal canal de recombinación para los huecos es a través de los centros de recombinación ( $c_p p n_r > \beta n p$ ), básicamente porque  $n_r \gg n$ . Por otro lado, la tasa de recombinación de electrones a través de los estados del gap ( $c_n n [M_{CR} - n_r]$ , curva negra de la Figura 4.10) es muy baja en  $t = 0$  s, debido a las bajas concentraciones de elec-

trones en la banda de conducción y 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.

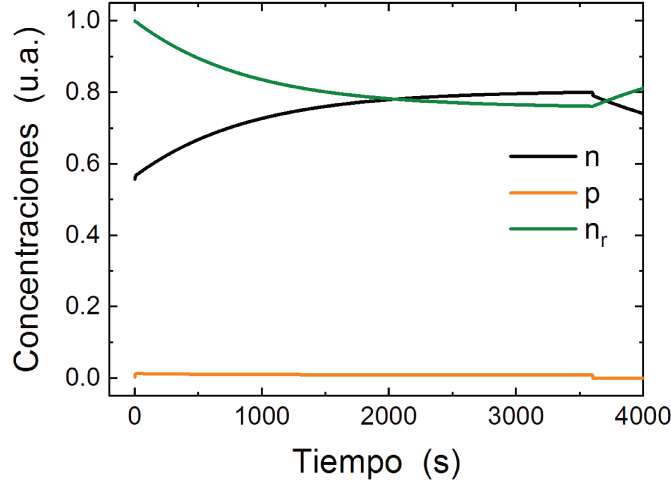
El incremento inicial de  $n$  y  $p$  resulta en un aumento de la tasa de recombinación banda-a-banda, conllevando a que el canal de recombinación para huecos cambie a recombinación banda-a-banda. Esto se observa en la Figura 4.10, donde las curvas naranja y verde se cruzan aproximadamente a los 37 s. Eventualmente, la recombinación de huecos excede la tasa de generación:  $G < \beta n p + c_p p n_r$ . En ese punto (entorno a  $t = 244$  s), se observa un cambio en la tendencia de  $dp/dt$ , volviéndose negativa y ocasionando una disminución en la concentración de huecos (Figura 4.9). Este pico en la concentración de huecos libres es responsable del *overshooting* de fotocorriente observado experimentalmente en la Figura 4.6b. Por otro lado, la tasa de recombinación de electrones siempre se mantiene por debajo de la tasa de generación, por lo que la concentración de electrones libres aumenta constantemente durante la iluminación, aunque siempre por debajo de la concentración de huecos (Figura 4.9). Por tanto, el comportamiento de la conductividad se explica por la evolución de la concentración de huecos libres. Finalmente, la concentración de electrones atrapados ( $n_r$ ) disminuye monótonamente debido a la captura de huecos por estos centros de recombinación.

Alrededor de  $t = 3500$  s se alcanza un estado estacionario, donde las concentraciones tienden a un valor constante (Figura 4.9) y  $dp/dt$  (así como  $dn/dt$ ) tienden a cero (Figura 4.10). Por lo tanto, de las Ecuaciones 4.1 y 4.3 tenemos  $G = R_\beta + R_n = R_\beta + R_p$ , lo que significa que  $R_n = R_p$  (las curvas verde y negra tienden a ser iguales en la Figura 4.10). Además,  $R_\beta \gg R_n = R_p$ , por lo que la recombinación de banda a banda es el principal canal de recombinación.

Cuando la iluminación se apaga en  $t = 3600$  s, las tasas de recombinación son automáticamente más altas que  $G$ , que se hace cero, por lo que las concentraciones tanto de electrones libres como de huecos tienden a disminuir monótonamente.

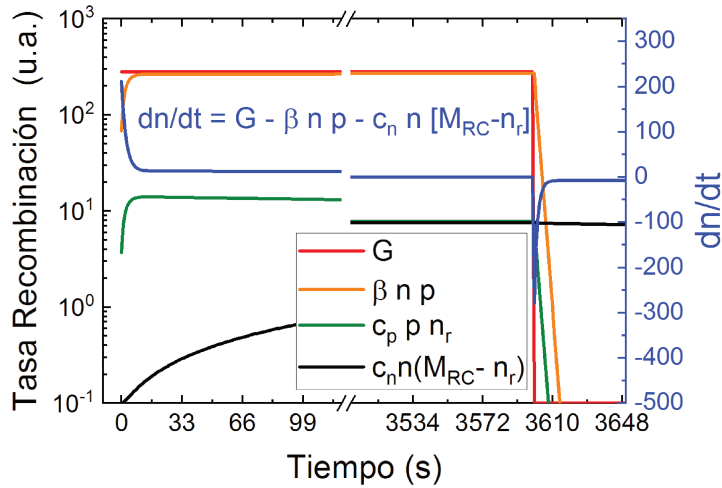
### Muestra $\text{PbI}_2/\text{MAPbI}_3$

Para la muestra depositada sobre  $\text{PbI}_2$ , el comportamiento experimental corresponde con un crecimiento monótono de la conductividad luego de comenzar la iluminación (Ver Figura 4.6a). Las simulaciones arrojan un nivel de Fermi que se sitúa a  $0,86$  eV por encima del borde de la banda de valencia, lo que indica un ligero carácter tipo  $n$  de esta muestra. La Figura 4.11 muestra la evolución de las concentraciones de huecos libres ( $p$ , curva naranja), electrones libres ( $n$ , curva negra)



**Figura 4.11:** Evolución en el tiempo de las concentraciones de portadores libres y atrapados para la muestra  $PbI_2/MAPbI_3$ .

y electrones atrapados ( $n_r$ , curva verde) en función del tiempo, después de encender la iluminación en  $t = 0$  s y apagarla en  $t = 3600$  s. Del mismo modo que para la muestra anterior, las concentraciones se han normalizado al valor máximo. Para  $t \leq 0$  s, se observa que  $n_r$  es alto, ya que la posición de los centros de recombinación ( $E_{CR} = 0,60$  eV) se encuentra muy por debajo del nivel de Fermi a oscuras, lo que implica que estos estados están ocupados mayoritariamente por electrones. Además,  $n$  es mayor que  $p$  debido al carácter tipo  $n$  de la muestra. La carga positiva adicional para mantener la neutralidad de carga la proporcionan los donores ionizados.

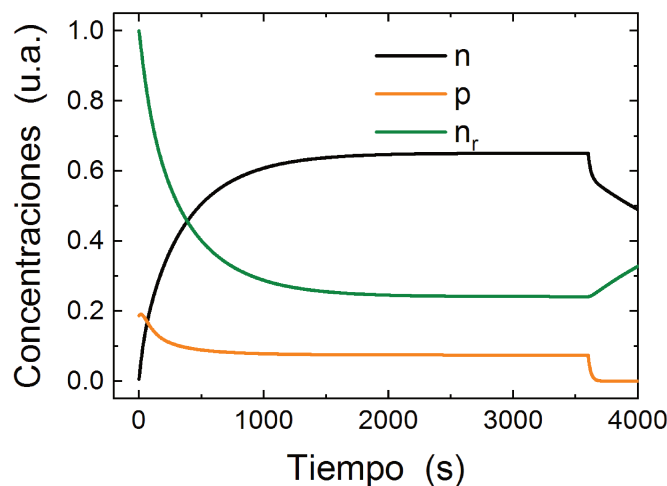


**Figura 4.12:** Eje izquierdo: evolución en el tiempo de la tasa de generación ( $G$ ), tasa de recombinación banda-a-banda ( $\beta n p$ ), tasa de recombinación de huecos a través de estados del gap ( $c_p p n_r$ ) y tasa de recombinación de electrones a través de estados del gap ( $c_n n [M_{CR} - n_r]$ ). Eje derecho: Derivada con respecto al tiempo de la concentración de electrones libres ( $dn/dt$ ), para la muestra  $PbI_2/MAPbI_3$ .

Cuando la iluminación comienza en  $t = 0$  s, se puede observar en la Figura 4.12 como tanto  $n$  como  $p$  comienzan a aumentar debido a una tasa de generación mayor que la tasa de recombinación. Así mismo, en esta figura se han representado las diferentes tasas de recombinación de las ecuaciones de balance en función del tiempo. La interacción entre la tasa de generación ( $G$ , curva roja) y los diferentes canales de recombinación determina la evolución de las concentraciones. En  $t = 0$  s,  $G$  es mayor que la suma entre la tasa de recombinación banda-a-banda ( $\beta n p$ , curva naranja) y la tasa de recombinación de electrones a través de estados del gap ( $c_n n [M_{CR} - n_r]$ , curva negra); como resultado,  $n$  comienza a aumentar. Este comportamiento puede verse en el eje derecho de la Figura 4.12, donde  $dn/dt$  posee un valor alto en  $t = 0$  s. El aumento inicial de  $n$  y  $p$  provoca que la tasa de recombinación banda a banda aumente, alcanzando rápidamente un estado estacionario en el que la generación se equilibra con la recombinación banda-a-banda. Por tanto, a lo largo del ciclo de iluminación el principal canal de recombinación, tanto para electrones como para huecos, es la recombinación banda a banda ( $\beta n p > c_p p n_r > c_n n [M_{CR} - n_r]$ ). A su vez, la concentración de electrones atrapados ( $n_r$ ) disminuye de manera constante debido a la captura de huecos por estos centros de recombinación.

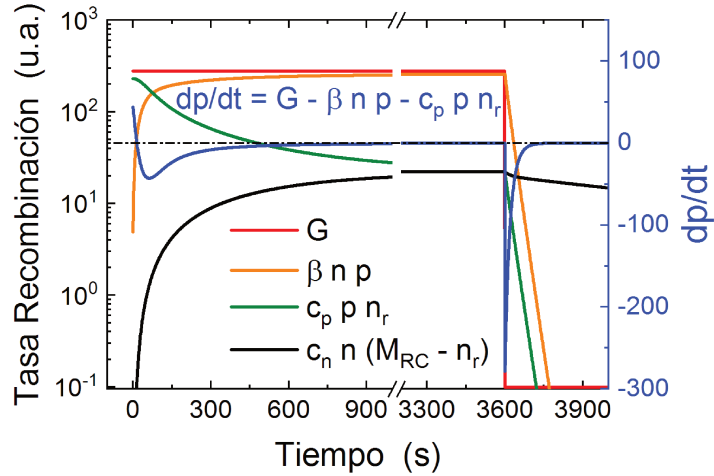
Cuando la iluminación se apaga en  $t = 3600$  s, las tasas de recombinación son automáticamente superiores a  $G$ , que se hace cero, por lo que las concentraciones tanto de electrones como de huecos libres tienden a disminuir de manera constante, y la concentración de electrones atrapados tiende a aumentar hacia el valor de equilibrio a oscuras.

### Muestras $C_{60}/MAPbI_3$



**Figura 4.13:** Evolución en el tiempo de las concentraciones de portadores libres y atrapados para la muestra  $C_{60}/MAPbI_3$ .

Para la muestra depositada sobre  $C_{60}$ , el comportamiento experimental puede observarse en la Figura 4.6c. Las simulaciones muestran un nivel de Fermi que se encuentra  $0,75 eV$  por encima del borde de la banda de valencia, lo que concuerda con el carácter ligeramente tipo  $p$  de esta muestra. En la Figura 4.13 se puede observar la evolución de las concentraciones de huecos libres ( $p$ , curva naranja), electrones libres ( $n$ , curva negra) y electrones atrapados ( $n_r$ , curva verde) en función del tiempo, tras encender la iluminación en  $t = 0 s$  y apagarla en  $t = 3600 s$ . Igual que en las muestras anteriores, las concentraciones se han normalizado al valor máximo. En  $t \leq 0 s$ ,  $n_r$  es grande, debido a que la posición de los centros de recombinación ( $E_{CR} = 0,60 eV$ ) se encuentra muy por debajo del nivel de Fermi a oscuras, por lo que estos estados están ocupados mayoritariamente por electrones. Además, debido al carácter tipo  $p$  de la muestra, la concentración de huecos ( $p$ ) es mayor que la concentración de electrones ( $n$ ). La carga positiva adicional necesaria para mantener la neutralidad de carga es suministrada por los donores ionizados.



**Figura 4.14:** Eje izquierdo: evolución en el tiempo de la tasa de generación ( $G$ ), tasa de recombinación banda-banda ( $\beta n p$ ), tasa de recombinación de huecos a través de estados del gap ( $c_p p n_r$ ) y tasa de recombinación de electrones a través de estados del gap ( $c_n n[M_{CR} - n_r]$ ). Eje derecho: Derivada con respecto al tiempo de la concentración de huecos libres ( $dp/dt$ ), para la muestra  $C_{60}/MAPbI_3$ .

Cuando la iluminación comienza en  $t = 0 s$ , tanto  $n$  como  $p$  empiezan a aumentar debido a una tasa de generación que supera la tasa de recombinación. Esto se puede observar en la Figura 4.14, donde se representan las diferentes tasas de recombinación de las ecuaciones de balance en función del tiempo. La interacción entre la tasa de generación ( $G$ , curva roja) y los diferentes canales de recombinación determina la evolución de las concentraciones. En  $t = 0 s$ ,  $G$  es mayor que la suma entre la tasa de recombinación banda-a-banda ( $\beta n p$ , curva naranja) y la tasa de recombinación de huecos a través de estados del gap ( $c_p p n_r$ , curva verde), lo que provoca un aumento de  $p$ . Esto puede verse en el eje derecho de la Figura 4.14, donde  $dp/dt$  es positiva

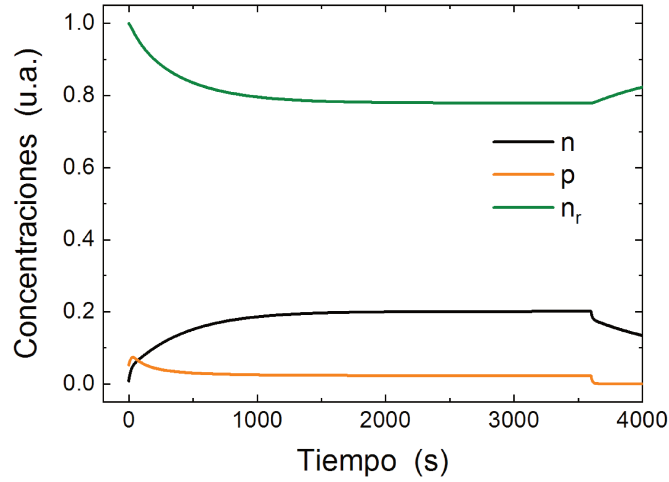
en  $t = 0$  s. Al iniciar la iluminación, el principal canal de recombinación para los huecos es a través de los centros de recombinación ( $c_p p n_r > \beta n p$ ), básicamente porque  $n_r \gg n$ . Por otro lado, la tasa de recombinación de electrones a través de estados del gap ( $c_n n [M_{CR} - n_r]$ , curva negra de la Figura 4.14) es muy baja en  $t = 0$  s, debido a las bajas concentraciones de electrones en la banda de conducción y de huecos en los centros de recombinación. Por tanto,  $G \gg \beta n p + c_n n (M_{CR} - n_r)$ , lo que ocasiona un rápido aumento en la concentración de electrones libres a partir de  $t = 0$  s.

El aumento inicial de  $n$  y  $p$  provoca un incremento en la tasa de recombinación banda-a-banda y una disminución en la captura de huecos por parte de los centros de recombinación  $n_r$ . Finalmente, la recombinación de huecos supera la tasa de generación:  $G < \beta n p + c_p p n_r$ . En ese momento (alrededor de  $t = 15$  s),  $dp/dt$  se vuelve negativa (la curva azul cruza el cero en la Figura 4.14) y  $p$  empieza a disminuir (Figura 4.13). Este pico en la concentración de huecos libres explica el pico inicial de la fotocorriente observada experimentalmente en la Figura 4.6c. El aumento de  $\beta n p$  y la disminución de  $c_p p n_r$  provocan un cambio en el canal de recombinación de huecos hacia la recombinación banda-a-banda (cruce entre las curvas naranja y verde en la Figura 4.14) en torno a  $t = 75$  s. Por otro lado, la tasa de recombinación de electrones siempre permanece por debajo de la tasa de generación, por lo que la concentración de electrones libres aumenta constantemente durante la iluminación, superando finalmente a la concentración de huecos (cruce entre las curvas naranja y negra en la Figura 4.13 en torno a  $t = 65$  s). Por lo tanto, incluso cuando la muestra es tipo  $p$  en equilibrio a oscuras, se convierte en de tipo  $n$  bajo iluminación, ya que  $n > p$  en el estado estacionario. El hecho de que los electrones dominen la conductividad provoca el aumento de la conductividad observado experimentalmente en la Figura 4.6c.

Cuando la iluminación se apaga en  $t = 3600$  s, las tasas de recombinación son automáticamente superiores a la tasa de generación (que llega a cero), lo que resulta en una disminución monótona de las las concentraciones de electrones libres y huecos. Al mismo tiempo, la concentración de electrones atrapados tiende a aumentar hacia el valor de equilibrio a oscuras.

