



Universidad Nacional del Comahue – Facultad de Ingeniería

**Desarrollo de sistemas de caracterización de celdas
solares y *films* de perovskita por métodos de imágenes
de electroluminiscencia y red fotogenerada de estado
estacionario**

**Tesis doctoral de
Matías Andrés Córdoba**

Dirección de tesis:

Dr. Kurt Taretto

Neuquén, Argentina 25 de febrero del 2021

Resumen

Las celdas solares de perovskita CSP presentan un importante potencial para la generación fotovoltaica a través dispositivos de lámina delgada. A pesar de que algunos tipos de CSP han exhibido eficiencias cercanas al silicio, la tecnología aún se encuentra en una etapa previa a su inserción industrial debido a su falta de estabilidad a largo plazo y al comportamiento optoelectrónico asociado a la migración iónica. Si bien la degradación sufrida por factores externos se minimiza mediante un cuidadoso proceso de encapsulamiento, es necesario avanzar en el entendimiento de los efectos generados fundamentalmente por el movimiento de vacancias iónicas dentro de la perovskita. El objetivo de esta tesis es desarrollar sistemas de medición y realizar la caracterización de *films* y CSP utilizando principalmente las técnicas de red fotogenerada de estado estacionario SSPG (por las siglas en inglés de *steady state photocarrier grating*) y electroluminiscencia *EL*. Para ello, se empleó una combinación de caracterización experimental y simulación numérica por elementos finitos con el fin de comprender la importancia de la presencia iónica (iones y vacancias iónicas) dentro de la perovskita, y ampliar el conocimiento de fenómenos tanto físicos como constructivos que intervienen en el comportamiento de las CSP. Sobre *films* fabricados con perovskita FACsPb(BrI)₃ se aplicó, a través de la metodología de Balberg, la técnica de SSPG mediante la cual se obtuvieron longitudes de difusión ambipolar superiores a los 1000 nm. El resultado de la caracterización exhibió longitudes de difusión aproximadamente un orden de magnitud mayor al espesor de la capa de FACsPb(BrI)₃ implementada en las celdas solares, característica que permite suponer en las interfaces de la celda la ubicación del mecanismo de recombinación dominante. En la caracterización de celdas, la influencia iónica se estudió aplicando la técnica de *EL* en función del tiempo en CSP CH₃NH₃PbI₃ (MAPI) y FACsPb(BrI)₃ (perovskita doble catión) preparadas en solución, empleando diferentes tensiones de polarización y temperaturas.

Los perfiles de intensidad de *EL* adquiridos en dispositivos de perovskita MAPI mostraron un comportamiento no monótono, registrándose un crecimiento inicial de la intensidad hasta un máximo en el intervalo de 1 s a 10 s, seguido por un decaimiento desde el máximo hasta el estado estacionario, en tiempos de entre 30 s y 60 s. Las mediciones de *EL* en función de la temperatura realizadas en CSP de MAPI también exhibieron un comportamiento no monótono, donde se observaron máximos de intensidad de *EL* y de velocidad para una temperatura de aproximadamente 30 °C, valor cercano al reportado para el cambio de fase de tetragonal a cúbico en la estructura cristalina del MAPI. A diferencia de las celdas MAPI, las mediciones correspondientes a celdas FACsPb(BrI)₃ resultaron en transitorios monótonamente crecientes alcanzando la saturación en tiempos de aproximadamente 2500 s. En celdas con ambos materiales, el aumento en el valor de la tensión de polarización aceleró los transitorios de *EL*, resultado que sugiere una dependencia de la velocidad de los mecanismos microscópicos con el campo eléctrico aplicado. El posible origen del comportamiento observado en la dinámica de los perfiles de *EL* se analizó haciendo foco en el efecto del movimiento iónico dentro de la perovskita sobre el transporte de cargas, y en el rol de las interfaces como mecanismo de recombinación dominante durante la polarización. Tanto para celdas MAPI como doble catión, se observó una correlación entre la tensión de vacío V_{OC} con el valor de electroluminiscencia de estado estacionario. Este resultado permitió vincular a la electroluminiscencia con las características de la celda solar como generador de energía. Complementariamente con los métodos experimentales, se llevó a cabo la simulación numérica de una CSP doble catión utilizando un modelo de arrastre y difusión para portadores libres, e incorporando iones inmóviles y vacancias iónicas móviles. Las simulaciones se utilizaron para determinar un conjunto de variables que permitan explicar las mediciones de intensidad de *EL* y de corriente inyectada en función del tiempo. De acuerdo con los resultados obtenidos, el comportamiento dinámico observado en los experimentos puede provenir de un efecto conjunto entre el movimiento de vacancias iónicas dentro de la perovskita debido al campo eléctrico aplicado y la recombinación superficial generada por las interfaces entre la perovskita y las capas de transporte de cargas.

Abstract

Perovskites solar cells PSC have an important potential for the photovoltaic generation through thin-film devices. Although some types of PSC have exhibited efficiencies close to silicon devices, perovskite technologies are yet in a pre-industrial stage due to their lack of long term stability and the optoelectronic behavior associated with ionic migration. Even though the degradation due to the external elements can be minimized *via* a careful encapsulation process, it is necessary to improve the knowledge about the effect of ionic vacancies movement in the photovoltaic device. The aim of this thesis is develop measurement systems and apply them using the steady state photocarrier grating SSPG and electroluminescence techniques to characterize films and PSC. A combination of finite elements simulation and experimental methods was used with the objective of understand the significance of ionic (ions and ionic vacancies) presence in the perovskite, and enlarge the knowledge of physical phenomena and constructive characteristics that are involved in the PSC behavior. The SSPG technique in FACsPb(BrI)₃ perovskite films was applied through Balberg's method, yielding diffusion length values higher than 1000 nm. The resulted diffusion lengths were an order higher than the solar cell perovskite layer thickness, pointing to interface recombination as the dominant recombination mechanism in the corresponding solar cells to suppose the interfaces effect as the dominant recombination mechanism. Solution-prepared CH₃NH₃PbI₃ (MAPI perovskite) and FACsPb(BrI)₃ (double cation perovskite) solar cells were characterized by means of time-dependent *EL* technique, applying different temperatures and bias voltages. The *EL* profiles for MAPI had a non-monotonous behavior, showing an initial *EL* intensity rising until reaching a maximum between 1 s to 10 s, followed by an *EL* decay to a stationary state within 30 s to 60 s. A non-monotonous behavior was also observed in temperature-dependent *EL* transients, where maxima in *EL* as well as time to the peak are identified around 30 °C, which is closed to the temperature crystalline phase change from tetragonal to cubic phase known in MAPI. Contrary to MAPI solar cells, the double cation *EL* transients exhibited a monotonous behavior. The *EL* intensity grew to a saturation condition

in around 2500 s. When ramping up the polarization voltage, the EL transients shorten, suggesting an acceleration of the microscopic transport and recombination mechanisms with increasing electric field. The possible origin of the observed *EL* transient behavior was analysed, focusing on the ionic movement in the perovskite on charge transport and interfaces role as a dominant recombination mechanism. For both MAPI and double cation PSC, a correlation between open circuit voltage V_{OC} and stationary state *EL* intensity was observed. This result allowed to link electroluminescence with the solar cell operation as an energy generator. Complementing these experiments, numeric simulations of double cation PSC were performed using a drift-diffusion model for free carriers and two ions species: diffusive ions vacancies and immobile ions. The simulations were used to determine a parameter set that explains the dynamic behavior of injected current and EL intensity transients. The results showed that the observed dynamic behaviours could be a consequence of a concomitant effect of ion vacancy movement and the interfacial recombination between the perovskite and the charge transport layers.

Agradecimientos

Este trabajo se pudo realizar gracias a la participación imprescindible de muchas personas que aportaron desde una palabra de aliento hasta su conocimiento técnico o científico. A todos les quiero decir gracias.

En primer lugar quiero agradecer a mi hermosa familia. A mi mamá y mi papá por su inmensa sabiduría y amor. A mi hermana Eulogia por su luz y sus increíbles charlas sobre *Star Wars*, los *Simpsons* y *Monkey Island*. Sin ellos, este doctorado no podría haber salido bien jamás, los amo.

A mi compañera de vida Karen. Sin su amor, su aguante y sus trucos de *Word* este viaje no se habría finalizado de la forma que lo hizo. Te amo hasta el infinito ida y vuelta bonita.

A mis hermanos de la vida. Mi hermana Nadia por su sonrisa constante y su energía infinita. A mi hermano Lucas por sus charlas sobre conspiraciones, seres reptilianos y por los intensos debates futboleros. A mi hermano Emiliano por sus clases de guitarra que me ayudaron constantemente a despejar mi mente en momentos complejos.

Quiero agradecer a mi director el Dr. Kurt Taretto por ayudarme con su conocimiento en fotovoltaica y por permitirme desarrollar mi doctorado en el laboratorio del Grupo de Fotovoltaica Aplicada de la Universidad Nacional del Comahue.

Al Dr. Fernando Pérez Quintián por brindarme su ayuda siempre que la necesité y por permitirme utilizar el laboratorio y los recursos del Grupo de Óptica de la Universidad Nacional del Comahue.

Al Grupo de Energía Solar de la Dra. Dolores Pérez por la fabricación de *films* y celdas solares de perovskita.

A mi compañero de oficina el Dr. Alejandro Koffman Frischknecht por la fabricación de celdas de perovskitas y por las excelentes e imprescindibles charlas de laboratorio.

Al Dr. Uli Würfel y todo su Grupo de investigación en Friburgo, Alemania, por la fabricación de dispositivos y la excelente recepción brindada durante el viaje de intercambio.

A mi gran compañero de cursos de posgrado el Dr. Nicolás Calarco por sus ayuda, consejos y charlas de oficina.

Quiero agradecer también a las instituciones que estuvieron involucradas. Al CONICET por brindarme la beca doctoral que me permitió dedicarme en forma exclusiva a la realización del doctorado. A la Universidad Nacional del Comahue, al Instituto PROBIEN, a la Comisión de Energía Atómica por proveer muchos de los recursos que se utilizaron durante este proceso. Finalmente agradezco a la Facultad de Ingeniería por permitirme iniciar y desarrollar mi carrera docente.

Símbolos y abreviaturas

$A(\lambda)$	Absorbancia	
B	Contante de recombinación radiante	$(\text{m}^3\text{s}^{-1})$
$b_{E(H)}$	Espesor de la ETL (HTL)	(nm)
c	Velocidad de la luz en el vacío	(ms^{-1})
D_E	Coefficiente de difusión de electrones en la ETL	$(\text{m}^2\text{s}^{-1})$
$d_{E(H)}$	Concentración de dopaje de la ETL (HTL)	(m^{-3})
D_H	Coefficiente de difusión de huecos en la HTL	$(\text{m}^2\text{s}^{-1})$
D_I	Coefficiente de difusión de iones	$(\text{m}^2\text{s}^{-1})$
$D_{n(p)}$	Coefficiente de difusión de electrones (huecos)	$(\text{m}^2\text{s}^{-1})$
E_A	Energía de activación de iones	(eV)
E_C	Energía de la banda de conducción	(eV)
E_F	Energía de Fermi	(eV)
E_g	Energía de <i>gap</i>	(eV)
EL	Electroluminiscencia	
ETL	Capa de transporte de electrones	
E_U	Energía de Urbach	(eV)
E_V	Energía de la banda de valencia	(eV)
FF	Facto de llenado	
F_{foto}	Flujo de fotones	$(\text{s}^{-1}\text{m}^2)$
F^P	Flujo de vacancias aniónicas	$(\text{s}^{-1}\text{m}^2)$
G	Tasa total de generación	$(\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1})$
g_C	Densidad de estados de la banda de conducción	(m^{-3})
G_{foto}	Tasa de fotogeneración	$(\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1})$
g_V	Densidad de estados de la banda de valencia	(m^{-3})
h	Constante de Planck	(Js)
HTL	Capa de transporte de huecos	
IV	Curva tensión-corriente	
J	Densidad de corriente total	(mAcm^{-2})
$J_{n(p)}$	Densidad de corriente de electrones (huecos)	(mAcm^{-2})