### Muestra Vidrio/MAPbI<sub>3</sub>

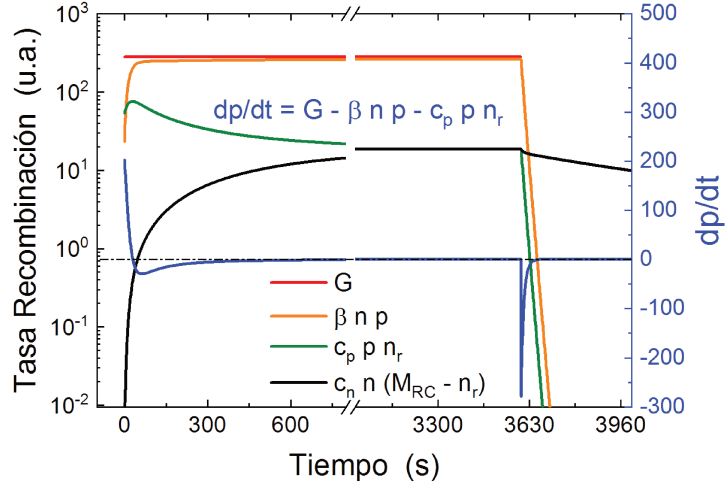
Para la muestra depositada sobre vidrio, la situación es bastante similar a la muestra depositada sobre  $C_{60}$ . Las simulaciones muestran un nivel de Fermi que se sitúa a  $0,77$  eV por encima del borde de la banda de valencia, lo cual concuerda con el carácter ligeramente tipo  $p$  de esta muestra. En la Figura 4.15, se puede observar la



**Figura 4.15:** Evolución en el tiempo de las concentraciones de portadores libres y atrapados para la muestra Vidrio/MAPbI<sub>3</sub>.

evolución de las concentraciones de huecos libres ( $p$ , curva naranja), electrones libres ( $n$ , curva negra) y electrones atrapados ( $n_r$ , curva verde) en función del tiempo, tras encender la iluminación en  $t = 0$  s y apagarla en  $t = 3600$  s. De igual manera que en las muestras anteriores, las concentraciones se han normalizado al valor máximo. En la figura puede observarse que a  $t \leq 0$  s,  $n_r$  es grande, ya que la posición de los centros de recombinación ( $E_{CR} = 0,60$  eV) se encuentra muy por debajo del nivel de Fermi a oscuras, por lo que estos estados están ocupados mayoritariamente por electrones. Además,  $p$  es mayor que  $n$  debido al carácter de tipo  $p$  de la muestra. La carga positiva adicional para mantener la neutralidad de la carga es proporcionada por los donores ionizados.

Cuando la iluminación comienza en  $t = 0$  s,  $n$  y  $p$  empiezan a aumentar debido a una tasa de generación mayor que la tasa de recombinación. Esto puede observarse en la Figura 4.16, donde se han trazado las diferentes tasas de las ecuaciones de balance en función del tiempo. La interacción entre la tasa de generación ( $G$ , curva roja) y los diferentes canales de recombinación determina la evolución de las concentraciones. A  $t = 0$  s,  $G$  es mayor que la suma entre la tasa de recombinación banda-a-banda ( $\beta n p$ , curva naranja) y la tasa de recombinación de huecos a través de estados en el gap ( $c_p p n_r$ , curva verde), por lo que  $p$  empieza a aumentar. Esto puede observarse en el eje derecho de la Figura 4.16, donde  $dp/dt$  es positiva en  $t = 0$  s. Cuando comienza la iluminación, el principal canal de recombinación de huecos es a través de los centros de recombinación ( $c_p p n_r > \beta n p$ ), básicamente porque  $n_r \gg n$ . Por otro lado, la tasa de recombinación de electrones a través de estados en el gap ( $c_n n [M_{CR} - n_r]$ , curva negra de la Figura 4.16) 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 tanto,  $G \gg \beta n p + c_n n (M_{CR} - n_r)$ , y la concentración



**Figura 4.16:** Eje izquierdo: evolución en el tiempo de la tasa de generación ( $G$ ), tasa de recombinación banda-banda ( $\beta n p$ ), tasa de recombinación de huecos a través de estados del gap ( $c_p p n_r$ ) y tasa de recombinación de electrones a través de estados del gap ( $c_n n [M_{CR} - n_r]$ ). Eje derecho: Derivada con respecto al tiempo de la concentración de huecos libres ( $dp/dt$ ), para la muestra Vidrio/MAPbI<sub>3</sub>.

de electrones libres empieza a aumentar bruscamente en  $t = 0$  s.

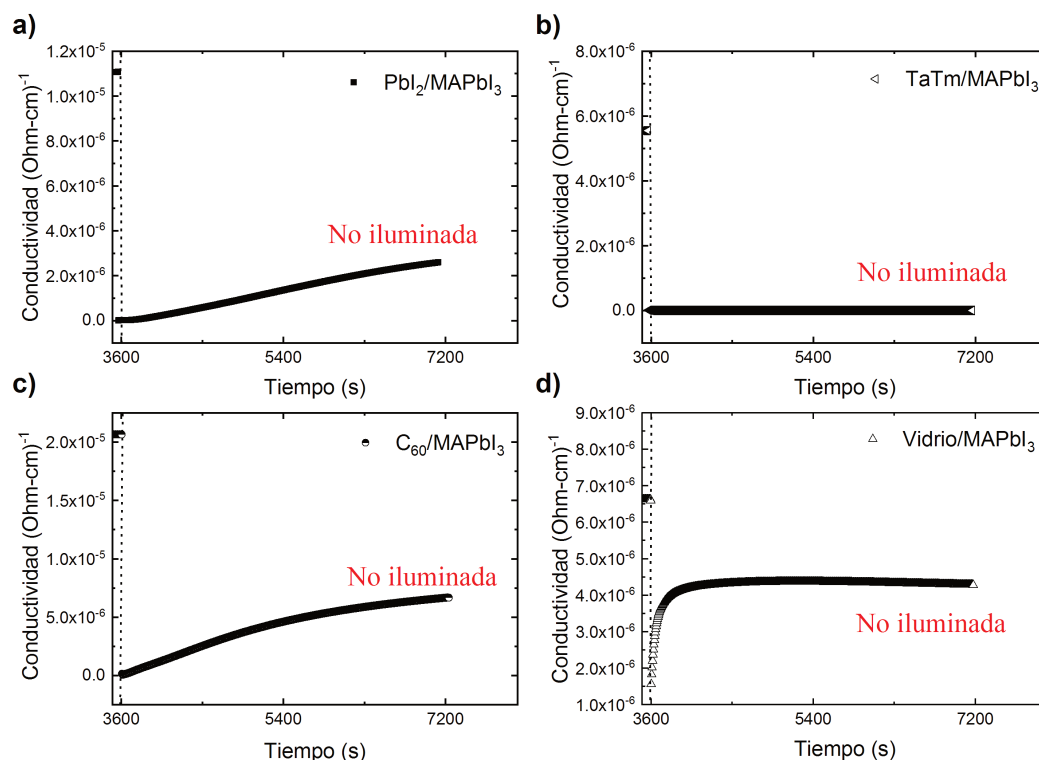
El aumento inicial de  $n$  y  $p$  hace que la tasa de recombinación banda a banda aumente, y la captura de huecos por los centros de recombinación hace que  $n_r$  disminuya. Ambos efectos combinados provocan que el canal de recombinación de huecos cambie a recombinación banda a banda (cruce entre las curvas naranja y verde en la Figura 4.16). Finalmente, la recombinación de huecos supera la tasa de generación:  $G < \beta n p + c_p p n_r$ . En ese momento (alrededor de  $t = 30$  s),  $dp/dt$  empieza a ser negativa (la curva azul cruza cero en la Figura 4.16) y  $p$  empieza a disminuir (Figura 4.15). Este pico en la concentración de huecos libres conduce al pico inicial de la fotocorriente observada experimentalmente en la Figura 4.6d. Por otro lado, la tasa de recombinación de electrones permanece siempre por debajo de la tasa de generación, por lo que la concentración de electrones libres aumenta constantemente durante la iluminación, superando finalmente a la concentración de huecos (cruce entre las curvas negra y azul en la Figura 4.15 alrededor de  $t = 76$  s). Por lo tanto, incluso cuando la muestra es de tipo  $p$  en equilibrio a oscuras, se convierte en de tipo  $n$  bajo iluminación, ya que  $n > p$  en el estado estacionario. El hecho de que los electrones empiecen a dominar la conductividad provoca el mínimo de conductividad observado experimentalmente en la Figura 4.6d. El posterior aumento de la conductividad se debe a un aumento de la concentración de electrones.

Cuando la iluminación se apaga en  $t = 3600$  s, las tasas de recombinación son automáticamente superiores a la tasa de generación (que se hace cero), por lo que las concentraciones de electrones libres y huecos tienden a disminuir monótonamente,



y la concentración de electrones atrapados tiende a aumentar hacia el punto de equilibrio.

### 4.5.3. Conductividad a oscuras



**Figura 4.17:** Respuestas de conductividad eléctrica a oscuras después del primer ciclo de iluminación en películas delgadas de perovskita evaporadas sobre diferentes sustratos, **a)**  $PbI_2/MAPbI_3$ , **b)**  $TaTm/MAPbI_3$ , **c)**  $C_{60}/MAPbI_3$  y **d)**  $Vidrio/MAPbI_3$ .

Hasta ahora, hemos podido reproducir y explicar el comportamiento encontrado para la etapa de iluminación de las diferentes muestras. Sin embargo, como se muestra en la Figura 4.17, la evolución de la conductividad a oscuras después de apagar la iluminación no es trivial. Justo después de que cesa la iluminación se produce la esperada disminución en la conductividad, pero luego en tres de las cuatro muestras se observa un aumento en la conductividad; incluso en dos de ellas (Figura 4.17a) y Figura 4.17c) no se alcanza un valor constante después de una hora en condiciones de oscuridad, mientras que la muestra restante (MAPI sobre vidrio, Figura 4.17d) comenzó con un fuerte aumento de la conductividad a oscuras que convergió rápidamente a un valor estable. La configuración restante (Figura 4.17b) es la única que muestra una disminución monótona de la conductividad. Se investigó si el modelo propuesto en este capítulo es capaz de reproducir estas evoluciones.

Primero, hemos tratado de encontrar un conjunto de parámetros ( $E_F$ ,  $\beta$ ,  $c_n$  y  $c_p$ ) que pudieran dar un buen ajuste general. Este procedimiento no dio los resultados esperados; por lo tanto, tratamos de 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 4.17b). Esto muestra claramente una limitación en lo que el modelo puede reproducir y explicar. Nuestra hipótesis 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, por ejemplo, generar deriva de iones dentro del material,<sup>[53]</sup> estos iones pueden apantallar el campo eléctrico y modificar la corriente fotogenerada resultante, fenómeno conocido en este material.<sup>[46]</sup> 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 se plantea como una línea de investigación a futuro.

## 4.6. Conclusiones

En este capítulo se investigaron las respuestas de conductividad en películas delgadas de MAPbI<sub>3</sub> depositadas sobre diferentes sustratos. Los experimentos revelaron que el sustrato tiene un impacto significativo en el comportamiento de la película de perovskita, y la fotoconductividad resultó ser una herramienta suficientemente sensible para explorar estos comportamientos. La muestra con estructura PbI<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> mostró un aumento constante en la conductividad después de la activación de la iluminación, mientras que la muestra con estructura TaTm/MAPbI<sub>3</sub> mostró un fenómeno de *overshooting*. Por otro lado, las estructuras C<sub>60</sub>/MAPbI<sub>3</sub> y Vidrio/MAPbI<sub>3</sub> exhibieron un fenómeno de *undershooting*, un comportamiento que, hasta donde sabemos, no había sido reportado antes.

Se logró explicar las distintas respuestas de fotoconductividad utilizando un modelo muy sencillo basado en la estadística de Shockley-Read-Hall, donde sólo se modificaron los valores relativos de los diferentes coeficientes de captura y la posición del nivel de Fermi. Nuestros experimentos, y la interpretación basada en el modelo propuesto, indican que la estructura de defectos en la perovskita puede ser descrita por una única trampa ubicada en la zona del centro del gap. Además, nuestros resultados revelaron que, en estado estacionario bajo iluminación, la recombinación banda a banda es el principal mecanismo de recombinación para las muestras estudiadas. Aunque existe una excelente concordancia cualitativa entre los resultados de nuestro modelo y las curvas experimentales bajo iluminación, se requiere un tra-

bajo adicional para lograr una descripción cuantitativa de los ciclos de iluminación y oscuridad.

## Bibliografía

- [1] Anderzon F Palechor-Ocampo, Jorge Caram, Pedro Hierrezuelo-Cardet, Federico Ventosinos, Daniel Pérez-del Rey, Henk J Bolink, and Javier A Schmidt. Singular time-dependent photoconductivity response of MAPbI<sub>3</sub> samples deposited by vacuum processing on different substrates. *Energy Technology*, 11(3):2200814, 2023.
- [2] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17):6050–6051, 2009.
- [3] NREL. Chart of best research-cell efficiencies, 2022. URL <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Visitado 04/09/23.
- [4] Pedro Hierrezuelo-Cardet, Anderzon F Palechor-Ocampo, Jorge Caram, Federico Ventosinos, Daniel Pérez-del Rey, Henk J Bolink, and Javier A Schmidt. External quantum efficiency measurements used to study the stability of differently deposited perovskite solar cells. *Journal of Applied Physics*, 127(23):235501, 2020.
- [5] Philippe Holzhey, Pankaj Yadav, Silver-Hamill Turren-Cruz, Amita Ummadisingu, Michael Grätzel, Anders Hagfeldt, and Michael Saliba. A chain is as strong as its weakest link—stability study of MAPbI<sub>3</sub> under light and temperature. *Materials Today*, 29:10–19, 2019.
- [6] Pabitra K Nayak, Suhas Mahesh, Henry J Snaith, and David Cahen. Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art. *Nature Reviews Materials*, 4(4): 269–285, 2019.
- [7] Isabel Mesquita, Luísa Andrade, and Adélio Mendes. Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82:2471–2489, 2018.
- [8] Samuel D Stranks, Giles E Eperon, Giulia Grancini, Christopher Menelaou, Marcelo JP Alcocer, Tomas Leijtens, Laura M Herz, Annamaria Petrozza, and Henry J Snaith. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 342(6156):341–344, 2013.
- [9] Jorge Caram, Maximiliano Senno, Luisa Cencha, Silvia Tinte, Raúl Urteaga, and Roberto 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*, 55(11):115303, 2021.
- [10] Stefaan De Wolf, Jakub Holovsky, Soo-Jin Moon, Philipp Loper, Bjoern Niesen, Martin Ledinsky, Franz-Josef Haug, Jun-Ho Yum, and Christophe Ballif. Organometallic halide perovskites: sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(6):1035–1039, 2014.

- [11] Victoria Gonzalez-Pedro, Emilio J Juarez-Perez, Waode-Sukmawati Arsyad, Eva M Barea, Francisco Fabregat-Santiago, Ivan Mora-Sero, and Juan Bisquert. General working principles of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  perovskite solar cells. *Nano Letters*, 14(2):888–893, 2014.
- [12] David K Mohamad, Jonathon Griffin, Christopher Bracher, Alexander T Barrows, and David G Lidzey. Spray-cast multilayer organometal perovskite solar cells fabricated in air. *Advanced Energy Materials*, 6(22):1600994, 2016.
- [13] Myung-Yeon Cho, Sunghoon Kim, Ik-Soo Kim, Eun-Seong Kim, Zhi-Ji Wang, Nam-Young Kim, Sang-Wook Kim, and Jong-Min Oh. Humidity sensor systems: Perovskite-induced ultrasensitive and highly stable humidity sensor systems prepared by aerosol deposition at room temperature. *Advanced Functional Materials*, 30(3):2070017, 2020.
- [14] Clara Aranda, Juan Bisquert, and Antonio Guerrero. Impedance spectroscopy of perovskite/contact interface: Beneficial chemical reactivity effect. *The Journal of Chemical Physics*, 151(12):124201, 2019.
- [15] Fangchao Li, Jianyu Yuan, Xufeng Ling, Yannan Zhang, Yingguo Yang, Sin Hang Cheung, Carr Hoi Yi Ho, Xingyu Gao, and Wanli Ma. A universal strategy to utilize polymeric semiconductors for perovskite solar cells with enhanced efficiency and longevity. *Advanced Functional Materials*, 28(15):1706377, 2018.
- [16] Daniel Perez-del Rey, Lidon Gil-Escrig, Kassio PS Zanoni, Chris Dreesen, Michele Sessolo, Pablo P Boix, and Henk J Bolink. Molecular passivation of  $\text{MoO}_3$ : band alignment and protection of charge transport layers in vacuum-deposited perovskite solar cells. *Chemistry of Materials*, 31(17):6945–6949, 2019.
- [17] Tobias Abzieher, Thomas Feeney, Fabian Schackmar, Yidenekachew J Donie, Ihtezaz M Hossain, Jonas A Schwenzler, Tim Hellmann, Thomas Mayer, Michael Powalla, and Ulrich W Paetzold. From groundwork to efficient solar cells: On the importance of the substrate material in co-evaporated perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 31(42):2104482, 2021.
- [18] Daniel Perez-del Rey, Pablo P Boix, Michele Sessolo, Afshin Hadipour, and Henk J Bolink. Interfacial modification for high-efficiency vapor-phase-deposited perovskite solar cells based on a metal oxide buffer layer. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(5):1041–1046, 2018.
- [19] Selina Olthof and Klaus Meerholz. Substrate-dependent electronic structure and film formation of  $\text{MAPbI}_3$  perovskites. *Scientific Reports*, 7(1):40267, 2017.
- [20] Kari Sveinbjornsson, Kerttu Aitola, Xiaoliang Zhang, Meysam Pazoki, Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, and Erik MJ Johansson. Probing photocurrent generation, charge transport, and recombination mechanisms in mesostructured hybrid perovskite through photoconductivity measurements. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(21):4259–4264, 2015.
- [21] Azin Babaei, Chris Dreesen, Michele Sessolo, and Henk J Bolink. High voltage vacuum-processed perovskite solar cells with organic semiconducting interlayers. *RSC Advances*, 10(11):6640–6646, 2020.