J_{rad}	Densidad de corriente radiante	(mAcm ⁻²)
J_{SC}	Densidad de corriente de cortocircuito	(mAcm ⁻²)
K_B	Contante de Boltzmann	(JK ⁻¹)
L_D	Longitud de difusión ambipolar	(nm)
$L_{n(p)}$	Longitud de difusión de electrones (huecos)	(nm)
LS	Pre-acondicionamiento por baño de luz	
MAPI	Perovskita CH ₃ NH ₃ PbI ₃	
n	Concentración de electrones	(m ⁻³)
N_0	Concentración de vacancias catiónicas	(m ⁻³)
n_i	Concentración intrínseca	(m ⁻³)
n_{id}	Factor de idealidad	
n_{rad}	Factor de idealidad radiante	
P	Concentración de vacancias aniónicas	(m ⁻³)
p	Concentración de huecos	(m ⁻³)
q	Carga fundamental	(C)
Q_e	Eficiencia cuántica externa	
R	Tasa total de recombinación	(cm ⁻³ s ⁻¹)
R_{rad}	Tasa de recombinación radiante	(cm ⁻³ s ⁻¹)
R_S	Resistencia serie	(Ωcm ²)
R_{SRH}	Tasa de recombinación Shockley Read Hall	(cm ⁻³ s ⁻¹)
R_{sup}	Tasa de recombinación superficial	(cm ⁻² s ⁻¹)
SSPG	Red fotogenerada de estado estacionario	
T	Temperatura	(°C)
V	Tensión aplicada	(V)
V_{bi}	Potencial interno	(V)
$v_{n(p)}$	Velocidad de recombinación superficial de electrones (huecos)	(ms ⁻¹)
V_{OC}	Tensión de vacío	(V)
$V_{OC,rad}$	Tensión de vacío en el límite radiante	(V)
V_t	Tensión térmica	(V)
η	Eficiencia de la celda solar	
α	Coefficiente de absorción	(cm ⁻¹)
ϵ_0	Constante dieléctrica del vacío	(Fm ⁻¹)

$\varepsilon_{E(H)}$	Constante dieléctrica de la ETL (HTL)	(Fm ⁻¹)
ε_P	Constante dieléctrica de la perovskita	(Fm ⁻¹)
λ	Longitud de onda	(nm)
Λ	Período espacial de la red fotogenerada de estado estacionario	(μm)
$\mu_{n(p)}$	Movilidad eléctrica de electrones (huecos)	(cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
ξ	Campo eléctrico	(Vm ⁻¹)
ρ	Densidad de carga eléctrica	(C m ⁻³)
σ	Conductividad eléctrica	(Ω ⁻¹ m ⁻¹)
σ_D	Conductividad eléctrica a oscuras	(Ω ⁻¹ m ⁻¹)
σ_{foto}	Fotoconductividad	(Ω ⁻¹ m ⁻¹)
τ_{ION}	Tiempo de vida de iones	(s)
$\tau_{n(p)}$	Tiempo de vida de electrones (huecos)	(s)
ν	Frecuencia fotónica	(s)
ϕ	Potencial eléctrico	(V)
Φ_{bb}	Densidad espectral de fotones del cuerpo negro	
Φ_{em}	Intensidad de electroluminiscencia emitida por una juntura <i>pn</i>	

Índice de Contenido

Resumen	I
Abstract.....	III
Agradecimientos	V
Símbolos y abreviaturas.....	VII

Capítulo 1 - Introducción

1.1. Motivación.....	2
1.2. Organización de la tesis	5

Capítulo 2 - Fundamentos teóricos y métodos de estudio

2.1. Semiconductores inorgánicos	7
2.1.1 Generación y recombinación.....	8
2.1.2 Corrientes eléctricas y ecuaciones de continuidad.....	12
2.1.3 Tiempos de vida para electrones y huecos	15
2.1.4 Longitud de difusión para electrones y huecos	17
2.2. Perovskitas metal-orgánicas	18
2.3. La celda solar.....	19
2.3.1 Celda solar <i>pn</i>	21
2.3.2 Celda solar <i>pin</i>	23
2.4. La celda solar de perovskita	24
2.5. Fabricación de <i>films</i> y celdas solares.....	26
2.5.1 <i>Films</i> de perovskita FACsPb(BrI) ₃	26
2.5.2 Celdas solares de perovskita FACsPb(BrI) ₃	26

2.5.3	Celdas solares de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	27
2.6.	Longitud de difusión mediante el método de red fotogenerada de estado estacionario SSPG	28
2.7.	Electroluminiscencia.....	34

Capítulo 3 - Caracterización de *films* de perovskita $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$ por el método de red fotogenerada de estado estacionario SSPG

3.1.	Introducción.....	39
3.2.	Medición óptica de la energía de <i>gap</i> en <i>films</i> de $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$	41
3.3.	Sistema de medición	43
3.4.	Metodología aplicada para el procesamiento de las mediciones de SSPG.	47
3.5.	Caracterización de <i>films</i> de perovskita $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$	48
3.6.	Efecto de la iluminación prolongada en mediciones de SSPG.....	51
3.7.	Conclusiones.....	53

Capítulo 4 - Transitorios de electroluminiscencia en celdas solares de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$

4.1.	Introducción.....	55
4.2.	Caracterización <i>IV</i> de celdas solares MAPI y doble catión.....	57
4.2.1	Proceso de acondicionamiento de la celda solar por baño de luz	60
4.3.	Adquisición y procesamiento de imágenes de <i>EL</i>	61
4.3.1	Resultados de <i>EL(t)</i> en celdas solares con perovskita tipo MAPI.....	62
4.3.2	Resultados de <i>EL(t)</i> en función de la temperatura en una celda solar de perovskita tipo MAPI	74
4.3.3	Resultados de <i>EL(t)</i> en celdas solares con perovskita tipo doble catión	77
4.4.	Conclusiones.....	85

Capítulo 5 - Estudio de la electroluminiscencia transitoria mediante simulación numérica

5.1. Introducción.....	87
5.2. Curva <i>IV</i> y parámetros eléctricos de una celda solar de perovskita tipo doble catión.....	89
5.3. Estructura modelada y tensión interna.....	90
5.3.1 Ecuaciones de electrostática y transporte	92
5.3.2 Tasas de generación y recombinación de portadores	96
5.3.3 Cálculo de la densidad de corriente total.....	97
5.4. Simulación de una celda solar de perovskita tipo doble catión.....	100
5.4.1 Posibles escenarios de simulación.....	100
5.4.2 Análisis de la difusión de iones en la perovskita.....	106
5.4.3 Ajuste de $J(t)$, $EL(t)$ y curva <i>IV</i>	107
5.4.4 Efecto de la recombinación en las interfaces	110
5.4.5 Efecto de los iones en la perovskita	112
5.4.6 $J(t)$ y $EL(t)$ a diferentes tensiones de polarización	118
5.4.7 Celda solar de perovskita MAPI	120
5.5. Conclusiones.....	121