- [22] Yiguo Yao, Caidong Cheng, Chenyang Zhang, Hanlin Hu, Kai Wang, and Stefaan De Wolf. Organic hole-transport layers for efficient, stable, and scalable inverted perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 34(44):2203794, 2022.
- [23] Lin-Long Deng, Su-Yuan Xie, and Feng Gao. Fullerene-based materials for photovoltaic applications: Toward efficient, hysteresis-free, and stable perovskite solar cells. *Advanced Electronic Materials*, 4(10):1700435, 2018.
- [24] Cristina Momblona, Lidón Gil-Escrig, Enrico Bandiello, Eline M Hutter, Michele Sessolo, Kay Lederer, Jan Blochwitz-Nimoth, and Henk J Bolink. Efficient vacuum deposited pin and nip perovskite solar cells employing doped charge transport layers. *Energy & Environmental Science*, 9(11):3456–3463, 2016.
- [25] Vincent M Le Corre, Martin Stolterfoht, Lorena Perdigon Toro, Markus Feuerstein, Christian Wolff, Lidon Gil-Escrig, Henk J Bolink, Dieter Neher, and L Jan Anton Koster. Charge transport layers limiting the efficiency of perovskite solar cells: how to optimize conductivity, doping, and thickness. *ACS Applied Energy Materials*, 2(9):6280–6287, 2019.
- [26] Tianyu Li, Ming Ren, Yuyan Zhang, Lingyi Fang, Jidong Zhang, Yi Yuan, Jing Zhang, and Peng Wang. In situ formation of compact PbI<sub>2</sub> shell boosts the efficiency and thermostability of perovskite solar cells. *Small*, 16(25):2001866, 2020.
- [27] Haitao Xu, Yanglin Wu, Jian Cui, Chaowei Ni, Fuzong Xu, Jiang Cai, Feng Hong, Zebo Fang, Wenzhen Wang, Jiabin Zhu, et al. Formation and evolution of the unexpected PbI<sub>2</sub> phase at the interface during the growth of evaporated perovskite films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(27):18607–18613, 2016.
- [28] Mauricio E Calvo. Materials chemistry approaches to the control of the optical features of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(39):20561–20578, 2017.
- [29] Aurélien MA Leguy, Pooya Azarhoosh, M Isabel Alonso, Mariano Campoy-Quiles, Oliver J Weber, Jizhong Yao, Daniel Bryant, Mark T Weller, Jenny Nelson, Aron Walsh, et al. Experimental and theoretical optical properties of methylammonium lead halide perovskites. *Nanoscale*, 8(12):6317–6327, 2016.
- [30] Daniel A Jacobs, Heping Shen, Florian Pfeffer, Jun Peng, Thomas P White, Fiona J Beck, and Kylie R Catchpole. The two faces of capacitance: New interpretations for electrical impedance measurements of perovskite solar cells and their relation to hysteresis. *Journal of Applied Physics*, 124(22):225702, 2018.
- [31] Davide Moia, Ilario Gelmetti, Phil Calado, William Fisher, Michael Stringer, Onkar Game, Yinghong Hu, Pablo Docampo, David Lidzey, Emilio Palomares, 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 & Environmental Science*, 12(4):1296–1308, 2019.
- [32] Jorge Caram, Marisé García-Battle, Osbel Almora, Roberto D Arce, Antonio Guerrero, and Germà Garcia-Belmonte. Direct observation of surface polarization at hybrid perovskite/Au interfaces by dark transient experiments. *Applied Physics Letters*, 116(18):183503, 2020.

- [33] Pilik Basumatary and Pratima Agarwal. Photocurrent transient measurements in MAPbI<sub>3</sub> thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31:10047–10054, 2020.
- [34] G Gordillo, CA Otálora, and MA Reinoso. Study of trapping and recombination processes in thin films of MAPbI<sub>3</sub>, MAPbI<sub>2</sub>Br and MAPbI<sub>2</sub>Cl through photoconductivity measurements. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29:4276–4284, 2018.
- [35] Alicia Serfaty and NV Joshi. Fourier-transform analysis of multiexponential curves observed in photoconductivity studies. *Physical Review B*, 41(12):8545, 1990.
- [36] Kaveh Moazzami, Tim E Murphy, Jamie Dean Phillips, M CK Cheung, and AN Cartwright. Sub-bandgap photoconductivity in zno epilayers and extraction of trap density spectra. *Semiconductor Science and Technology*, 21(6):717, 2006.
- [37] Marcello Salis, Alberto Anedda, F Quarati, AJ Blue, and W Cunningham. Photocurrent in epitaxial GaN. *Journal of Applied Physics*, 97(3):033709, 2005.
- [38] Marek Suproniuk, P Kamiński, Roman Kozłowski, and Michał Pawłowski. Effect of deep-level defects on transient photoconductivity of semi-insulating 4H-SiC. *Acta Physica Polonica A*, 125(4):1042–1048, 2014.
- [39] Javier A Schmidt and David M Goldie. Photocurrent decay from the steady-state in thin film hydrogenated amorphous silicon: Numerical simulation analysis of experimental results. *Thin Solid Films*, 696:137793, 2020.
- [40] G Gordillo, CA Otálora, and AA Ramirez. A study of trap and recombination centers in MAPbI<sub>3</sub> perovskites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(48):32862–32867, 2016.
- [41] Ping Lin, Qingyu Meng, Hang Chen, Haihua Hu, Desheng Fang, Lingbo Xu, Peng Wang, and Can Cui. Variational hysteresis and photoresponse behavior of MAPbX<sub>3</sub> (X= I, Br, Cl) perovskite single crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 33(28):285703, 2021.
- [42] Stephen Reynolds, AR Houghton, and DJ Keeble. Carrier transport in methylammonium lead iodide perovskite single crystals studied by dark current, steady state and transient photocurrent measurements. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 1186, page 012035. IOP Publishing, 2019.
- [43] Susanne T Birkhold, Jake T Precht, Hongbin Liu, Rajiv Giridharagopal, Giles E Eperon, Lukas Schmidt-Mende, Xiaosong Li, and David S Ginger. Interplay of mobile ions and injected carriers creates recombination centers in metal halide perovskites under bias. *ACS Energy Letters*, 3(6):1279–1286, 2018.
- [44] WTRW Shockley and WT Read Jr. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Physical Review*, 87(5):835, 1952.
- [45] Re N Hall. Electron-hole recombination in germanium. *Physical Review*, 87(2):387, 1952.
- [46] Igal Levine, Satyajit Gupta, Thomas M Brenner, Doron Azulay, Oded Millo, Gary Hodes, David Cahen, and Isaac Balberg. Mobility–lifetime products in MAPbI<sub>3</sub> films. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(24):5219–5226, 2016.

- [47] Christopher Eames, Jarvist M Frost, Piers RF Barnes, Brian C O'regan, Aron Walsh, and M Saiful Islam. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nature Communications*, 6(1):7497, 2015.
- [48] Eline M Hutter, Giles E Eperon, Samuel D Stranks, and Tom J Savenije. Charge carriers in planar and meso-structured organic–inorganic perovskites: mobilities, lifetimes, and concentrations of trap states. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(15):3082–3090, 2015.
- [49] Tom J Savenije, Dengyang Guo, Valentina M Caselli, and Eline M Hutter. Quantifying charge-carrier mobilities and recombination rates in metal halide perovskites from time-resolved microwave photoconductivity measurements. *Advanced Energy Materials*, 10(26):1903788, 2020.
- [50] Qi Wang, Yuchuan Shao, Haipeng Xie, Lu Lyu, Xiaoliang Liu, Yongli Gao, and Jinsong Huang. Qualifying composition dependent p and n self-doping in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, 105(16):163508, 2014.
- [51] Qi Chen, Huanping Zhou, Tze-Bin Song, Song Luo, Ziruo Hong, Hsin-Sheng Duan, Letian Dou, Yongsheng Liu, and Yang Yang. Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells. *Nano letters*, 14(7):4158–4163, 2014.
- [52] Hao-Yi Wang, Ming-Yang Hao, Jun Han, Man Yu, Yujun Qin, Pu Zhang, Zhi-Xin Guo, Xi-Cheng Ai, and Jian-Ping Zhang. Adverse effects of excess residual PbI<sub>2</sub> on photovoltaic performance, charge separation, and trap-state properties in mesoporous structured perovskite solar cells. *Chemistry–A European Journal*, 23(16):3986–3992, 2017.
- [53] Pilar Lopez-Varo, Juan A Jimenez-Tejada, Manuel Garcia-Rosell, Juan A Anta, Sandheep Ravishankar, Agustin Bou, and Juan Bisquert. Effects of ion distributions on charge collection in perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*, 2(6):1450–1453, 2017.

# Capítulo 5

## Estabilidad de celdas solares de perovskita

En este capítulo se utiliza la técnica de eficiencia cuántica externa (EQE) para estudiar la degradación foto-inducida de tres tipos de celdas solares que tienen MAPbI<sub>3</sub> como capa absorbente. La primera de ellas fue depositada por *spin coating* con una arquitectura *n-i-p* y sin ningún tipo de encapsulante. Las dos restantes, fabricadas por evaporación al vacío con una estructura *p-i-n*, fueron recubiertas con diferentes encapsulantes para proteger los dispositivos frente a los agentes atmosféricos. Los resultados presentados en este capítulo se encuentran publicados en la revista *Journal of Applied Physics*.<sup>[1]</sup>

### 5.1. Introducción

La inestabilidad que exhiben las celdas solares de perovskita cuando se exponen al medio ambiente bajo iluminación es uno de los principales obstáculos para la entrada de la tecnología de perovskita en el mercado fotovoltaico. En el 2018, *Meng et al.* destacaron la necesidad de abordar el estudio de la estabilidad de celdas solares de perovskita (CSP) bajo factores ambientales que incluyen la luz, la temperatura y la humedad.<sup>[2]</sup> La estabilidad bajo iluminación a diferentes temperaturas fue estudiada por *Holzhey et al.*, quienes encontraron que a temperaturas elevadas de 50 y 65 °C, celdas fabricadas con MAPbI<sub>3</sub> retuvieron el 100 % y el 90 % de su eficiencia inicial después de 500 horas de iluminación, respectivamente.<sup>[3]</sup> Por su parte, *Joshi et al.* estudiaron la degradación inducida por la luz bajo una atmósfera inerte.<sup>[4]</sup> Mientras que *Christians et al.* demostraron que reemplazar TiO<sub>2</sub> con SnO<sub>2</sub> como capa de transporte de electrones permite una operación estable durante al menos 1000 h bajo



irradiación de espectro completo.<sup>[5]</sup> Varios estudios demuestran que la combinación de luz y oxígeno es particularmente perjudicial para el desempeño de las CSP.<sup>[6]</sup>

Como se había mencionado en el Capítulo 2, la eficiencia cuántica externa (EQE) es un parámetro adimensional calculado como la cantidad de electrones que salen de una celda solar dividida por la cantidad de fotones de cada longitud de onda que inciden en el dispositivo. En este sentido, la técnica permite abrir espectralmente cada punto de una curva J-V, pudiendo relacionar la absorción de las diferentes longitudes de onda del espectro con las diferentes regiones que conforman el dispositivo. Las mediciones de EQE se han utilizado para estudiar el efecto de diferentes composiciones en la respuesta de CSP,<sup>[7]</sup> diferentes espesores de la capa transportadora de electrones,<sup>[8]</sup> el efecto de la capa intermedia,<sup>[9]</sup> o la segregación de fases,<sup>[10]</sup> entre otros. Sin embargo, existen pocos estudios donde se hayan utilizado mediciones de EQE para seguir en función del tiempo la degradación inducida por luz en CSP.<sup>[11]</sup>

En este capítulo se busca demostrar cómo la técnica EQE permite estudiar el efecto de la degradación causada por diferentes agentes, los cuales provocan una disminución en el rendimiento de las celdas solares de perovskita. Se llevó a cabo un estudio en tres tipos diferentes de CSP, uno fabricado por *spin coating* y dos depositados por evaporación al vacío. En todos los casos, los dispositivos fotovoltaicos cuentan con una capa absorbente de perovskita híbrida orgánica-inorgánica de ioduro de plomo y metil-amonio,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (MAPbI<sub>3</sub>). Los dispositivos fabricados por *spin-coating* presentan una arquitectura *n-i-p* y no están encapsulados (celda tipo A). Por otro lado, las celdas depositadas por evaporación al vacío tienen una estructura *p-i-n* y difieren únicamente en el tipo de encapsulante. En un caso, se utiliza un pegamento acrílico depositado sobre toda el área de la celda (celda tipo B), mientras que en segundo caso se empleó una resina epoxi curable con UV, que se aplicó solamente sobre el vidrio, fuera del área activa del dispositivo (celda tipo C).

Este capítulo se organiza como sigue. En la Sección 5.2, se dan los detalles experimentales sobre la preparación de las muestras y el diseño experimental. En la Sección 5.3 se presentan los resultados experimentales y se realiza la discusión. Finalmente, en la Sección 5.4, se dan algunas conclusiones finales del trabajo presentado en este capítulo.

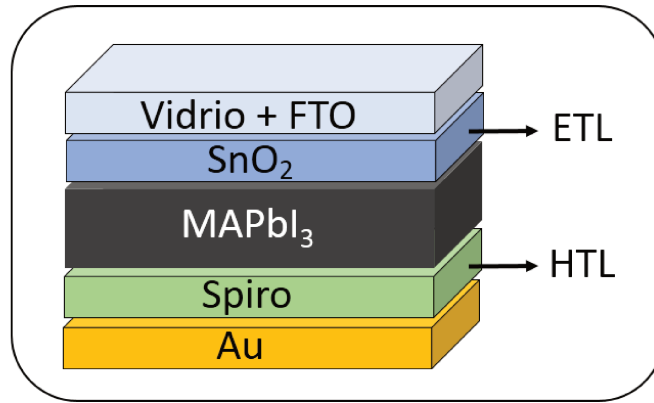
## 5.2. Métodos experimentales

### 5.2.1. Preparación de las celdas solares

En esta parte de la Tesis, se realizaron estudios sobre dos estructuras diferentes de celdas solares de perovskita para resaltar la variabilidad en su rendimiento y comportamiento. La primera de ellas corresponde a un dispositivo de tipo regular no encapsulado (*n-i-p*), fabricado mediante *spin coating*, al cual denominamos como “celda tipo A”. Por otro lado, también se analizan dos dispositivos de tipo invertido (*p-i-n*), fabricados por evaporación al vacío y que presentan dos métodos de encapsulamiento diferentes. Estos dos últimos dispositivos se denominaron como “celda tipo B” y “celda tipo C”. La obtención de las muestras fue posible gracias a la colaboración entre nuestro grupo y el Instituto de Materiales Avanzados de la Universidad Jaume I en Castelló, España, así como el Instituto de Ciencias Moleculares (ICMol) de la Universidad de Valencia, España. Las muestras tipo A fueron fabricadas en Castelló por un miembro del grupo de Física de Semiconductores del IFIS-Litoral, mientras que las muestras tipo B y C fueron depositadas en Valencia por miembros del ICMol y nos fueron enviadas posteriormente para llevar a cabo el trabajo experimental.

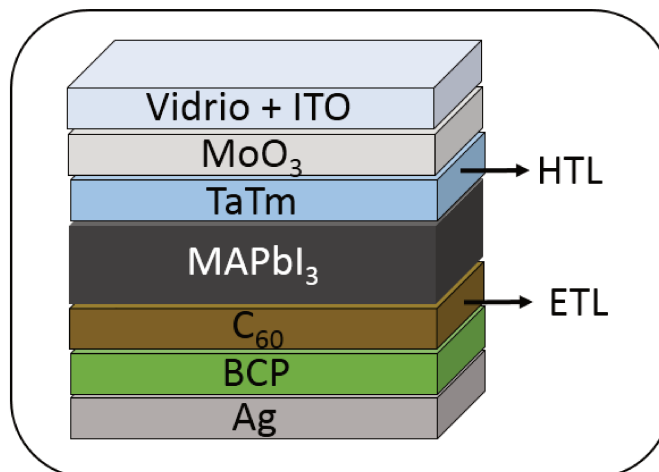
En la Figura 5.1 se muestra la representación esquemática de las celdas tipo A, que tienen la siguiente estructura: FTO/SnO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Spiro-OmeTAD/Au. FTO es óxido de estaño dopado con flúor, el SnO<sub>2</sub> es la capa transportadora de electrones (ETL, *electron transporting layer*), la perovskita actúa como capa absorbente, el Spiro-OmeTAD es 2,2',7,7'-*tetrakis*[N,N-di(4-*metoxifenil*)amino]-9,9'-*espirobifluoreno* que se utiliza como la capa transportadora de huecos (HTL, *hole transporting layer*) y el oro funciona como contacto metálico. Los espesores de las diferentes capas que conforman los dispositivos fueron: 380 nm de FTO, 20 nm de SnO<sub>2</sub>, 320 nm de MAPbI<sub>3</sub>, 190 nm de Spiro-OmeTAD y 80 nm de oro. Por otra parte, el área de estos dispositivos fue de 5 mm<sup>2</sup>.

Para la fabricación de las muestras tipo A, se utilizaron como sustrato vidrios recubiertos con FTO, sin ningún tipo de capa meso-porosa. Todos los procesos fueron llevados a cabo dentro de una caja de guantes con niveles de oxígeno y agua por debajo de 3 ppm. Una parte de los sustratos fue atacada químicamente con polvo de zinc y HCl (2 M) para eliminar una franja del óxido conductor. Luego se limpiaron con solución Hellmanex™, enjuagando con agua Milli-Q y etanol, y se sometieron a un baño ultrasónico de 15 minutos en tres pasos: acetona, etanol e isopropanol. La capa compacta de SnO<sub>2</sub> se depositó sobre el sustrato mediante *spin coating* a partir de una solución coloidal. La solución precursora de perovskita



**Figura 5.1:** Representación esquemática de las muestras tipo A, las cuales están constituidas por celdas solares de perovskita con estructura tipo *n-i-p*, fabricadas por *spin coating* y sin encapsular. La iluminación proviene desde arriba.

también se depositó mediante *spin coating* utilizando tolueno como antisolvente, seguido de calentamiento a  $100^{\circ}\text{C}$  durante 3 minutos. Para la capa transportadora de huecos, se preparó una solución de Spiro-OMeTAD disolviendo 72,3 mg de 2,2',7,7'-tetrakis(N, N'-di-*p*-metoxifenilamina)-9,9'-espirobifluoreno en 1 ml de clorobenceno, 28,8  $\mu\text{l}$  de 4-*tert*-butilpiridina y 17,5  $\mu\text{l}$  de una solución de 520 mg/ml de bis-(trifluorometilsulfonyl)-imida de litio en acetonitrilo. A continuación, la película de perovskita se revistió con la solución HTL mediante *spin coating* a 4000 rpm durante 30 segundos. Por último, se evaporaron 100 nm de oro sobre el dispositivo para formar los contactos eléctricos. Para obtener más detalles sobre la preparación de los dispositivos tipo A, se puede consultar el trabajo de Aranda *et al.*<sup>[12]</sup>



**Figura 5.2:** Representación esquemática de las muestras tipo B y tipo C, las cuales están constituidas por celdas solares de perovskita con estructura *p-i-n* y fabricadas por evaporación al vacío. Los dispositivos tipo B se encapsularon con un pegamento acrílico y los dispositivos tipo C con una resina epoxi comercial. La iluminación proviene desde arriba.