Capítulo 6 - Conclusiones generales

6.1. Posibles líneas de investigación a futuro	126
--	-----

Capítulo 1

Introducción

El consumo de energía a nivel mundial, se encuentra actualmente en el orden de los 162000 TWh, en función de estadísticas referidas al año 2019 [1]. La generación de energías primarias está constituida en un 84.3 % por derivados de combustibles fósiles (33.1 % petróleo, 27.0 % carbón y 24.2 % gas natural) [1], siendo la quema de este tipo de combustibles una de las principales fuentes de emisión de dióxido de carbono a la atmósfera. Del total de la generación anual, un 5 % involucra a las energías renovables, las cuales están constituidas principalmente por generación eólica (51 %) y solar (25 %). Un hecho alentador relacionado con la reducción de la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera, fue el crecimiento récord presentado por la producción de energías limpias durante el último año. La fotovoltaica forma parte de la generación solar y ha aportado durante el año 2019 una producción de aproximadamente 585 TWh a nivel mundial, mostrando un crecimiento sostenido en la capacidad instalada en los últimos 10 años del 35 % en promedio interanual [2]. El crecimiento exhibido por la fotovoltaica, fue principalmente impulsado por la utilización de paneles solares basados en silicio. Este material es uno de los más abundantes en el planeta y presenta una tecnología que alcanzó su madurez, con eficiencias récord del 26.7 % a nivel celda y del 24.4 % a nivel panel [3] debido a la optimización en

los métodos de fabricación y en el diseño [4]. Aun así, la generación fotovoltaica por medio de estos dispositivos sigue siendo económicamente costosa e implica el uso intensivo de energía durante la fabricación. Una mayor incidencia de la fotovoltaica en la generación de energía es esperable, si los costos y la energía involucrada en la fabricación fuesen menores. Por ese motivo, es fundamental encontrar alternativas para el diseño de paneles solares a menor costo y elevadas eficiencias, reduciendo las cantidades de energía involucradas en la producción. Las perovskitas, desde su aparición en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos en 2009 [5], se han presentado como la alternativa más prometedora a las tecnologías actuales. Debido a la versatilidad y simpleza en los métodos de fabricación [6], junto con un importante crecimiento de la eficiencia (del 3.8 % [5] al 24.8 % [7]) en solo 11 años, estos materiales se han convertido en la mayor promesa para la generación fotovoltaica. Sin embargo, aún existen aspectos a optimizar para que los dispositivos fotovoltaicos de perovskita dejen de ser una promesa y pasen a ser una alternativa real al silicio. La degradación sufrida debido a la temperatura y humedad, y la histéresis presente en las características eléctricas, son aspectos primero a comprender y luego a mitigar para poder contar con dispositivos confiables a nivel comercial.

1.1. Motivación

Una celda solar se puede describir de forma simple, como un dispositivo que genera energía eléctrica mediante la absorción de luz. La estructura de una CSP está formada junto con la capa de perovskita, por las capas de transporte de carga y de contacto. En la celda, es en la capa de perovskita donde la luz es absorbida, generando portadores libres de carga. Para establecer una corriente eléctrica, el dispositivo debe ser capaz de separar los portadores fotogenerados hacia los contactos. La Figura 1.1 muestra un esquema básico de una CSP en donde se puede observar la absorción de luz, la generación de portadores y la posterior separación de las cargas hacia los contactos. La eficiencia de la celda solar, se define como el cociente entre la potencia generada por la celda y la potencia de la

luz incidente. Esta magnitud es el principal factor capaz de reducir el costo del vatio-hora producido por un módulo fotovoltaico. Por ese motivo, la mejora de la eficiencia forma parte del objetivo común de los nuevos desarrollos, los cuales buscan minimizar tanto el costo energético nivelado LCOE (por las siglas en inglés de *Levelized Cost of Energy*) producido por el panel solar, como el tiempo de recuperación de energía EPBT (por las siglas en inglés de *Energy Payback Time*).

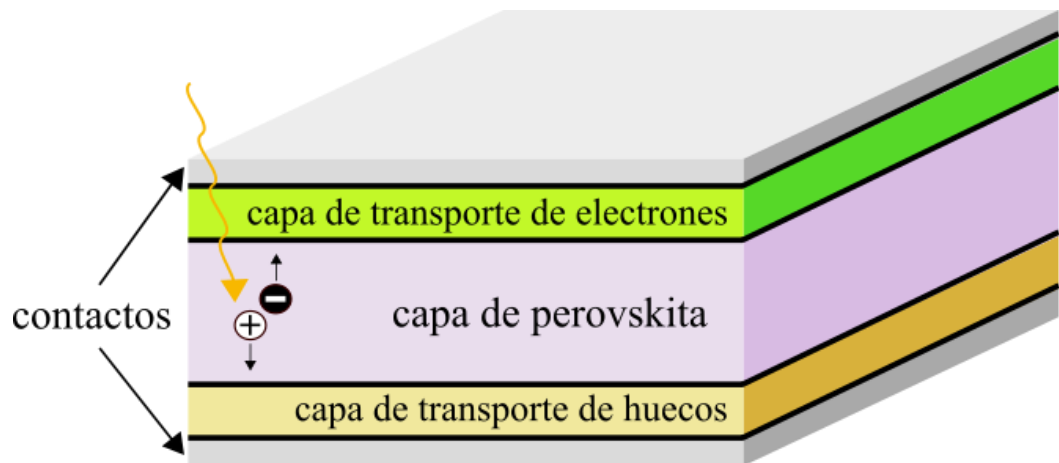


Figura 1.1: Esquema de una celda solar de perovskita, donde se destaca la absorción, la generación de portadores y la separación de los mismos hacia los contactos.

La aplicación de perovskitas metal-orgánicas en dispositivos fotovoltaicos, ha despertado el interés de la ciencia, motivado principalmente por los avances logrados en el crecimiento en los niveles de eficiencia [8]. Uno de los principales desafíos en la actualidad es lograr extender en el tiempo la gran capacidad de generación que presentan estas arquitecturas, debido a que son susceptibles a una rápida degradación por temperatura, exposición a la luz ultravioleta y oxígeno. Aun cuando los mecanismos de degradación dependen fuertemente de la composición y fabricación de cada capa de la celda solar, trabajos experimentales han demostrado que los problemas generados por factores externos a la celda se pueden minimizar mediante el encapsulamiento del dispositivo [9]. Por otro lado, ya en las primeras celdas eficientes de perovskita, Snaith *et al.* han demostrado la existencia de histéresis, fenómeno que no se presenta en las tecnologías convencionales [10]. La histéresis hace referencia a la dependencia de la eficiencia con la historia de excitación de la celda solar. Muchos autores proponen

al movimiento iónico dentro de la perovskita, como la principal causa de este tipo de comportamiento [11],[12]. Si bien actualmente existen celdas de perovskita prácticamente libres de histéresis [13]-[15], la influencia del movimiento iónico dentro de estos materiales se sigue manifestando, por ejemplo, por medio de respuestas lentas frente a la excitación lumínica. Este comportamiento podría generar un desaprovechamiento importante de la capacidad de generación eléctrica en este tipo de celdas solares. A los fines de minimizar estos efectos indeseados y optimizar las celdas de perovskitas en general, la investigación y comprensión en mayor profundidad de los mecanismos operantes en estos materiales toman un papel fundamental. En este trabajo, con el objetivo de dar un paso más en la comprensión de los fenómenos físicos y constructivos que intervienen en el comportamiento de las celdas de perovskita, se aplicaron un conjunto de técnicas en *films* de $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$ y celdas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$, que revelan la importancia de la presencia iónica más allá del fenómeno de histéresis. En los *films* de $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$ se utilizó la técnica de red fotogenerada de estado estacionario con el objetivo de obtener la longitud de difusión ambipolar del material, siendo esta magnitud un indicador de la calidad del semiconductor para aplicaciones fotovoltaicas. La longitud de difusión determinada se utilizó, mediante la comparación con el espesor de la capa de perovskita en la celda solar, para estimar el mecanismo de recombinación dominante en estos dispositivos. Para las celdas solares se midió la curva tensión-corriente a oscuras e iluminada extrayendo los parámetros de salida. Además, se aplicó la técnica de electroluminiscencia *EL*, midiendo la evolución temporal de la intensidad de *EL* y de la corriente inyectada en función de la tensión de polarización y la temperatura. Los procesos de caracterización permitieron la obtención de tiempos característicos y la posterior relación con los materiales utilizados en la fabricación (tipo de perovskita y capas de transporte de cargas) y los parámetros de salida. Complementariamente con el análisis experimental, se llevó a cabo la simulación numérica de las curvas tensión-corriente, de los perfiles de intensidad de electroluminiscencia y de corriente inyectada, con el fin de encontrar una correlación entre el modelo físico que tenemos de las celdas de perovskitas, y los resultados experimentales.

1.2. Organización de la tesis

En el capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos más relevantes para el desarrollo de la tesis. Se muestran también los materiales y los métodos de fabricación con los que se construyeron las muestras que se analizaron durante el trabajo. Finalmente, se describen las técnicas aplicadas para la caracterización de *films* y celdas solares de perovskita.

En el capítulo 3 se presenta la caracterización de *films* de perovskita FACsPb(BrI)₃ por medio de la técnica de red fotogenerada de estado estacionario. Se muestra el sistema de medición implementado y se realiza la obtención de la longitud de difusión ambipolar L_D aplicando la metodología de Balberg. Finalmente se presenta un análisis del efecto de la iluminación prolongada sobre los valores de L_D obtenidos.

En el capítulo 4 se reporta la caracterización sistemática, mediante la técnica de electroluminiscencia en función del tiempo $EL(t)$, en celdas solares de perovskita tipo CH₃NH₃PbI₃ (MAPI) y FACsPb(BrI)₃ utilizando diferentes tensiones de polarización. La caracterización se realiza haciendo foco en la dinámica de la intensidad de EL y de la corriente inyectada, determinado tiempos característicos y correlacionando las señales en función del tiempo medidas, con los parámetros de salida de las celdas solares.

En el capítulo 5 se presenta un análisis por simulación numérica con elementos finitos de los perfiles de EL y de corriente medidos, así como de curvas de tensión y corriente en el capítulo 4, sobre celdas solares de perovskita FACsPb(BrI)₃. Las simulaciones que componen este capítulo, tienen como objetivo, además de analizar el efecto de movimiento iónico dentro del *bulk* sobre las mediciones de $EL(t)$, ampliar el espectro de factores físicos y/o constructivos que intervienen en el comportamiento temporal de las magnitudes medidas.

La presente tesis concluye en el capítulo 6, en el que se presentan las conclusiones generales del trabajo, junto con posibles futuras líneas de investigación.

En el final del informe se presentan las publicaciones realizadas durante este trabajo.

Capítulo 2:

Fundamentos teóricos y métodos de estudio

2.1. Semiconductores inorgánicos

Los materiales semiconductores se caracterizan por la existencia de una banda de energía prohibida que separa los estados de mayor energía ocupados, de los estados de menor energía desocupados. Los niveles de menor energía desocupados constituyen una banda continua conocida como banda de conducción, de la misma manera los niveles de mayor energía ocupados forman la banda de valencia. La banda prohibida establece una separación entre las bandas de conducción y valencia. Esta separación se establece a través de la diferencia entre el límite inferior de la banda de conducción E_C y el límite superior de la banda de valencia E_V , y se conoce como energía de *gap* E_g . El valor típico de E_g para estos materiales, se encuentra entre 0.55 eV y 1.80 eV (Ge 0.66 eV, GaAs 0.57 eV, Si 1.12 eV, a-Si 1.74 eV) (ver Apéndice B de [16]). La estructura de bandas anteriormente nombrada, brinda a los semiconductores la capacidad de absorber la energía irradiada por el sol y convertirla en energía eléctrica por medio de la generación de cargas libres en las bandas y del desplazamiento de portadores de carga (electrones y huecos).

2.1.1 Generación y recombinación

En el proceso de absorción (ver Figura 2.1a), un fotón con energía $h\nu > E_g$ excita a un electrón de un átomo del material semiconductor (electrón en la banda de valencia) liberándolo hacia la banda de conducción. Como resultado de la absorción de un fotón, se produce la generación de un par electrón-hueco libre (un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia). El proceso contrario a la absorción es la recombinación (ver Figura 2.1b), la cual representa las pérdidas fundamentales en una celda solar, evitando que los electrones y huecos formen parte de la corriente eléctrica.