Las muestras tipo B y C (Figura 5.2), que corresponden a dispositivos *p-i-n* fabricados mediante evaporación al vacío, tienen una estructura final ITO/MoO<sub>3</sub>/TaTm/MAPbI<sub>3</sub>/C<sub>60</sub>/BCP/Ag; donde ITO es óxido de indio y estaño, el MoO<sub>3</sub> se utilizó para mejorar la extracción de huecos, el TaTm es N<sub>4</sub>,N<sub>4</sub>,N<sub>4</sub>',N<sub>4</sub>'-tetra([1,1'-bifenil]-4-il)-[1,1':4',1'-terfenil]-4,4'-diamina y actúa como HTL, la perovskita funciona como capa absorbente, el C<sub>60</sub> actúa como ETL, el BCP es batocuproína que mejora la extracción de electrones, y la plata funciona como electrodo metálico. Los espesores de las diferentes capas que conforman los dispositivos fueron: 5 nm de MoO<sub>3</sub>, 10 nm de TaTm, 590 nm de MAPbI<sub>3</sub>, 25 nm de C<sub>60</sub> y 8 nm de BCP. Por otra parte, el área de estos dispositivos, al igual que para las celdas tipo A, fue de 5 mm<sup>2</sup>.

El método de deposición al vacío utilizado fue descrito con más detalle en el Capítulo 4 y por *Perez del Rey et al.*<sup>[13]</sup> Los dispositivos tipo B se encapsularon depositando un pegamento acrílico sobre el área completa del dispositivo y agregando una tapa delgada de aluminio en la parte superior. Para los dispositivos tipo C, fue empleado el “*Encapsulation Epoxy for Photovoltaics and OLED*” de Ossila™ (código E132) para adherir una fina tapa de aluminio al borde libre de los sustratos de vidrio recubiertos con ITO. El epoxi se iluminó con luz ultravioleta durante 20 minutos para garantizar el curado. Los procesos de encapsulado también se llevaron a cabo en una caja de guantes bajo atmósfera inerte.

### 5.2.2. Diseño experimental

Antes de realizar la degradación de las diferentes celdas solares, se realizaron algunas pruebas previas al experimento. Primero se fijó la irradiancia de una lámpara de tungsteno-halógeno en 100 mWcm<sup>-2</sup>, utilizando un fotodiodo de silicio cristalino calibrado. Otro factor relevante a considerar es la temperatura que alcanzan las diferentes celdas solares de perovskita durante su exposición a la luz. Para medir de manera precisa y continua la temperatura de los dispositivos, se utilizó una resistencia de platino (Pt100) colocada en la superficie de cada celda. Esto permite registrar con precisión las variaciones térmicas. En el caso específico de los dispositivos tipo A, es crucial controlar la temperatura debido a que no están encapsulados. De esta forma, se puede descartar la posibilidad de una degradación adicional provocada por el calentamiento del dispositivo. Dicha degradación podría resultar en la migración de oro desde los contactos metálicos o en la cristalización de la capa transportadora de huecos.<sup>[14]</sup>

Antes de comenzar la iluminación de los dispositivos fotovoltaicos, se lleva a cabo la primera medición de la curva EQE en el momento  $t = 0$ . Esta medición

se realiza en el rango de longitudes de onda de  $350\text{ nm}$  a  $850\text{ nm}$ , en condiciones de oscuridad (sin luz de fondo) y a temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$ . Aunque la iluminación comienza en  $t = 0$ , debido al tiempo requerido para medir la curva J-V en el rango de  $1,2\text{ V}$  a  $-0,1\text{ V}$  (aproximadamente 1 minuto), se considera que la primera curva J-V corresponde a  $t = 1$  minuto. Este tiempo de medición de la curva J-V está asociado con la velocidad del barrido, que a su vez afecta la histéresis de las curvas J-V.<sup>[15,16]</sup> En este tipo de dispositivos es importante encontrar la velocidad de barrido adecuada para determinar los parámetros característicos de manera precisa.

Después de esta primera medición de la curva J-V, se detiene la iluminación y se realiza una segunda medición de la curva EQE en las mismas condiciones que la primera, correspondiente a  $t = 1$  minuto. Luego se reanuda la iluminación durante un minuto y se realiza la segunda medición de la curva J-V, lo cual representa un tiempo total de iluminación de  $t = 3$  minutos. Este proceso se repite para obtener la evolución temporal de las curvas J-V y EQE de las diferentes celdas solares. Durante la iluminación de los tres dispositivos estudiados, se mantuvo una temperatura de  $40 \pm 4^\circ\text{C}$ . Esto se logró enfriando los dispositivos mediante convección forzada con un ventilador, y la muestra fue iluminada a través de una máscara con dimensiones correspondientes a la celda. Las mediciones de las curvas de EQE siempre se realizaron a temperatura ambiente. Se encontró que se necesitan aproximadamente 2 minutos de oscuridad combinados con enfriamiento por convección de aire forzado para que la muestra recupere la temperatura ambiente después de un ciclo de iluminación.

## 5.3. Resultados y Discusión

### 5.3.1. Celdas Tipo A

Los dispositivos tipo A, fabricados por *spin coating* y que no cuentan con ningún encapsulamiento, exhiben una pobre estabilidad. Esta baja estabilidad se ve reflejada en los parámetros eléctricos característicos de las celdas solares, los cuales se determinaron a partir de las curvas J-V. Estos parámetros incluyen el voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ), densidad de corriente de corto circuito ( $J_{SC}$ ), el factor de llenado ( $FF$ ) y la eficiencia ( $\eta$ ); y se presentan en la Tabla 5.1. La evolución temporal de dichos parámetros se muestra en la Figura 5.3.

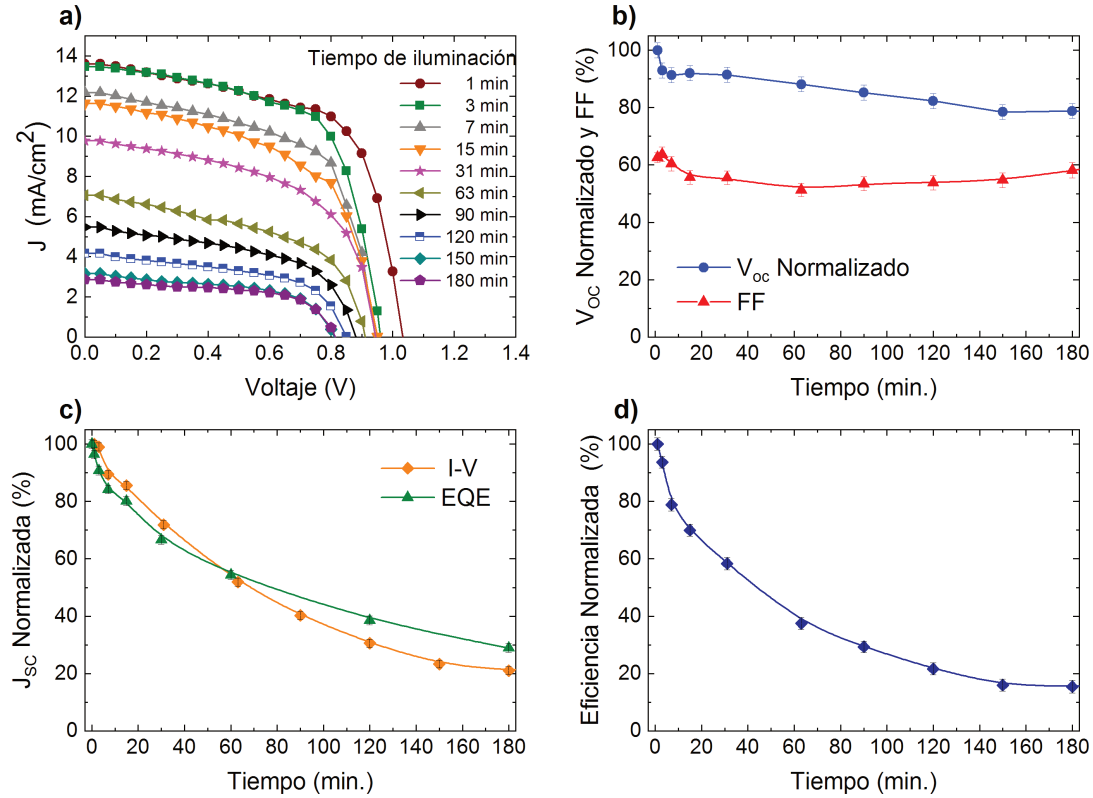
La Figura 5.3a muestra la evolución de las curvas J-V de los dispositivos tipo A cuando son iluminados. A partir de estas curvas se pueden extraer los parámetros característicos de las celdas solares, como por ejemplo el  $V_{OC}$  y el  $FF$ , que se mues-

**Tabla 5.1:** *Parámetros característicos de los dispositivos tipo A, obtenidos a partir las curvas J-V.*

$t$ (min.)	$V_{OC}$ (mV)	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$	$\eta$ (%)
1	1034	13,60	0,62	8,8
3	960	13,47	0,64	8,2
7	943	12,17	0,60	6,9
15	934	11,63	0,57	6,1
31	944	9,78	0,55	5,1
63	910	7,06	0,51	3,3
90	880	5,47	0,53	2,6
120	837	4,16	0,55	1,9
150	810	3,17	0,55	1,4
180	814	2,86	0,58	1,3

tran en la Figura 5.3b, la  $J_{SC}$  que se presenta en la Figura 5.3c y  $\eta$  que se muestra en la Figura 5.3d. En la Figura 5.3b se puede observar que el valor normalizado de  $V_{OC}$  se reduce en más del 20 % después de 180 minutos de iluminación, mientras que el  $FF$  permanece relativamente constante después de una disminución inicial. En la Figura 5.3c, se muestra que el valor de  $J_{SC}$  se reduce aproximadamente un factor 5. Como consecuencia de esta disminución, la eficiencia de la muestra disminuye hasta aproximadamente un 15 % del valor inicial (Figura 5.3d). En los dispositivos tipo A la degradación ocurre rápidamente debido a que las muestras no están encapsuladas, con lo que la exposición simultánea a la luz y al medio ambiente provocan la degradación de la perovskita, generando la formación de  $PbI_2$  y otras sales de plomo.<sup>[6,17]</sup>

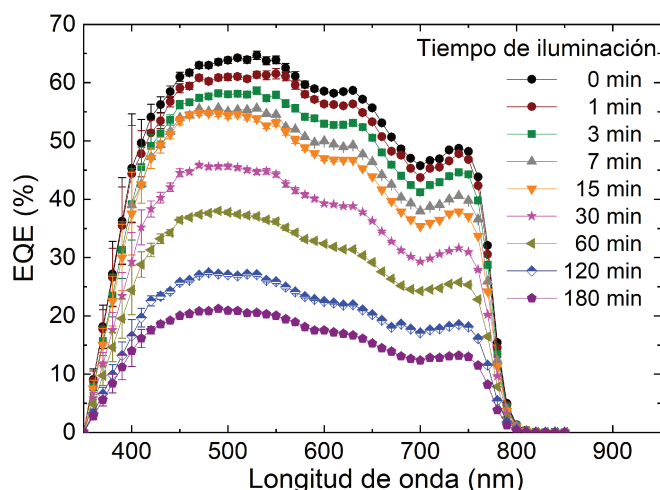
En concordancia con la disminución de  $J_{SC}$ , se observa una reducción en el espectro de EQE de las muestras tipo A, como se ilustra en la Figura 5.4, donde el valor máximo de EQE disminuye del 64 % al 20 % en 180 minutos de iluminación. Al utilizar la ecuación 2.30 para calcular  $J_{SC}$  a partir de los espectros EQE, se obtiene una buena correspondencia con la densidad de corriente obtenida mediante mediciones J-V, como se muestra en la Figura 5.3c. Sin embargo, al examinar con mayor detalle esta figura, se puede apreciar una ligera diferencia entre los valores de  $J_{SC}$  obtenidos de las curvas J-V y los calculados a partir de EQE, especialmente para tiempos de iluminación prolongados. Esta ligera diferencia puede ser explicada por las diferentes temperaturas alcanzadas por el dispositivo durante las mediciones de



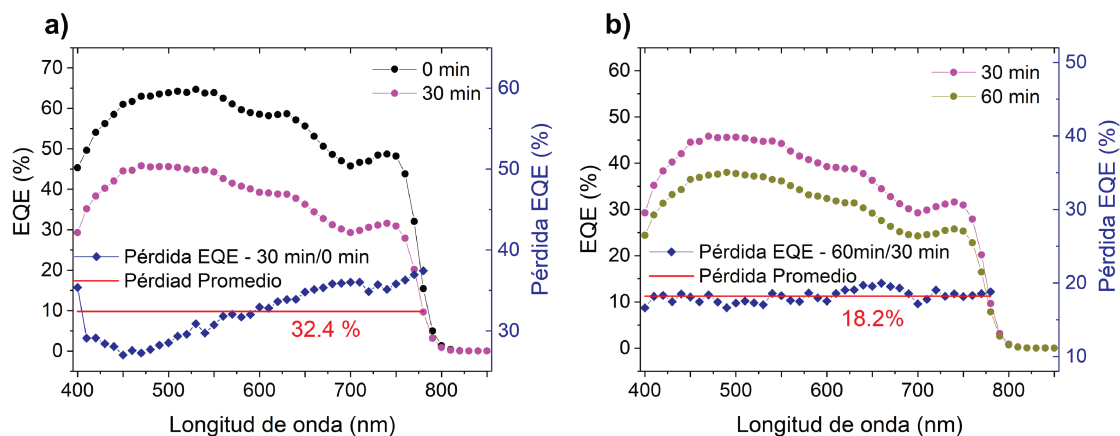
**Figura 5.3:** Degradación en función del tiempo de dispositivos tipo A. **a)** Curvas de densidad de corriente-voltaje ( $J$ - $V$ ). **b)** Voltaje de circuito abierto normalizado y factor de llenado. **c)** Densidades de corriente normalizadas obtenidas a partir de mediciones de EQE y de las curvas  $J$ - $V$ . **d)** Eficiencia normalizada.

curvas  $J$ - $V$  y de eficiencia cuántica externa. Aunque las diferencias de temperaturas no son muy altas, pueden llegar a ser significativas para un parámetro sensible a la temperatura como la  $J_{SC}$ . Además, en la bibliografía existen reportes en los que el valor de  $J_{SC}$  obtenido a partir de curvas de EQE, si bien se acerca al obtenido de una curva  $J$ - $V$ , difiere en un rango del 10 al 20%. Este comportamiento generalmente es atribuido a que la calibración de los valores absolutos de EQE es conocidamente complicada.<sup>[18]</sup> Una configuración típica de EQE utiliza una lámpara de xenón en combinación con un monocromador como fuente de luz. Por lo tanto, la intensidad de luz a una longitud de onda específica es baja en comparación con la iluminación estándar AM1.5. Como resultado, la densidad de carga en el dispositivo es diferente, lo que puede llevar a una falta de coincidencia entre los valores de  $J_{SC}$  obtenidos por ambos métodos.

Aprovechando la capacidad de la técnica de EQE para obtener información espectral, es posible calcular el porcentaje de pérdida de la señal de EQE entre dos espectros, (el cual se muestra en el eje derecho de las Figuras 5.5a y 5.5b), y de esta manera conocer el comportamiento de las distintas regiones del dispositivo. Por



**Figura 5.4:** Degradación en función del tiempo de iluminación de celdas tipo A, estudiada a partir de medidas de eficiencia cuántica externa.