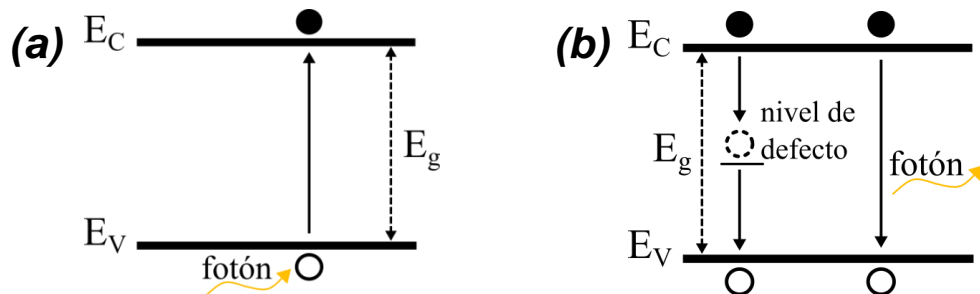


Figura 2.1: (a) Proceso de absorción de un fotón y generación de un par electrón-hueco. (b) Procesos de recombinación radiante y no radiante.

En equilibrio termodinámico la tasa de generación de pares electrón-hueco debe ser igual a la tasa de recombinación, de no ser así no se podría hablar de equilibrio. Por lo tanto, en esta condición es válida la igualdad:

$$G_0 = R_0, \quad (2.1)$$

donde G_0 y R_0 son las tasas de generación y recombinación en equilibrio termodinámico. Además, utilizando estadística de Fermi en el equilibrio se pueden definir las concentraciones de electrones n_0 y huecos p_0 mediante el nivel de energía de Fermi E_F del material:

$$n_0 = g_c \exp\left(\frac{E_F - E_C}{K_B T}\right) \text{ y} \quad (2.2)$$

$$p_0 = g_v \exp\left(\frac{E_V - E_F}{K_B T}\right), \quad (2.3)$$

donde g_C y g_V son las densidades efectivas de estados de la banda de conducción y valencia respectivamente, K_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura. A una temperatura dada, el producto $n_0 p_0$ es constante y es característico de cada material semiconductor. Como el producto presenta unidades de concentración al cuadrado, se define a la concentración intrínseca n_i como:

$$n_i^2 = n_0 p_0, \quad (2.4)$$

expresión conocida como regla de la palanca. Utilizando las expresiones para n_0 y p_0 dadas en las ec. 2.2 y 2.3, se puede escribir a n_i como:

$$n_i = \sqrt{g_C g_V} \exp\left(\frac{-E_g/2}{K_B T}\right) \quad (2.5)$$

En perovskitas, n_i a una temperatura de 300 K tiene un valor aproximado de $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ para $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [17] y $4.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ para $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$ [18], siendo varios órdenes de magnitud menor al valor presentado por semiconductores tradicionales como el Si ($n_i \approx 1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) y el GaAs ($n_i \approx 9.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$) (ver Apéndice B de [16]).

Al iluminar el semiconductor con fotones de energía $h\nu > E_g$ excitando un electrón a la banda de conducción y dejando un hueco en la banda de valencia (proceso de fotogeneración), las tasas de generación y recombinación se vuelven mayores a las del equilibrio ($G > G_0$ y $R > R_0$). Fuera del equilibrio, las concentraciones n_0 y p_0 se incrementarán en Δn y Δp respectivamente:

$$\begin{aligned} n &= n_0 + \Delta n \text{ y} \\ p &= p_0 + \Delta p. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Este comportamiento permite definir el concepto de nivel de inyección en un semiconductor, el cual es una medida del grado de alejamiento del equilibrio termodinámico. En función del valor de los incrementos se clasifica al nivel de inyección como alto o bajo, la Tabla 2.1 muestra la clasificación de los niveles de inyección en función del tipo de conductividad del semiconductor.

Tabla 2.1: Clasificación de los niveles de inyección en semiconductores tipo n y tipo p .

nivel de inyección	tipo de conductividad	relaciones
alto	tipo n	$\Delta n \geq n_0$
	tipo p	$\Delta p \geq p_0$
bajo	tipo n	$\Delta p, \Delta n \ll n_0$
	tipo p	$\Delta p, \Delta n \ll p_0$

Al iluminar un semiconductor con un flujo de fotones F_{foto} de energía $h\nu > E_g$, se generan pares electrón-hueco con una tasa de fotogeneración G_{foto} adicional a G_0 . En el semiconductor el flujo es absorbido y el decaimiento ΔF_{foto} en un intervalo de profundidad $x + \Delta x$, dará una medida de la cantidad de pares electrón-hueco generados en Δx . Este fenómeno es descrito por la ley de Beer (ver sección 4.4.1 de [19]), con la que G_{foto} se puede se puede expresar como:

$$G_{foto}(x) = -\frac{dF_{foto}(x)}{dx} = F_{foto,0} \alpha \exp(-\alpha x), \quad (2.7)$$

donde α es el coeficiente de absorción del material que depende de la longitud de onda λ . Al utilizar el espectro solar para excitar al semiconductor, la mayoría de los pares electrón-hueco generados tendrá una energía superior a la diferencia entre E_C y E_V . La mayor parte de esa energía en exceso se disipará en forma de fonones, haciendo que los fotoportadores decaigan a los bordes de las bandas de energía de conducción y valencia, proceso que se conoce como termalización de portadores libres. Los portadores termalizados que se ubican cerca de los bordes de las bandas de energía, tienen una probabilidad de recombinar. Los mecanismos de recombinación de portadores pueden agruparse en recombinación radiante y recombinación no radiante. El primer caso consiste en la relajación de electrones desde la banda de conducción a la de valencia por medio de la emisión de fotones con energías $h\nu \geq E_g$. La recombinación radiante es un proceso espontáneo inevitable que requiere la presencia de un par electrón-hueco. Por ese motivo, la tasa de recombinación radiante R_{rad} es proporcional al producto de las concentraciones np y fuera del equilibrio termodinámico se define como (ver sección 4.5.2 de [19]):

$$R_{rad} = B(np - n_i^2), \quad (2.8)$$

donde B es una constante de proporcionalidad denominada constante de recombinación radiante.