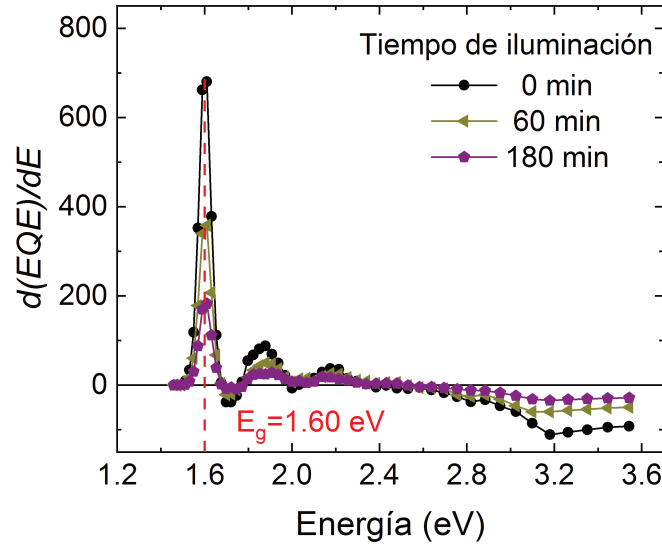


**Figura 5.5:** **a)** Espectros EQE (escala izquierda) y disminución porcentual relativa (escala derecha) después de los primeros 30 minutos de iluminación. **b)** Espectros EQE (escala izquierda) y disminución porcentual relativa (escala derecha), entre el minuto 30 y 60 de iluminación. Ambos en celdas tipo A.

ejemplo, al comparar los espectros de EQE de la celda tipo A sin iluminación (0 minutos) y después de 30 minutos de iluminación, como se muestra en la Figura 5.5a, se observa que la forma de la curva EQE experimental cambia, especialmente en longitudes de onda superiores a  $500\text{ nm}$ . Durante los primeros 30 minutos de iluminación, se observa una pérdida más pronunciada en la señal de EQE en la región roja/infrarroja de los espectros, cerca del borde de absorción. Dado que la radiación infrarroja se absorbe de manera uniforme en el dispositivo y penetra más profundamente que la luz visible, esta región de la curva EQE proporciona información sobre lo que ocurre en el *bulk* y la superficie posterior del dispositivo. Teniendo en cuenta la estructura de los dispositivos tipo A, esta región corresponde a la capa  $\text{MAPbI}_3$  o a la interfaz  $\text{MAPbI}_3/\text{Spiro-OmeTAD}$ ; es decir que se trata de la parte posterior

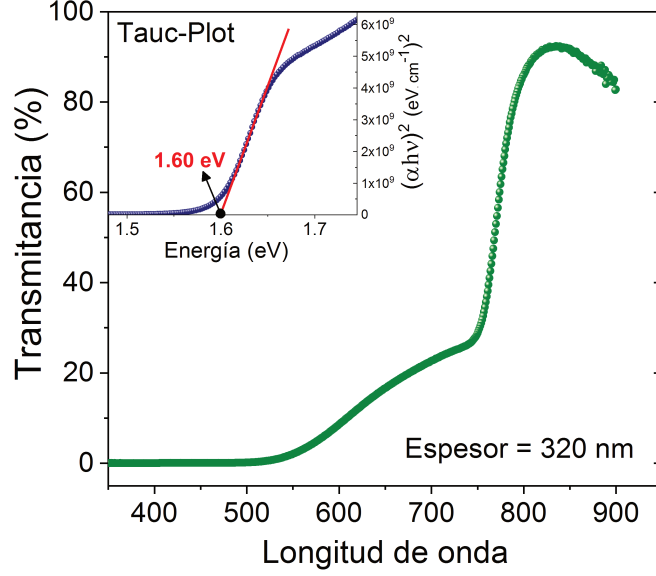


de estos dispositivos, que aunque cuenta con los contactos de oro, está expuesta al ambiente por no tener encapsulante. Por lo tanto, es razonable suponer que la degradación podría comenzar en las capas posteriores. Por otro lado, al comparar los espectros con 30 y 60 minutos de iluminación, como se muestra en la Figura 5.5b, se observa que en este caso los dispositivos experimentan una degradación uniforme en todo el dispositivo. Esto podría deberse a que, después de 30 minutos de exposición, el aumento en los niveles relativos de  $\text{PbI}_2$  dentro del dispositivo sea más uniforme.<sup>[11,19]</sup>



**Figura 5.6:** Derivada de la eficiencia cuántica externa ( $d(EQE)/dE$ ) en función de la energía del fotón para tres tiempos de iluminación diferentes en una celda tipo A.

Las curvas EQE también pueden ser utilizadas para estimar la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) del material absorbente de una celda solar, como lo exponen Chantana *et al.*<sup>[20]</sup> En la Figura 5.6 se muestra la primera derivada de las curvas EQE con respecto a la energía del fotón,  $d(EQE)/dE$ , antes de la iluminación ( $t = 0$  minutos) y después de 60 y 180 minutos de iluminación. En la figura mencionada se observa un pico agudo en la región de bajas energías, específicamente se destaca un pico a  $E_g = 1,60 \text{ eV}$ , correspondiente a  $774 \text{ nm}$ , el cual no varía ante la degradación. El valor de  $E_g$  obtenido por EQE, coincide con el obtenido a partir de mediciones de transmitancia para una única capa de  $\text{MAPbI}_3$  depositada por *spin coating*, que se calculó utilizando un gráfico de Tauc<sup>[21]</sup> como se observa en la Figura 5.7. Una vez conocido el valor de  $E_g$  y utilizando el valor del  $V_{OC}$  obtenido de las curvas J-V (Figura 5.3), es posible calcular el déficit de voltaje de circuito abierto ( $V_{OC,def}$ ), el cual se define como  $E_g/q - V_{OC}$  y está relacionado con la recombinación de portadores y la calidad de la capa activa de la celda solar.<sup>[22]</sup> Al realizar el cálculo para la celda tipo A sin degradar, se obtiene un  $V_{OC,def} = 0,586 \text{ V}$ , el cual es un valor alto si se



**Figura 5.7:** Porcentaje de transmitancia para una capa de  $\text{MAPbI}_3$  depositada por spin coating. En la inserción se observa el gráfico de Tauc para determinar el gap óptico de la capa de  $\text{MAPbI}_3$ .

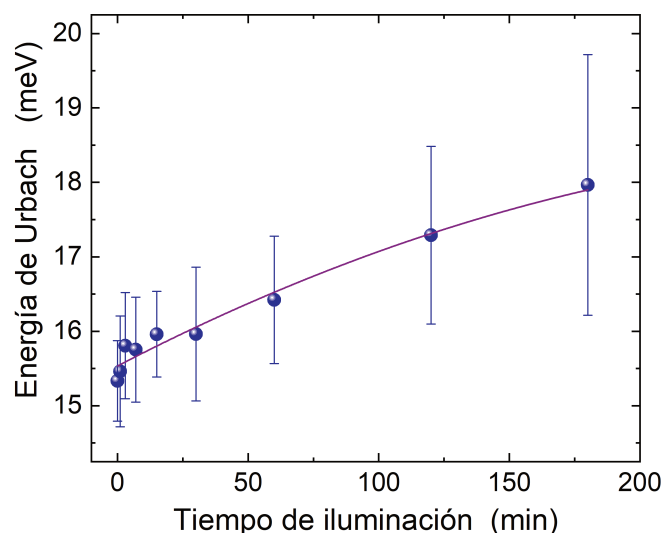
compara con dispositivos que han sido optimizados para que este valor sea inferior a  $0,5 \text{ V}$ .<sup>[23,24]</sup>

Otro indicio de la calidad del material absorbente puede ser proporcionado por la anchura de la cola de Urbach,  $E_U$ . Las colas de Urbach están compuestas por estados electrónicos distribuidos dentro de la banda prohibida con una densidad que aumenta exponencialmente hacia los bordes de la banda. Se sabe que una  $E_U$  ancha provoca una disminución en la movilidad y los tiempos de vida de portadores, lo que afecta el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos<sup>[20]</sup>. El valor de  $E_U$  para la capa absorbente de una celda solar se puede calcular a partir del borde de longitud de onda larga de su EQE (cerca del borde de banda) utilizando la siguiente expresión:<sup>[20]</sup>

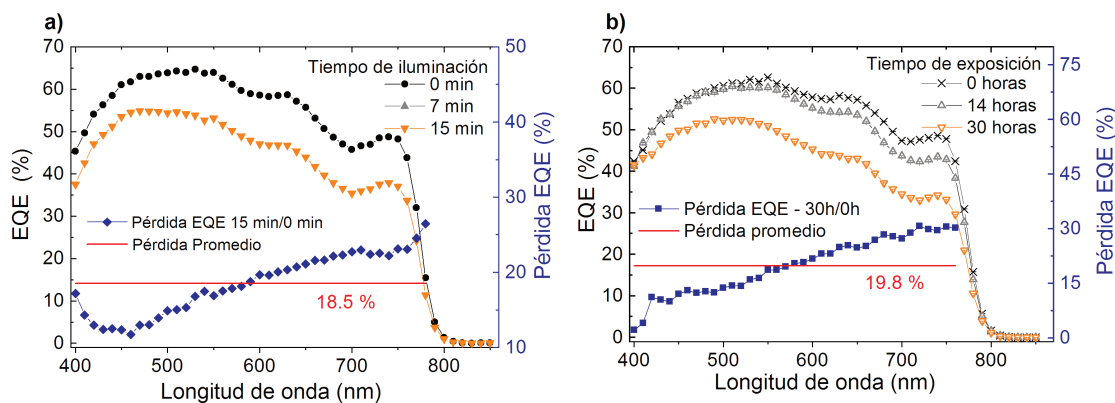
$$\ln(EQE) = \frac{h\nu}{E_u} + \mathbb{C}, \quad (5.1)$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón y  $\mathbb{C}$  es una constante. Un ajuste con la ecuación 5.1 de las curvas EQE de la Figura 5.4 da los valores  $E_U$  representados en la Figura 5.8. Como puede observarse, la energía de Urbach tiende a aumentar con el tiempo de iluminación, de acuerdo con el deterioro observado en todos los parámetros de la celda solar.

Por otro lado, con el fin de distinguir entre la degradación generada por la iluminación y la causada por factores ambientales como el oxígeno y la humedad, utilizamos una celda de referencia del mismo lote de dispositivos tipo A, que tenía



**Figura 5.8:** Evolución de la energía de Urbach con el tiempo de iluminación, para celdas tipo A; la línea sirve como referencia visual.

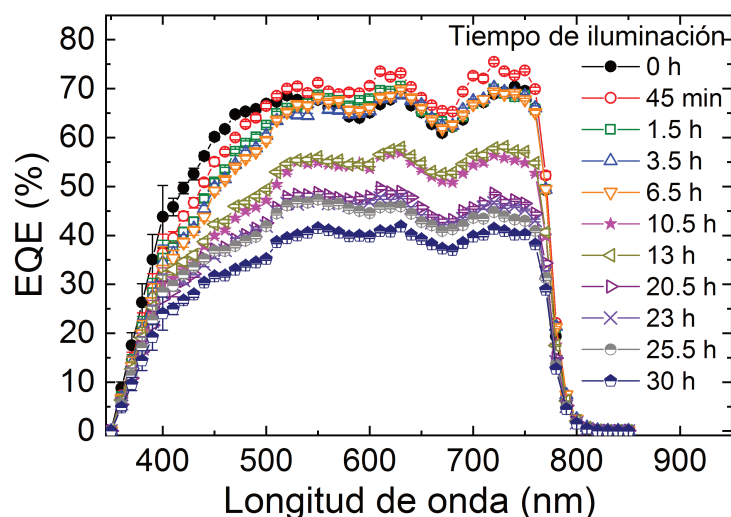


**Figura 5.9:** Eficiencia cuántica externa (eje izquierdo) y disminución porcentual relativa a  $t = 0$  (escala derecha) para diferentes tiempos de exposición. **a)** Celda tipo A expuesta simultáneamente al medio ambiente e iluminación. **b)** Celda tipo A expuesta únicamente al medio ambiente.

un rendimiento inicial prácticamente idéntico. Esta celda de referencia fue expuesta al medio ambiente al mismo tiempo que se iluminaba la celda tipo A, con la única diferencia de que se mantuvo en la oscuridad, de modo que su degradación fue generada únicamente por los factores ambientales. En la Figura 5.9 se muestra la comparación entre la celda expuesta a la luz y al ambiente (5.9a) y la celda de referencia que estuvo en condiciones de oscuridad (5.9b). Como se puede observar, en los dispositivos tipo A, tan solo 15 minutos de exposición combinada de luz y ambiente provoca una degradación similar a 30 horas de exposición sólo al ambiente. A partir de esta comparación, queda claro que la iluminación tiene un efecto pronunciado al acelerar la degradación inducida por la humedad y el oxígeno del ambiente, como ya se ha señalado en la bibliografía.<sup>[11]</sup>

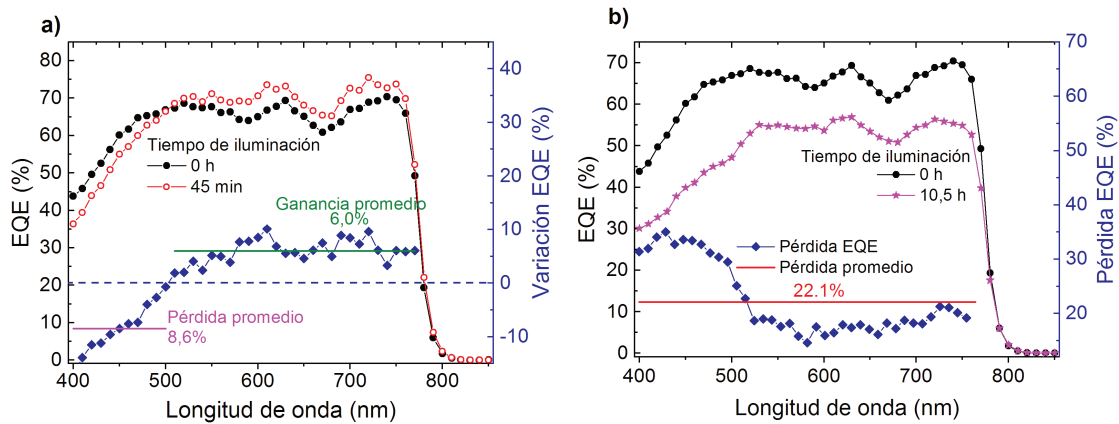
### 5.3.2. Celdas tipo B

Las curvas EQE mostradas en la Figura 5.10 corresponden a un dispositivo tipo B expuesto a iluminación en condiciones ambientales. La técnica EQE permite observar la degradación en diferentes zonas de este dispositivo, el cual fue fabricado mediante evaporación al vacío y encapsulado con un pegamento acrílico. Al comparar con la Figura 5.3a, resulta evidente que los dispositivos tipo B presentan una notable mejora en términos de estabilidad en comparación con las celdas tipo A. La degradación de las celdas tipo B ocurre en una escala temporal de horas, en contraste con las celdas tipo A que se degradan en cuestión de minutos. Esto se debe a varios factores: en primer lugar, las celdas solares tipo B están encapsuladas, lo que evita una gran incorporación de humedad y oxígeno en la capa activa; en segundo lugar, el método de evaporación al vacío favorece la homogeneidad, reduce la densidad de defectos y elimina la presencia de agua y disolventes orgánicos; y por último, el uso de capas pasivantes reduce los defectos de las interfaces. Estas diferencias son esenciales para obtener buenas CSP.<sup>[25]</sup> En el caso de los dispositivos tipo A, la capa de  $\text{MAPbI}_3$  se fabricó mediante *spin coating*, el cual no garantiza la homogeneidad de la deposición. Además, se sabe que la evaporación produce capas con una menor concentración de defectos.<sup>[26,27]</sup> Por último, el encapsulante es una parte fundamental de cualquier dispositivo solar de este tipo, y su ausencia expone a la celda a fenómenos de degradación.



**Figura 5.10:** Evolución de los espectros de EQE para celdas solares tipo B, expuestas a iluminación y ambiente.

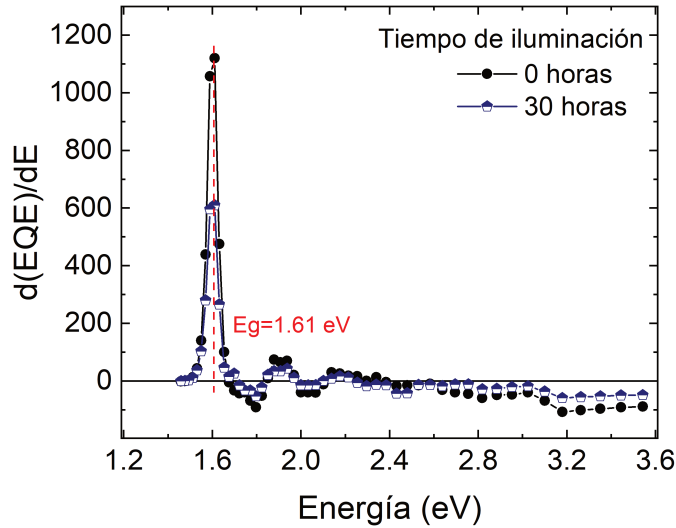
Como puede observarse en la Figura 5.10, los primeros 45 minutos de exposición producen un detrimento en la EQE para longitudes de onda inferiores a 500 nm, mientras que mejora para el resto del espectro. Sin embargo, este efecto inicial desaparece después de varias horas de exposición, cuando el efecto de la degradación



**Figura 5.11:** Eficiencia cuántica externa (eje izquierdo) y disminución porcentual relativa a  $t = 0$  (escala derecha) para celdas tipo B. **a)** Después de 45 minutos de iluminación. **b)** Después de 10,5 horas de iluminación, en ambos expuestas al medio ambiente.

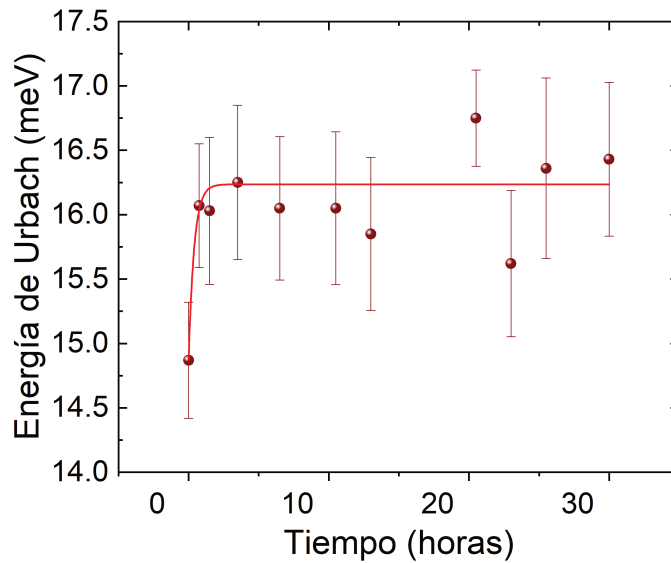
puede observarse en todo el espectro. Para comprender mejor el comportamiento de las distintas regiones del dispositivo fotovoltaico, en la Figura 5.11 se presenta el comportamiento de esta celda tras 45 minutos (5.11a) y 10,5 horas (5.11b) de iluminación. En ambos casos, la escala de la derecha corresponde al porcentaje de variación o disminución de la EQE en relación a los espectros  $t = 0$ . El espectro EQE después los primeros 45 minutos de iluminación (Figura 5.11a) muestra un deterioro de aproximadamente 8,6% en la región frontal del dispositivo, pero al mismo tiempo una ganancia de alrededor del 6% en el resto del dispositivo. Aunque la radiación incidente se absorbe en toda la celda, 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 en los enlaces Pb-I<sub>2</sub> de la capa de perovskita.<sup>[27]</sup> La mejora en el resto del dispositivo podría estar asociada a la migración de iones, especialmente especies I<sup>-</sup>, como sugieren algunos autores.<sup>[28]</sup> Este comportamiento puede verse 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 5.11b), se observa un deterioro de la EQE en todo el rango de longitudes de onda, aunque la pérdida en la región frontal sigue siendo más significativa. Cabe destacar que en estas estructuras *p-i-n*, la región frontal del dispositivo corresponde a las interfaces MoO<sub>3</sub>/TaTm/MAPbI<sub>3</sub>.