La recombinación no radiante, como su nombre lo indica, no involucra emisión de fotones y está generalmente dominada por la existencia de niveles de energía permitidos dentro de la banda prohibida. Los defectos (vacancias, intersticiales, impurezas, etc.) en semiconductores cristalinos, producen estados permitidos dentro de la banda prohibida capaces de capturar portadores de carga y de generar la recombinación sin emisión de fotones con energías mayores a E_g . Este tipo de mecanismo se origina como consecuencia de los estados de energía en la banda prohibida, pertenecientes a los defectos cristalinos formados durante el proceso de fabricación del material. Considerando un único nivel de defecto, se define la tasa neta de recombinación por defectos R_{SRH} según la estadística de Shockley Read Hall SRH como (ver sección 4.5.5 de [19]):

$$R_{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_{0p}(n + n_1) + \tau_{0n}(p + p_1)}, \quad (2.9)$$

donde n_1 y p_1 tienen solo significado matemático, τ_{0p} y τ_{0n} son tiempos de captura de huecos entre la banda de valencia y el nivel de defecto, y de electrones entre la banda de conducción y el nivel de defectos respectivamente. Los mecanismos de recombinación analizados se suceden de forma conjunta dentro del semiconductor, por lo que tenemos una tasa total de recombinación R igual a la suma de las tasas individuales de recombinación radiante y de recombinación por defectos $R=R_{rad}+R_{SRH}$.

En dispositivos fotovoltaicos como *films* y celdas solares, la existencia de interfaces entre el semiconductor y las capas de contacto y/o transporte implica procesos de recombinación asociados a dichas interfaces. Una interfaz produce generalmente en el semiconductor una región de carga espacial (zona sin cargas móviles), estableciendo campos eléctricos capaces de atraer o repeler portadores de carga. Además, debido a que la red cristalina se interrumpe en su periodicidad, se producen estados de energía en la banda prohibida. Todos los estados permitidos que se generan en la banda prohibida debido a las interfaces, forman

canales adicionales de recombinación para electrones y huecos. La tasa de recombinación en una interfaz se modela mediante la estadística de SRH pero considerando ahora que se trata de un fenómeno superficial. La tasa neta de recombinación superficial R_{sup} se define como (ver sección 4.5.6 de [19]):

$$R_{sup} = \frac{np - n_i^2}{\frac{n + n_1}{v_p} + \frac{p + p_1}{v_n}}, \quad (2.10)$$

donde en lugar de utilizar tiempos de captura (ver ec. 2.9) aparecen las velocidades de transición v_p, v_n . En un material tipo n en inyección baja es válida la relación $n \approx n_0 \gg n_i \gg p$. Para el caso de niveles de defecto cerca del centro de la banda prohibida, se tiene que $n_0 \gg n_1, p_1$. Si se considera además que $v_n \approx v_p$, se puede simplificar a R_{sup} como:

$$R_{sup} = v_p \frac{n_0 p - n_i^2}{n_0} = v_p (p - p_0). \quad (2.11)$$

De la misma forma, en un material tipo p en inyección baja se puede expresar a R_{sup} como:

$$R_{sup} = v_n (n - n_0). \quad (2.12)$$

La recombinación superficial es fundamental para el comportamiento transitorio observado en las CSP estudiadas en este trabajo. En las simulaciones realizadas sobre una CSP presentada en el capítulo 5, se muestran la importancia de este tipo de mecanismo a la hora de reproducir las mediciones experimentales.

2.1.2 Corrientes eléctricas y ecuaciones de continuidad

En los materiales semiconductores el transporte de portadores de carga se puede producir por varias causas: fuerza debido al campo eléctrico, gradientes de concentración, gradientes de temperatura o gradientes de las densidades de estados. Las corrientes en una celda solar se definen generalmente solo por los efectos del campo eléctrico (corrientes de arrastre) y por los gradientes de concentración de portadores (corrientes de difusión). A partir del efecto del arrastre o deriva del campo eléctrico ζ sobre los portadores (ver Figura 2.2a), se

puede expresar a la densidad de corriente de arrastre J_{arr} como (ver sección 3.7.1 de [19]):

$$J_{arr} = J_{n,arr} + J_{p,arr} = q(\mu_n n + \mu_p p)\xi, \quad (2.13)$$

donde q es la carga fundamental y $\mu_{n(p)}$ es la movilidad de electrones (huecos). Generalmente para un mismo material sucede que $\mu_n > \mu_p$, (ver sección 7.3.4 de [19]). La relación entre la densidad de corriente de arrastre J_{arr} y el campo eléctrico ξ , se define como conductividad eléctrica σ . A partir de la ec. 2.13 se puede expresar a σ como:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_n + \sigma_p = q\mu_n(n + \Delta n) + q\mu_p(p + \Delta p) \\ &= q(\mu_n n + \mu_p p) + q(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) \\ &= \sigma_D + \sigma_{foto}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

donde el término σ_D representa la conductividad del semiconductor en condición de oscuridad. σ_{foto} se conoce como fotoconductividad, y representa el aporte a σ generado por los portadores de carga fotogenerados mediante las concentraciones Δn y Δp .

Como se mencionó en el párrafo anterior, las corrientes de difusión son generadas por la existencia de un gradiente de concentración de portadores (ver Figura 2.2b). Se puede expresar a la densidad de corriente de difusión J_{dif} como (ver sección 3.7.1 de [19]):

$$J_{dif} = J_{n,dif} + J_{p,dif} = q(D_n \frac{dn}{dx} - D_p \frac{dp}{dx}), \quad (2.15)$$

donde $D_{n(p)}$ es el coeficiente de difusión para electrones (huecos).

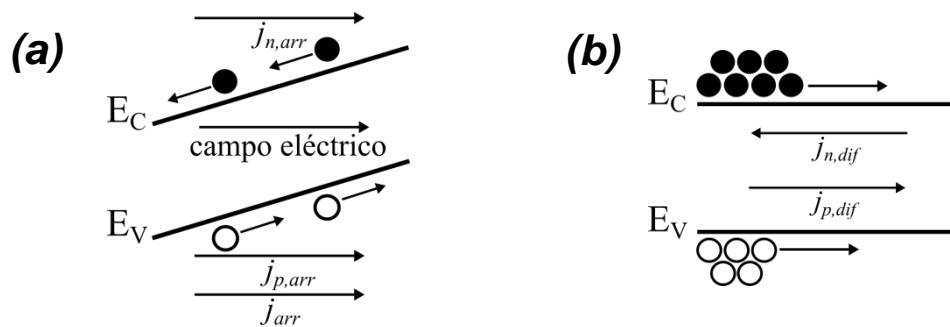


Figura 2.2: Desplazamiento de los portadores de carga debido a (a) campo eléctrico y (b) gradientes de concentración.