Del mismo modo que para las celdas tipo A, las curvas de EQE de la Figura 5.10a también se utilizaron para estimar  $E_g$  para la capa activa de los dispositivos tipo B.<sup>[20]</sup> En la Figura 5.12 se muestra la primera derivada  $d(EQE)/dE$  para el espectro de EQE inicial ( $t = 0$  horas) y final ( $t = 30$  horas). Se observa un pico agudo en 770 nm, correspondiente a  $E_g = 1,61$  eV, y una vez más, la energía de



**Figura 5.12:** Derivada de EQE con respecto a la energía del fotón ( $d(EQE)/dE$ ) para  $t = 0$  y  $t = 30$  horas, para dispositivos tipo B.

banda prohibida se mantiene invariante durante la degradación del dispositivo tipo B.



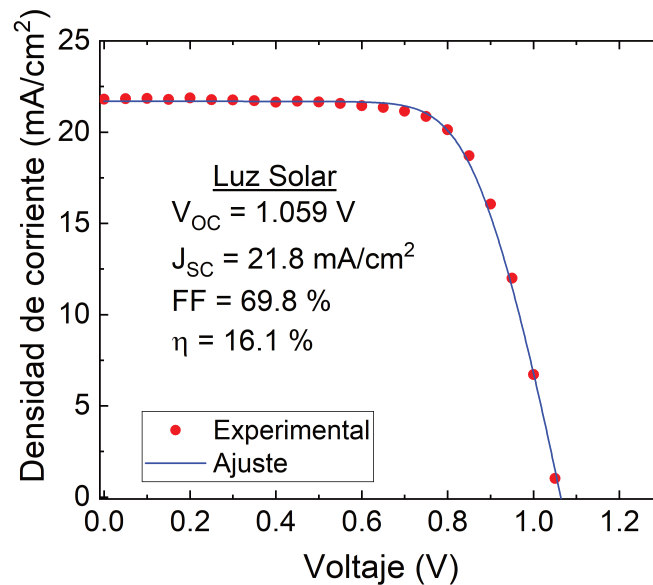
**Figura 5.13:** Evolución de la energía de Urbach con el tiempo de iluminación para dispositivos tipo B; la línea sirve como referencia visual.

Por otra parte, también se calculó el valor  $E_U$  para la capa absorbente de este tipo de celdas a partir del borde de longitud de onda larga del espectro de EQE, utilizando la ecuación 5.1.<sup>[20]</sup> Los valores de  $E_U$  se representan en la Figura 5.13. Se puede observar un fuerte aumento de  $E_U$  durante los primeros 45 minutos de iluminación, seguido de un ligero incremento a medida que progresa la degradación. Además, los valores de  $E_U$  son inferiores a los obtenidos para los dispositivos de tipo A (Figura 5.8), lo que indica una mayor calidad del material absorbente. Finalmente,

se determinó el voltaje de circuito abierto a partir de las curvas J-V, siendo  $V_{OC} = 1,059 V$  para el dispositivo sin iluminar. Con este valor y  $E_g$  se calculó el déficit de voltaje de circuito abierto para esta celda tipo B,  $V_{OC,def} = E_g/q - V_{OC} = 0,551 V$ . Este valor es ligeramente inferior al valor obtenido para los dispositivos de tipo A, lo que también se puede asociar con una mayor calidad del material absorbente en los dispositivos evaporados.<sup>[22]</sup>

### 5.3.3. Celdas tipo C

Una forma de reducir los efectos de degradación mencionados anteriormente, como la incorporación de moléculas de oxígeno y agua, es con un mejor encapsulado. Las celdas solares tipo C fueron fabricadas mediante evaporación al vacío y están encapsuladas con una resina epoxi comercial curada con UV. Estos dispositivos se expusieron a la luz solar directa para medir curvas J-V, mientras la irradiancia de  $100 mW/cm^2$  se controló con un piranómetro *Kipp & Zonen CMP6*. En la Figura 5.14, se muestran los datos experimentales (en rojo) de la medición de las curvas J-V para la celda solar tipo C, a partir de los cuales se obtuvieron algunos parámetros eléctricos como el factor de llenado (FF) y la eficiencia del dispositivo ( $\eta$ ). Al observar el valor alcanzado de eficiencia ( $\eta = 16,1\%$ ) para este tipo de celda, se puede asegurar que el dispositivo fotovoltaico tipo C es una celda solar con un muy buen rendimiento.



**Figura 5.14:** Curva J-V tomada utilizando luz solar como fuente de iluminación y ajuste de los datos utilizando el modelo de un diodo y funciones de Lambert-W. Los parámetros característicos de la celda se indican en la leyenda.

Los datos experimentales de las mediciones de las curvas J-V fueron ajustados

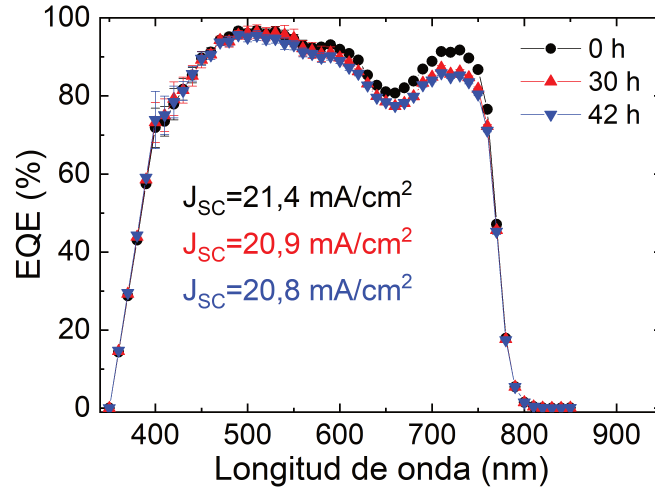
**Tabla 5.2:** *Parámetros del circuito equivalente para la celda solar tipo C, obtenidos utilizando el programa que utiliza el modelo de un diodo y funciones de Lambert-W*

Parámetro	Valor
$a$	1,84
$J_{pv}$	21,70 mA/cm <sup>2</sup>
$J_0$	$4,46 \times 10^{-9}$ mA/cm <sup>2</sup>
$R_S$	6,6 $\Omega$ cm <sup>2</sup>
$R_P$	57,0 K $\Omega$ cm <sup>2</sup>

utilizando el programa implementado en el Capítulo 3, el ajuste obtenido se presenta en la Figura 5.14 como una línea continua (en azul). El mejor ajuste obtenido arrojó un coeficiente de determinación de  $R^2 = 0,9994$ , lo cuál indica que la predicción del modelo se ajusta bastante bien a los datos. Los parámetros obtenidos por el modelo se presentan en la Tabla 5.2. Comúnmente, se asume que un factor de idealidad igual a uno ( $a = 1$ ) representa una recombinación radiativa de segundo orden (bimolecular) de cargas libres, mientras que  $a = 2$  se atribuye a un proceso de recombinación no radiativa de primer orden (monomolecular), por ejemplo, la recombinación asistida por trampas a través de estados trampa en mitad de la brecha.<sup>[29,30]</sup> En el caso de la celda tipo C, se obtuvo un factor de idealidad,  $a = 1,84$ , lo cual puede interpretarse como que el proceso de recombinación ocurre mayoritariamente como una recombinación monomolecular.<sup>[31]</sup> En la Tabla 5.2 también se observa que el valor de  $J_{pv}$  es consistente con el valor obtenido de  $J_{SC}$ . Por su parte, la resistencia en serie ( $R_S$ ), tiene un valor alto si se compara con los dispositivos comerciales de silicio ( $0,5 \Omega \text{ cm}^2$ ),<sup>[32]</sup> lo cual puede relacionarse con el bajo  $FF$  obtenido. Finalmente, la resistencia en paralelo ( $R_P$ ) presenta un valor adecuado para un dispositivo de estas características.

Utilizando de nuevo la técnica EQE, la Figura 5.15 muestra que en este dispositivo hay una mejora general en la captación de carga. La eficiencia cuántica externa se sitúa en torno al 72% en 400 nm y alcanza casi el 100% en 500 nm. Esto indica una mejor pasivación de las superficies y una tasa de recombinación mucho menor en comparación con los otros dispositivos. La técnica EQE revela que este dispositivo es mucho más estable ante la exposición a la luz y al medio ambiente. Después de 30 horas de exposición, se observan cambios espectrales mínimos en la región roja/infrarroja del espectro. Esta degradación sólo es apreciable mediante la técnica EQE, ya que las curvas J-V son casi idénticas, mostrando tan solo una disminución aproximada del 2,8% en la densidad de corriente. Los valores de  $J_{SC}$  obtenidos a partir de la ecuación 2.30 concuerdan bien con el valor medido a partir de la curva J-V, validando de forma cruzada los resultados.



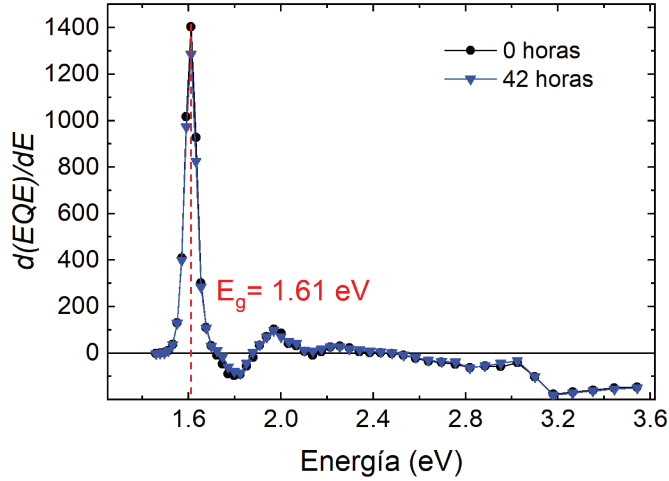


**Figura 5.15:** Espectros de EQE para diferentes tiempos de iluminación. Las densidades de corriente de corto circuito obtenidas de las medidas de EQE se indican en la leyenda.

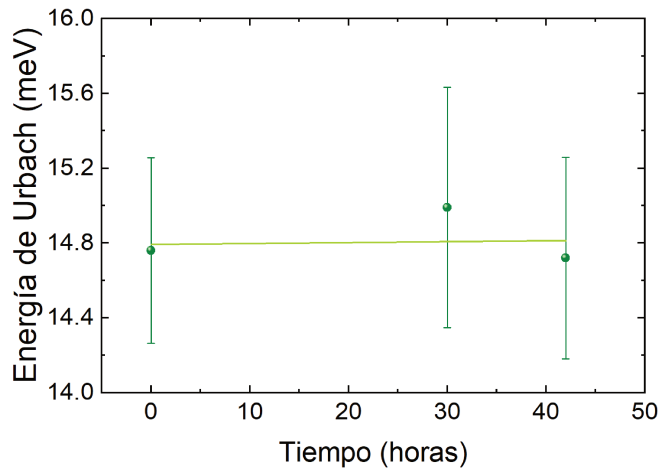
Del mismo modo que para los dispositivos tipo A y B, las curvas de EQE de la Figura 5.15 también se utilizaron para estimar  $E_g$  para la capa activa de los dispositivos tipo C, siguiendo el procedimiento descrito por *Chantana et al.*<sup>[20]</sup> En la Figura 5.16 se muestra la primera derivada  $d(EQE)/dE$  para el espectro de EQE inicial ( $t = 0$ ) y después de 42 horas de iluminación. Del mismo modo que en el anterior dispositivo evaporado, se observa un pico agudo en  $770 \text{ nm}$ , correspondiente a  $E_g = 1,61 \text{ eV}$ , y una vez más, la energía de banda prohibida se mantiene invariante ante el tiempo de iluminación del dispositivo tipo C.

Por otra parte, también se calculó el valor  $E_U$  para la capa absorbente de este tipo de celdas a partir del borde de longitud de onda larga del espectro de EQE, utilizando la ecuación 5.1.<sup>[20]</sup> Los valores de  $E_U$  se representan en la Figura 5.17. Se puede observar que en el caso de las celdas tipo C, la energía de Urbach permanece baja incluso cuando la muestra se ilumina en condiciones ambientales, lo que significa que el encapsulante utilizado en este dispositivo reduce efectivamente la degradación. Los valores obtenidos para  $E_U$ , alrededor de  $14,8 \text{ meV}$ , están dentro del rango de valores calculados a partir de datos disponibles en estudios bibliográficos para dispositivos de alta calidad fabricados con  $\text{MAPbI}_3$ <sup>[22,33,34]</sup>, y por debajo de otros resultados obtenidos para dispositivos de perovskitas compuestas.<sup>[35]</sup>

Hay varias razones que explican la mayor estabilidad de los dispositivos evaporados y encapsulados en comparación con los dispositivos fabricados por *spin coating*. La ausencia de disolventes residuales reduce la movilidad iónica en la película de perovskita, y la película de perovskita lisa permite utilizar capas finas de extracción de carga que, por tanto, no necesitan oxidarse. Pero probablemente la razón



**Figura 5.16:** Derivada de EQE con respecto a la energía del fotón ( $d(EQE)/dE$ ) para  $t = 0$  y  $t = 42$  horas, para dispositivos tipo C.



**Figura 5.17:** Evolución de la energía de Urbach con el tiempo de iluminación para dispositivos tipo C; la línea sirve como referencia visual.

principal sea 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 en forma de gas, lo que conduce a la desintegración de la perovskita y a la formación de  $\text{PbI}_2$ . Dado que el bandgap del  $\text{PbI}_2$  es mayor que el de la perovskita, su formación cerca de una interfaz de extracción de carga da lugar a una barrera energética para la extracción de carga que se podría observar como una disminución del 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 disolventes orgánicos para la formación de la capa fina, contribuyen a mejorar la estabilidad de estos dispositivos.

## 5.4. Conclusiones

La técnica EQE ha sido empleada para examinar las variaciones espectrales que ocurren en las diferentes regiones de los dispositivos fotovoltaicos de perovskita cuando se exponen al medio ambiente y a iluminación con una irradiancia de  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Los dispositivos tipo A, sin encapsulamiento, experimentan una rápida disminución en su eficiencia al ser expuestos a la luz en condiciones ambientales. Por otro lado, cuando sólo se exponen al ambiente, la disminución de la EQE ocurre de forma más lenta, perdiendo aproximadamente el 20% de su valor inicial en 30 horas. La constatación de que el mismo tipo de muestra pierde una cantidad igual de EQE en 15 minutos cuando se ilumina y se expone al entorno, confirma que la luz acelera la degradación del dispositivo. Los dispositivos tipo B exhiben una mejora sustancial en su estabilidad en comparación con los tipo A, incluso mostrando un aumento en parte del espectro de EQE durante los primeros minutos de iluminación. Estos dispositivos se fabrican mediante evaporación al vacío con una arquitectura invertida *p-i-n* y se encapsulan. En el caso de los dispositivos de tipo C, que cuentan con un mejor encapsulamiento, se observa una notable estabilidad, ya que después de 30 horas de exposición solo se aprecia un ligero cambio espectral en la región roja/infrarroja del espectro. Esto confirma la importancia extrema del encapsulamiento en las celdas solares de perovskita, al reducir los efectos de degradación causados por la incorporación de moléculas de oxígeno y agua presentes en el entorno.

Además, a lo largo de este capítulo se ha demostrado que la técnica de eficiencia cuántica externa posee una notable versatilidad y brinda una amplia gama de información valiosa acerca de los dispositivos fotovoltaicos. No sólo permite evaluar la eficiencia de conversión de energía de los dispositivos, sino que también revela detalles sobre su rendimiento en diferentes longitudes de onda, permitiendo detectar degradaciones y procesos de recombinación no deseados en diferentes capas de este tipo de dispositivos.

## Bibliografía

- [1] Pedro Hierrezuelo-Cardet, Anderzon F Palechor-Ocampo, Jorge Caram, Federico Ventosinos, Daniel Pérez-del Rey, Henk J Bolink, and Javier A Schmidt. External quantum efficiency measurements used to study the stability of differently deposited perovskite solar cells. *Journal of Applied Physics*, 127(23):235501, 2020.
- [2] Lei Meng, Jingbi You, and Yang Yang. Addressing the stability issue of perovskite solar cells for commercial applications. *Nature Communications*, 9(1):5265, 2018.

- [3] Philippe Holzhey, Pankaj Yadav, Silver-Hamill Turren-Cruz, Amita Ummadisingu, Michael Grätzel, Anders Hagfeldt, and Michael Saliba. A chain is as strong as its weakest link—stability study of MAPbI<sub>3</sub> under light and temperature. *Materials Today*, 29:10–19, 2019.
- [4] Pranav H Joshi, Liang Zhang, Istiaque M Hossain, Hisham A Abbas, Ranjith Kottokaran, Satyapal P Nehra, Mahendra Dhaka, Max Noack, and Vikram L Dalal. The physics of photon induced degradation of perovskite solar cells. *AIP Advances*, 6(11), 2016.
- [5] Jeffrey A Christians, Philip Schulz, Jonathan S Tinkham, Tracy H Schloemer, Steven P Harvey, Bertrand J Tremolet de Villers, Alan Sellinger, Joseph J Berry, and Joseph M Luther. Tailored interfaces of unencapsulated perovskite solar cells for 1,000 hour operational stability. *Nature Energy*, 3(1):68–74, 2018.
- [6] Daniel Bryant, Nicholas Aristidou, Sebastian Pont, Irene Sanchez-Molina, Thana Chotchunangatchaval, Scot Wheeler, James R Durrant, and Saif A Haque. Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 9(5):1655–1660, 2016.
- [7] Chenyi Yi, Jingshan Luo, Simone Meloni, Ariadni Boziki, Negar Ashari-Astani, Carole Grätzel, Shaik M Zakeeruddin, Ursula Röthlisberger, and Michael Grätzel. Entropic stabilization of mixed A-cation ABX<sub>3</sub> metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 9(2):656–662, 2016.
- [8] Jin Hyuck Heo, Sang Hyuk Im, Jun Hong Noh, Tarak N Mandal, Choong-Sun Lim, Jeong Ah Chang, Yong Hui Lee, Hi-jung Kim, Arpita Sarkar, Md K Nazeeruddin, et al. Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nature Photonics*, 7(6):486–491, 2013.
- [9] Pang Wang, Feilong Cai, Liyan Yang, Yu Yan, Jinlong Cai, Hui Wang, Robert S Gurney, Dan Liu, and Tao Wang. Eliminating light-soaking instability in planar heterojunction perovskite solar cells by interfacial modifications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(39):33144–33152, 2018.
- [10] Alexander J Knight, Jay B Patel, Henry J Snaith, Michael B Johnston, and Laura M Herz. Trap states, electric fields, and phase segregation in mixed-halide perovskite photovoltaic devices. *Advanced Energy Materials*, 10(9):1903488, 2020.
- [11] Christopher Bracher, Benjamin G Freestone, David K Mohamad, Joel A Smith, and David G Lidzey. Degradation of inverted architecture CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-xCl<sub>x</sub> perovskite solar cells due to trapped moisture. *Energy Science & Engineering*, 6(1):35–46, 2018.
- [12] Clara Aranda, Juan Bisquert, and Antonio Guerrero. Impedance spectroscopy of perovskite/contact interface: Beneficial chemical reactivity effect. *The Journal of Chemical Physics*, 151(12):124201, 2019.
- [13] Daniel Perez-del Rey, Lidon Gil-Escrig, Kassio PS Zanoni, Chris Dreessen, Michele Sessolo, Pablo P Boix, and Henk J Bolink. Molecular passivation of MoO<sub>3</sub>: band alignment and protection of charge transport layers in vacuum-deposited perovskite solar cells. *Chemistry of Materials*, 31(17):6945–6949, 2019.

- [14] Konrad Domanski, Juan-Pablo Correa-Baena, Nicolas Mine, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Antonio Abate, Michael Saliba, Wolfgang Tress, Anders Hagfeldt, and Michael Gratzel. Not all that glitters is gold: metal-migration-induced degradation in perovskite solar cells. *ACS Nano*, 10(6):6306–6314, 2016.
- [15] Naveen Kumar Elumalai and Ashraf Uddin. Hysteresis in organic-inorganic hybrid perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157:476–509, 2016.
- [16] Wolfgang Tress, Juan Pablo Correa Baena, Michael Saliba, Antonio Abate, and Michael Graetzel. Inverted current–voltage hysteresis in mixed perovskite solar cells: polarization, energy barriers, and defect recombination. *Advanced Energy Materials*, 6(19):1600396, 2016.
- [17] Xiaofeng Tang, Marco Brandl, Benjamin May, Ievgen Levchuk, Yi Hou, Moses Richter, Haiwei Chen, Shi Chen, Simon Kahmann, Andres Osvet, et al. Photoinduced degradation of methylammonium lead triiodide perovskite semiconductors. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(41):15896–15903, 2016.
- [18] Michael Saliba and Lioz Etgar. Current density mismatch in perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*, 5(9):2886–2888, 2020.
- [19] Seigo Ito, Soichiro Tanaka, Kyohei Manabe, and Hitoshi Nishino. Effects of surface blocking layer of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> for CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(30):16995–17000, 2014.
- [20] Jakapan Chantana, Yu Kawano, Takahito Nishimura, and Takashi Minemoto. Urbach energy of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and Cu(In,Ga)(S,Se) 2 absorbers prepared by various methods: indicator of their quality. *Materials Today Communications*, 21:100652, 2019.
- [21] Jan Tauc. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials research bulletin*, 3(1):37–46, 1968.
- [22] Jakapan Chantana, Takuya Kato, Hiroki Sugimoto, and Takashi 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*, 112(15):151601, 2018.
- [23] Haizhou Lu, Yuhang Liu, Paramvir Ahlawat, Aditya Mishra, Wolfgang R Tress, Felix T Eickemeyer, Yingguo Yang, Fan Fu, Zaiwei Wang, Claudia E Avalos, et al. Vapor-assisted deposition of highly efficient, stable black-phase FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells. *Science*, 370(6512):eabb8985, 2020.
- [24] Chenzhe Xu, Suicai Zhang, Wenqiang Fan, Feiyu Cheng, Haochun Sun, Zhuo Kang, and Yue Zhang. Pushing the limit of open-circuit voltage deficit via modifying buried interface in CsPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 35(7):2207172, 2023.
- [25] Jia Li, Hao Wang, Xin Yu Chin, Herlina Arianita Dewi, Kurt Vergeer, Teck Wee Goh, Jia Wei Melvin Lim, Jia Haur Lew, Kian Ping Loh, Cesare Soci, et al. Highly efficient thermally co-evaporated perovskite solar cells and mini-modules. *Joule*, 4(5):1035–1053, 2020.
- [26] Igal Levine, Satyajit Gupta, Achintya Bera, Davide Ceratti, Gary Hodes, David Cahen, Dengyang Guo, Tom J Savenije, Jorge Ávila, Henk J Bolink, et al. Can we use time-resolved measurements to get steady-state transport data for halide perovskites? *Journal of Applied Physics*, 124(10):103103, 2018.

- [27] Granit San, Michal Balberg, Jędrzej Jędrzejewski, and Isaac Balberg. The photo-transport in halide perovskites: From basic physics to applications. *Journal of Applied Physics*, 127(8):085103, 2020.
- [28] Dane W DeQuilettes, Wei Zhang, Victor M Burlakov, Daniel J Graham, Tomas Leijtens, Anna Osherov, Vladimir Bulović, Henry J Snaith, David S Ginger, and Samuel D Stranks. Photo-induced halide redistribution in organic–inorganic perovskite films. *Nature Communications*, 7(1):11683, 2016.
- [29] Thomas Kirchartz, Bart E Pieters, James Kirkpatrick, Uwe Rau, and Jenny Nelson. Recombination via tail states in polythiophene: fullerene solar cells. *Physical Review B*, 83(11):115209, 2011.
- [30] Peter Wurfel. The chemical potential of radiation. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 15(18):3967, 1982.
- [31] Pietro Caprioglio, Christian M Wolff, Oskar J Sandberg, Ardalan Armin, Bernd Rech, Steve Albrecht, Dieter Neher, and Martin Stollerfoht. On the origin of the ideality factor in perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 10(27):2000502, 2020.
- [32] Solarplak. ¿a qué responde la resistencia en una placa solar?, 2020. URL <https://solarplak.es/energia/a-que-responde-la-resistencia-en-una-placa-solar/>. Visitado 16/10/23.
- [33] Nam Joong Jeon, Jun Hong Noh, Young Chan Kim, Woon Seok Yang, Seungchan Ryu, and Sang Il Seok. Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. *Nature Materials*, 13(9):897–903, 2014.
- [34] Wei Chen, Yongzhen Wu, Youfeng Yue, Jian Liu, Wenjun Zhang, Xudong Yang, Han Chen, Enbing Bi, Islam Ashraful, Michael Grätzel, et al. Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers. *Science*, 350(6263):944–948, 2015.
- [35] Biwas Subedi, Chongwen Li, Cong Chen, Dachang Liu, Maxwell M Junda, Zhaoning Song, Yanfa Yan, and Nikolas J Podraza. Urbach energy and open-circuit voltage deficit for mixed anion–cation perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(6):7796–7804, 2022.

# Capítulo 6

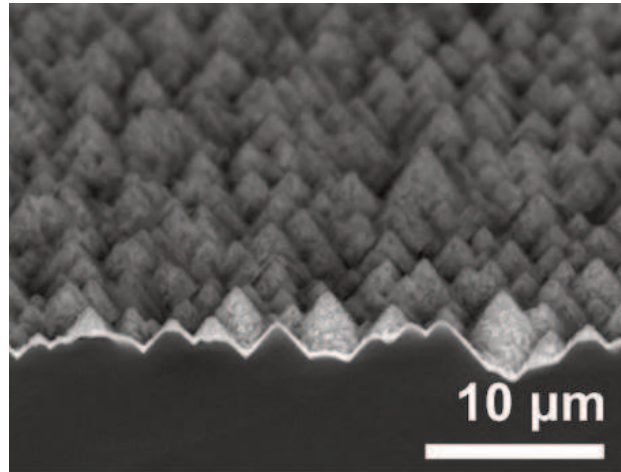
## Celdas solares de perovskita sobre sustratos de silicio

En este capítulo se muestran los resultados iniciales de un trabajo que se encuentra en progreso, cuyo objetivo es fabricar celdas de perovskita sobre sustratos de silicio cristalino plano y texturizado, con el fin de comparar su rendimiento. En este avance, las celdas solares se depositaron por el método de evaporación al vacío y se caracterizaron mediante mediciones de eficiencia cuántica externa.

### 6.1. Introducción

Para superar el límite de eficiencia de una celda solar de una sola unión, en los últimos años se ha propuesto utilizar un enfoque de dispositivos tándem o multiunión. Estas celdas solares tándem mitigan las pérdidas que resultan de la thermalización de portadores al utilizar varias capas de semiconductores con diferentes energías de gap. La combinación de celdas solares de silicio/perovskita ofrece varias ventajas que poseen las perovskitas como la capacidad de ajustar su banda prohibida<sup>[1,2]</sup>, la facilidad de fabricación<sup>[3,4]</sup> y las altas eficiencias<sup>[5,6]</sup>. Para producir celdas solares tándem de dos terminales (2T) de perovskita/silicio, es esencial depositar una capa de perovskita de varios cientos de nanómetros sobre una superficie de silicio que generalmente suele estar texturizada. La textura más utilizada suele constar de pirámides de tamaño micrométrico que mejoran la absorción de luz en las celdas solares de silicio.<sup>[7,8]</sup> Sin embargo, existe un desafío significativo debido a que la mayoría de las celdas solares de perovskita se fabrican utilizando procesos basados en soluciones, como el *spin coating* o el *deep coating*, que no son compatibles con la estructura texturizada de tamaño micrométrico. Esto incluye no solo

la capa absorbente de perovskita, sino también otros componentes críticos como las capas transportadoras de electrones (ETL) y transportadoras de huecos (HTL), que también se producen principalmente mediante procesos basados en soluciones. Como resultado, la mayoría de las celdas solares tándem de perovskita/silicio de 2T se han desarrollado utilizando superficies frontales de silicio planas.<sup>[9-11]</sup> Estas superficies planas, lamentablemente, limitan la absorción de luz y, por lo tanto, limitan la densidad de corriente, que es un factor crucial que afecta la eficiencia de conversión de energía.



**Figura 6.1:** *Imagen SEM de una perovskita depositada sobre silicio texturizado. Imagen tomada de la referencia<sup>[12]</sup>.*

Como se evidenció a lo largo del Capítulo 3, la densidad de corriente producida por una celda solar de silicio exhibe una gran correlación con su eficiencia. Esta correlación también fue estudiada estadísticamente en dispositivos tándem de perovskita/silicio por *Lee et al.* encontrando que un aumento de  $1 \text{ mA/cm}^2$  en la densidad de corriente, produce en promedio un aumento de 1.6 puntos porcentuales en la eficiencia.<sup>[12]</sup> Por otro lado, el uso de láminas antirreflectantes en la parte superior de dispositivos tándem se ha estudiado como una forma de lograr una alta densidad de corriente. Sin embargo, haciendo referencia a los resultados reportados en la literatura, la formación de perovskita en silicio texturizado genera la máxima densidad de corriente.<sup>[13,14]</sup> Sin embargo, la textura más utilizada consiste de pirámides como las que se muestran en la Figura 6.1, las cuales se obtienen al realizar un ataque en la superficie del silicio con una solución básica.

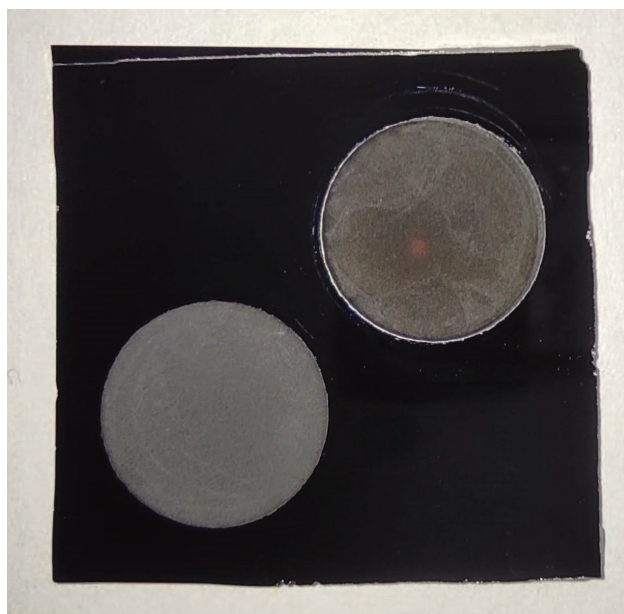
Dado que el grabado de las pirámides en la superficie del Si-c es un proceso sencillo, existen pocos trabajos en la literatura donde se prueben realizar celdas tándem perovskita/silicio utilizando otras texturas en la superficie del silicio. En este trabajo, que se encuentra en progreso, se busca explorar diferentes texturas, las cuales se obtienen aprovechando la versatilidad que ofrece el silicio poroso (SP).



## 6.2. Métodos experimentales

### 6.2.1. Fabricación de sustratos

Los sustratos empleados en este estudio consistieron en cuadrados de  $3\text{ cm}$  de lado, que se obtuvieron al cortar obleas de silicio cristalino tipo  $p$  dopadas con boro. Estas obleas poseen un pulido a espejo en una de sus caras y resistividades nominales de  $10 - 20\ \Omega\text{cm}$  y  $30 - 50\ \Omega\text{cm}$ . La información detallada sobre estas dos obleas se encuentra en la Tabla **3.1** del Capítulo **3**. Para crear las capas macroporosas, se siguió el procedimiento de limpieza y fabricación descrito en la Sección **2.1** del Capítulo **2**. Dado que el reactor electroquímico tenía una superficie expuesta circular con un diámetro de  $10,4\text{ mm}$ , se utilizó una disposición de capas macroporosas como la representada en la Figura **6.2**. Esta disposición consistió en dos capas macroporosas circulares dispuestas en diagonal en cada muestra, lo que más adelante permitió la deposición simultánea de cuatro celdas de perovskita. De estas cuatro celdas, dos se depositaron sobre silicio texturizado con macroporos y las otras dos sobre silicio cristalino plano.



**Figura 6.2:** *Fotografía de los sustratos de silicio después fabricar dos capas porosas circulares en diagonal.*

### 6.2.2. Deposición de las celdas

Después de texturizar los sustratos, estos fueron enviados al Instituto de Ciencias Moleculares (ICMol) de la Universidad de Valencia, España, donde se fabricaron las

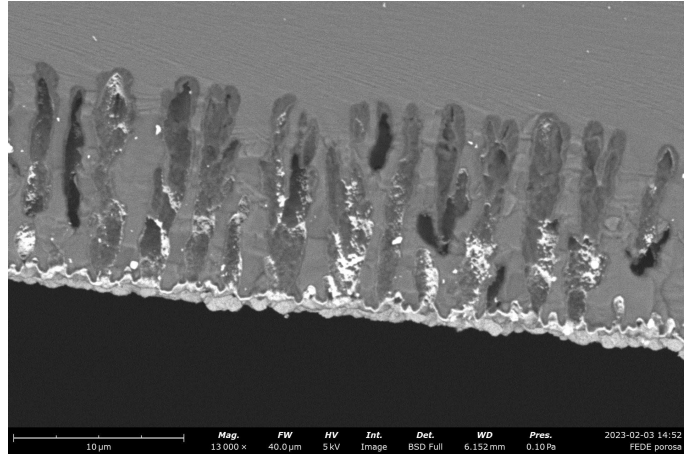
CSP por el método de evaporación. En esta primera etapa del estudio solamente se desea contrastar el desempeño de los dispositivos fabricados sobre sustratos texturizados con macroporos y los obtenidos con sustratos planos. Para fabricar los dispositivos, se comenzó por la deposición de una capa aislante de  $60\text{ nm}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para de esta manera mantener aislado el dispositivo de perovskita del Si-c y evitar problemas de cortocircuitos. La arquitectura de las CSP fue la misma utilizada para los dispositivos tipo B y tipo C del capítulo anterior, con una estructura final  $\text{ITO}/\text{MoO}_3/\text{TaTm}/\text{MAPbI}_3/\text{C}_{60}/\text{BCP}/\text{Ag}$ , pero en este caso, debajo de la capa de plata, se tiene una estructura  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si-c}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SP}$ . Los dispositivos finalizados pueden observarse en la Figura 6.3.



**Figura 6.3:** *Fotografía de celdas solares de perovskita evaporadas sobre silicio plano y sobre silicio macroporoso.*

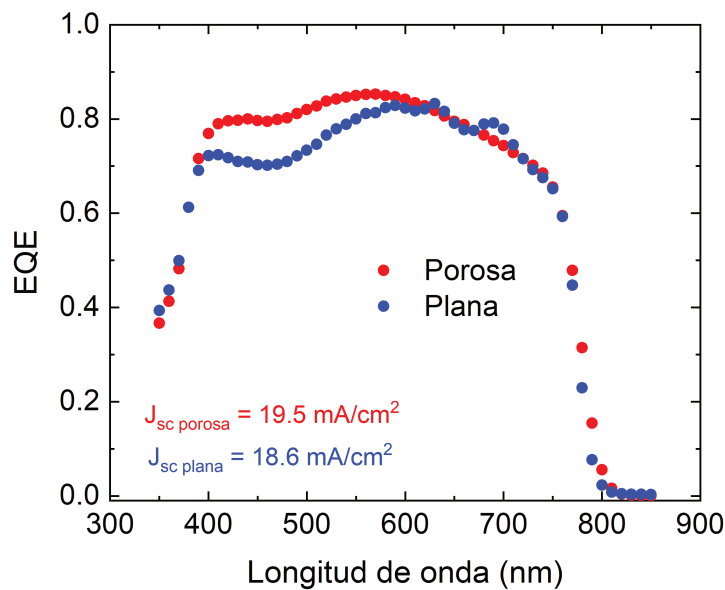
### 6.3. Resultados y discusión

En la Figura 6.4 se muestra una imagen de SEM del corte transversal de un sustrato macroporoso sobre el cual se depositó, mediante evaporación al vacío, una capa de perovskita  $\text{MAPbI}_3$ . Se observa que, a pesar de que la capa de perovskita fue evaporada, la misma solamente se infiltra levemente dentro de los poros. Por otro lado, la capa de perovskita presenta una elevada rugosidad en la superficie. La razón por la cual el material no se infiltró en los poros puede estar relacionada con que las partículas evaporadas se condensaron rápidamente al tocar la superficie, creciendo luego lateralmente y bloqueando el ingreso a los poros para el nuevo material evaporado. Además, dado que en el proceso de evaporación al vacío las partículas



**Figura 6.4:** Microscopía electrónica de barrido del corte transversal de una capa de  $\text{MAPbI}_3$  depositada sobre un sustrato de silicio poroso.

se mueven en línea recta desde la fuente de evaporación hasta el sustrato objetivo, no se tienen direcciones aleatorias que permitan a las partículas recubrir las paredes internas de los poros. Sin embargo, en la superficie se observa rugosidad, la cual puede ser beneficiosa para disminuir la reflectancia de la celda y permitir una mejor absorción de la luz.



**Figura 6.5:** Espectros de eficiencia cuántica externa para celdas solares de perovskita evaporadas sobre un sustrato de silicio plano (azul) y texturizado con macroporos (rojo).

Para comprobar si las celdas fabricadas sobre sustratos porosos tiene un mejor desempeño, se realizaron mediciones de eficiencia cuántica externa en las CSP depositadas simultáneamente sobre un sustrato plano y uno texturizado con macroporos, como el mostrado en la Figura 6.3. Los resultados se muestran en la Figura 6.5.

En este caso, se observa que el dispositivo evaporado sobre silicio macroporoso tiene una mejor respuesta de EQE, en especial entre 400 y 600 nm, donde la respuesta de la celda depositada sobre el sustrato texturizado fue evidentemente mejor. Además, al calcular las corrientes de cortocircuito a partir de las mediciones de EQE, también se obtuvo una mejor respuesta de este parámetro en las celdas depositadas sobre SP, donde se alcanzó una  $J_{SC} = 19,5 \text{ mA/cm}^2$  comparada con los  $18,6 \text{ mA/cm}^2$  alcanzados por la celda depositada sobre el sustrato plano. A pesar de los esperanzadores resultados preliminares obtenidos por EQE, es necesario continuar con la optimización de los parámetros de deposición, dado que al realizar mediciones de curvas I-V las celdas texturizadas presenta un pobre factor de llenado, y en varias ocasiones los dispositivos no son funcionales por encontrarse en corto circuito.

## 6.4. Conclusiones

Mediante mediciones de eficiencia cuántica externa se logró comprobar que las celdas evaporadas sobre sustratos de silicio texturizados con macroporos poseen un mejor desempeño, en lo que respecta a captación de luz y generación de corriente, que las celdas fabricadas sobre sustratos planos. Sin embargo, también se encontró que la infiltración del material evaporado dentro de los poros es solo superficial, y que los dispositivos resultantes en general tiene un bajo factor de llenado. Dado que es un trabajo que se encuentra en desarrollo, es necesario seguir realizando pruebas para optimizar el funcionamiento de estos dispositivos, apuntando a realizar eventualmente celdas solares tándem silicio/perovskita.

## Bibliografía

- [1] Jun Hong Noh, Sang Hyuk Im, Jin Hyuck Heo, Tarak N Mandal, and Sang Il Seok. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano letters*, 13(4):1764–1769, 2013.
- [2] David P McMeekin, Golnaz Sadoughi, Waqaas Rehman, Giles E Eperon, Michael Saliba, Maximilian T Hörantner, Amir Haghghirad, Nobuya Sakai, Lars Korte, Bernd Rech, et al. A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells. *Science*, 351(6269):151–155, 2016.
- [3] Namyoung Ahn, Dae-Yong Son, In-Hyuk Jang, Seong Min Kang, Mansoo Choi, and Nam-Gyu Park. Highly reproducible perovskite solar cells with average efficiency of 18.3% and best efficiency of 19.7% fabricated via Lewis base adduct of lead (II) iodide. *Journal of the American Chemical Society*, 137(27):8696–8699, 2015.
- [4] Julian Burschka, Norman Pellet, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Peng Gao,

- Mohammad K Nazeeruddin, and Michael Grätzel. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 499(7458):316–319, 2013.
- [5] Seong Sik Shin, Eun Joo Yeom, Woon Seok Yang, Seyoon Hur, Min Gyu Kim, Jino Im, Jangwon Seo, Jun Hong Noh, and Sang Il Seok. Colloidally prepared La-doped BaSnO<sub>3</sub> electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells. *Science*, 356(6334):167–171, 2017.
- [6] Woon Seok Yang, Byung-Wook Park, Eui Hyuk Jung, Nam Joong Jeon, Young Chan Kim, Dong Uk Lee, Seong Sik Shin, Jangwon Seo, Eun Kyu Kim, Jun Hong Noh, et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Science*, 356(6345):1376–1379, 2017.
- [7] Kunta Yoshikawa, Hayato Kawasaki, Wataru Yoshida, Toru Irie, Katsunori Konishi, Kunihiro Nakano, Toshihiko Uto, Daisuke Adachi, Masanori Kanematsu, Hisashi Uzu, et al. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photo-conversion efficiency over 26%. *Nature energy*, 2(5):1–8, 2017.
- [8] Nino Borojevic, Alison Lennon, and Stuart Wenham. Light trapping structures for silicon solar cells via inkjet printing. *Physica Status Solidi (A)*, 211(7):1617–1622, 2014.
- [9] Kevin A Bush, Axel F Palmstrom, Zhengshan J Yu, Mathieu Boccard, Rongrong Cheacharoen, Jonathan P Mailoa, David P McMeekin, Robert LZ Hoyer, Colin D Bailie, Tomas Leijtens, et al. 23.6%-efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with improved stability. *Nature Energy*, 2(4):1–7, 2017.
- [10] Florent Sahli, Brett A Kamino, Jérémie Werner, Matthias Bräuninger, Bertrand Paviet-Salomon, Loris Barraud, Raphaël Monnard, Johannes Peter Seif, Andrea Tomasi, Quentin Jeangros, et al. Improved optics in monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with a nanocrystalline silicon recombination junction. *Advanced Energy Materials*, 8(6):1701609, 2018.
- [11] Jianghui Zheng, Cho Fai Jonathan Lau, Hamid Mehrvarz, Fa-Jun Ma, Yajie Jiang, Xiaofan Deng, Anastasia Soeriyadi, Jincheol Kim, Meng Zhang, Long Hu, et al. Large area efficient interface layer free monolithic perovskite/homo-junction-silicon tandem solar cell with over 20% efficiency. *Energy & Environmental Science*, 11(9):2432–2443, 2018.
- [12] Sang-Won Lee, Soohyun Bae, Jae-Keun Hwang, Wonkyu Lee, Solhee Lee, Ji Yeon Hyun, Kyungjin Cho, Seongtak Kim, Friedemann D Heinz, Sung Bin Choi, et al. Perovskites fabricated on textured silicon surfaces for tandem solar cells. *Communications chemistry*, 3(1):37, 2020.
- [13] Marko Jost, Steve Albrecht, Lukas Kegelmann, Christian M Wolff, Felix Lang, Benjamin Lipovšek, Janez Krc, Lars Korte, Dieter Neher, Bernd Rech, et al. Efficient light management by textured nanoimprinted layers for perovskite solar cells. *ACS Photonics*, 4(5):1232–1239, 2017.
- [14] Marko Jošt, Eike Köhnen, Anna Belen Morales-Vilches, Benjamin Lipovšek, Klaus Jäger, Bart Macco, Amran Al-Ashouri, Janez Krč, Lars Korte, Bernd Rech, et al. Textured interfaces in monolithic perovskite/silicon tandem solar cells: advanced light management for improved efficiency and energy yield. *Energy & Environmental Science*, 11(12):3511–3523, 2018.

# Capítulo 7

## Conclusiones y perspectivas futuras

El principal motivo que impulsó esta investigación fue la posibilidad de desarrollar y caracterizar celdas solares basadas en silicio macroporoso y en perovskitas híbridas organo-inorgánicas como un estudio previo para la futura fabricación e investigación de celdas solares tándem de silicio cristalino y perovskita en el Grupo de Semiconductores del Instituto de Física del Litoral (UNL-CONICET). A continuación se resume la labor realizada, se exponen las principales conclusiones alcanzadas y se presentan posibles mejoras y alternativas para continuar con esta línea de investigación.

En primer lugar, para las celdas solares de homojuntura de Si-c, se logró comprobar experimentalmente el desempeño obtenido cuando los dispositivos fueron fabricados utilizando  $\text{POCl}_3$  y  $\text{PCl}_3$  como fuentes líquidas de fósforo para la formación del emisor. Los experimentos revelaron que los dispositivos fabricados con  $\text{POCl}_3$  exhibieron un mejor rendimiento en términos de parámetros como la  $J_{SC}$ , el  $V_{OC}$ , el  $FF$  y la  $\eta$ . Por otro lado, fue posible la fabricación y caracterización de sustratos de silicio macroporoso en obleas de silicio cristalino tipo  $p$  con diferentes resistividades. Estos sustratos se utilizaron para fabricar y caracterizar celdas de homojuntura de silicio en los que se aplicó un texturizado con silicio macroporoso en su superficie. Los resultados de las celdas texturizadas se compararon con los obtenidos en celdas planas de referencia. En la fabricación de las celdas planas y texturizadas, se emplearon los métodos de difusión térmica de fósforo de uno y dos pasos, y los resultados experimentales confirmaron un mejor rendimiento de los dispositivos fabricados mediante el método de dos pasos.

En la parte experimental, se diseñó y fabricó un cabezal de sonda para realizar

mediciones de resistividad superficial utilizando el método de las cuatro puntas colineales. Además, se consiguió con éxito la realización de un programa para el ajuste de las curvas J-V de las celdas solares. La implementación de este programa permitió el cálculo de manera sencilla, directa y altamente precisa de las resistencias en serie y en paralelo de los dispositivos fabricados a lo largo de la Tesis.

Asimismo, se investigaron las respuestas de conductividad en películas delgadas de MAPbI<sub>3</sub> depositadas sobre diferentes sustratos. Los experimentos revelaron que el sustrato tiene un impacto significativo en el comportamiento de la película de perovskita, y la fotoconductividad resultó ser una herramienta suficientemente sensible para explorar estos comportamientos. La muestra con estructura PbI<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> mostró un aumento constante en la conductividad después de iniciada la iluminación, mientras que la muestra con estructura TaTm/MAPbI<sub>3</sub> mostró un fenómeno de *overshooting*. Por otro lado, las estructuras C<sub>60</sub>/MAPbI<sub>3</sub> y Vidrio/MAPbI<sub>3</sub> exhibieron un fenómeno de *undershooting*, un comportamiento que, hasta donde sabemos, no había sido reportado antes.

Continuando con el estudio de conductividad de películas delgadas de MAPbI<sub>3</sub>, fue posible explicar las distintas respuestas de fotoconductividad utilizando un modelo muy sencillo basado en la estadística de Shockley-Read-Hall, donde sólo se modificaron los valores relativos de los diferentes coeficientes de captura y la posición del nivel de Fermi. Nuestros experimentos, y la interpretación basada en el modelo propuesto, indican que la estructura de defectos en la perovskita puede ser descrita por una única trampa ubicada en la zona del centro del gap. Además, nuestros resultados revelaron que, en estado estacionario bajo iluminación, la recombinación banda a banda es el principal mecanismo de recombinación para las muestras estudiadas. Aunque existe una excelente concordancia cualitativa entre los resultados de nuestro modelo y las curvas experimentales bajo iluminación, se requiere un trabajo adicional para lograr una descripción cuantitativa de los ciclos de iluminación y oscuridad.

Por otra parte, se estudiaron celdas solares de perovskita empleando la técnica de eficiencia cuántica externa. La técnica nos permitió extraer información acerca de las variaciones espectrales que ocurren en las diferentes regiones de los dispositivos fotovoltaicos de perovskita cuando se exponen al medio ambiente y a una iluminación con una irradiancia de  $100 \text{ mW/cm}^2$ . En los dispositivos sin encapsulamiento, se observó una rápida disminución en su eficiencia al ser expuestos a la luz en condiciones ambientales. Por otro lado, cuando sólo se exponen al ambiente, la disminución de la EQE ocurre de forma más lenta, perdiendo aproximadamente el 20% de su valor inicial en 30 horas. La constatación de que el mismo tipo de

muestra pierde una cantidad igual de EQE en 15 minutos cuando se ilumina y se expone al entorno, confirma que la luz acelera la degradación del dispositivo. En contraste, los dispositivos con un encapsulado más simple, exhibieron una mejora sustancial en su estabilidad en comparación con los dispositivos no encapsulados, incluso mostrando un aumento en parte del espectro de EQE durante los primeros minutos de iluminación. Estos dispositivos se fabricaron mediante evaporación al vacío con una arquitectura invertida *p-i-n*. El tercer tipo de dispositivo, contaba con un mejor encapsulamiento, y se observó una notable estabilidad, ya que después de 30 horas de exposición solo se apreciaba un ligero cambio espectral en la región roja/infrarroja del espectro. Estos resultados confirman experimentalmente la importancia extrema del encapsulamiento en las celdas solares de perovskita, al reducir los efectos de degradación causados por la incorporación de moléculas de oxígeno y agua presentes en el entorno.

Además, a lo largo de este estudio realizado con celdas de perovskita empelando eficiencia cuántica externa, se comprobó que esta técnica posee una notable versatilidad y brinda una amplia gama de información valiosa acerca de los dispositivos fotovoltaicos. No sólo permite evaluar la eficiencia de conversión de energía de los dispositivos, sino que también revela detalles sobre su rendimiento en diferentes longitudes de onda, permitiendo detectar degradaciones y procesos de recombinación no deseados en diferentes capas de este tipo de dispositivos.

## Perspectivas futuras

Dado que se ha comprobado experimentalmente que la utilización de  $\text{POCl}_3$  en la fabricación de celdas solares de silicio mejora su rendimiento en comparación con el uso de  $\text{PCl}_3$ , en el futuro, se podrán explorar diversas vías de optimización de este proceso con el objetivo de obtener un mayor rendimiento y eficiencia en la conversión de energía solar en electricidad. Se podrían investigar diferentes concentraciones de  $\text{POCl}_3$  y mejorar las condiciones de fabricación, por ejemplo, mediante la implementación de una caja de guantes, con el fin de garantizar mejores condiciones de limpieza en el proceso y de esta manera obtener dispositivos más eficientes. Además, sería aconsejable investigar diversas geometrías de contacto frontal para mejorar los valores de resistencia en serie.

Por otra parte, ya que se ha demostrado que el sustrato tiene un impacto significativo en el comportamiento de las películas delgadas de  $\text{MAPbI}_3$ , se podrían investigar más sustratos y estructuras para comprender mejor estos efectos. Esto podría incluir la búsqueda de sustratos que optimicen la conductividad y la efi-



ciencia de las películas de perovskita. Además, se pueden desarrollar modelos más sofisticados para describir el comportamiento de la conductividad de las capas de perovskita después de haber suspendido la iluminación (conductividad a oscuras). Estos modelos podrían considerar no solo los coeficientes de captura y la posición del nivel de Fermi, sino también otros factores, como las interacciones de transporte más complejas existentes en las películas de MAPbI<sub>3</sub>.

Asimismo, continuar investigando los mecanismos de degradación de las celdas solares de perovskita en entornos ambientales y bajo iluminación podría proporcionar una comprensión más profunda de los factores que afectan su estabilidad. Esto podría incluir investigaciones detalladas sobre cómo el oxígeno y el agua presentes en el entorno impactan en la degradación y cómo se pueden mitigar estos efectos. Además, dado que la técnica de eficiencia cuántica externa brinda información detallada sobre el rendimiento en diferentes longitudes de onda, se podrían desarrollar estrategias para mejorar selectivamente el rendimiento en las longitudes de onda críticas. Esto podría incluir la optimización de las capas y materiales en las celdas de perovskita para prevenir procesos de degradación no deseados.

Finalmente, en el Capítulo 6 se presentan los primeros resultados de un trabajo en el que se busca mejorar el desempeño de las celdas solares de perovskita cuando son depositadas sobre silicio macroporoso, con el objetivo de ser usadas en celdas solares tándem. El silicio poroso ofrece diversas ventajas para los dispositivos fotovoltaicos, como mejorar la absorción de la luz, reducir la reflectancia en ángulos oblicuos, aumentar la longitud de camino de absorción y ser compatible con procesos de fabricación en masa. Este es un tema que queda abierto para futuras investigaciones.