La suma algebraica de las densidades de corrientes de arrastre y de difusión, define a la densidad de corriente total para electrones y para huecos:

$$J_n = q\mu_n n \xi + qD_n \frac{dn}{dx} \quad \text{y} \quad (2.16)$$

$$J_p = q\mu_p p \xi - qD_p \frac{dp}{dx}.$$

Finalmente, mediante las densidades de corriente netas para electrones y huecos se define a la densidad de corriente total J como $J=J_n+J_p$.

La relación entre los flujos de carga y la generación y recombinación de las mismas viene dada por las ecuaciones de continuidad. Estas muestran que la variación en la densidad de corriente deber estar relacionada en forma proporcional a la diferencia entre la tasa de generación G y la de recombinación R . Para el caso de corrientes unidimensionales en estado estacionario, la ecuación de continuidad para electrones viene dada por:

$$\frac{dJ_n}{dx} = -q(G - R), \quad (2.17)$$

mientras que la ecuación de continuidad para huecos es:

$$\frac{dJ_p}{dx} = q(G - R). \quad (2.18)$$

Fuera del estado estacionario, las transiciones instantáneas de las concentraciones n y p modifican la expresión de las ecuaciones de continuidad para electrones:

$$q \frac{\partial n}{\partial t} = q(G - R) + \frac{dJ_n}{dx}, \quad (2.19)$$

y para huecos:

$$q \frac{\partial p}{\partial t} = q(G - R) - \frac{dJ_p}{dx} \quad (2.20)$$

Por último, cabe introducir una ecuación correspondiente al balance de cargas eléctricas y el campo eléctrico, proveniente de la electroestática. En el semiconductor existen diferentes tipos de cargas ya sea móviles (electrones y huecos) o inmóviles (impurezas, niveles de defectos cargados o trampas), las

cuales determinan la densidad de carga ρ . En un punto dado se puede expresar a ρ como la suma de todas las posibles cargas, resultando:

$$\rho = q(p - n + p_t - n_t), \quad (2.21)$$

donde p_t y n_t son estados de trampa cargados positiva y negativamente. La densidad de carga ρ se relaciona con la derivada segunda del potencial electrostático ϕ a través de la expresión conocida como ecuación de Poisson (ver sección 4.1 de [19]):

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{\rho}{\epsilon_A}, \quad (2.22)$$

donde ϵ_A es la constante dieléctrica del material semiconductor. En las simulaciones realizadas sobre una CSP en el capítulo 5 de este trabajo, se utiliza la ecuación de Poisson incorporando en la densidad de carga un término correspondiente a la densidad de vacancias iónicas móviles y otro a la densidad de iones inmóviles dentro de la perovskita.

2.1.3 Tiempos de vida para electrones y huecos

Suponiendo un semiconductor tipo p sin contactos eléctricos, al que se lo quita del equilibrio termodinámico mediante un destello de luz lo suficientemente breve. Considerando además que el espesor del material es lo suficientemente delgado como para asumir una tasa G_{foto} homogénea en todo el interior del semiconductor (n y p no dependen de la posición), y que la iluminación establece un nivel de inyección bajo ($\Delta p, \Delta n \ll p_0$). El exceso de concentración de portadores respecto al equilibrio termodinámico, se verá reducido debido a que los pares electrón-hueco recombinan luego de ausentarse la fuente de excitación, finalmente llegando a restablecerse las concentraciones de equilibrio. Asumiendo sólo recombinación radiante (ver ec. 2.8) y resolviendo las ecuaciones de continuidad (ver ec. 2.19 y 2.20), se puede expresar la concentración en exceso de portadores minoritarios Δn como:

$$\Delta n = \Delta n^* \exp(-tBp_0), \quad (2.23)$$

donde Δn^* representa la concentración en exceso de electrones en cualquier posición luego de que finaliza el destello de luz. La expresión de la ec. 2.23 muestra el decaimiento de Δn en el tiempo debido a la recombinación radiante. La constante de decaimiento se conoce como tiempo de vida de los electrones y se expresa como:

$$\tau_{n,rad} = (Bp_0)^{-1}. \quad (2.24)$$

Un análisis análogo se puede realizar para huecos en un material tipo n en condición de inyección baja, determinando el tiempo de vida de huecos como:

$$\tau_{p,rad} = (Bn_0)^{-1}. \quad (2.25)$$

En las ec. 2.24 y 2.25 el subíndice *rad* hace referencia a que sólo se especificó recombinación radiante para el análisis. Las expresiones de $\tau_{n,rad}$ y $\tau_{p,rad}$ muestran que pasado ese tiempo, sólo quedará una fracción igual a e^{-1} de los portadores fotogenerados por el destello de luz. Por otro lado, se observa que los tiempos de vida dependen del dopaje del semiconductor ya que son función de la concentración de portadores mayoritarios.

Un análisis similar al realizado para la recombinación radiante, se puede llevar a cabo para la recombinación por defectos. Asumiendo un único nivel de defecto cuya energía E_t coincide con la energía de Fermi de un semiconductor intrínseco E_i , esto es $E_t = E_i$, es válida la igualdad $n_I = p_I = n_i$. Por lo tanto se puede expresar a la tasa R_{SRH} como:

$$R_{SRH} = \frac{np_0 - n_i^2}{(\tau_{0p} + \tau_{0n})n_i + \tau_{0p}n + \tau_{0n}p_0}. \quad (2.26)$$

Considerando que no existe una diferencia de varios órdenes de magnitud entre τ_{0n} y τ_{0p} , en un material tipo p se puede afirmar que $\tau_{0n}p \gg \tau_{0p}n$, $p_0 \gg n_i$ y $n_i^2 = n_0p_0$. Por lo tanto la tasa R_{SRH} se puede expresar como:

$$R_{SRH} = \frac{np_0 - n_0p_0}{\tau_{0n}p_0} = \frac{n - n_0}{\tau_{0n}} = \frac{\Delta n}{\tau_{0n}}. \quad (2.27)$$

En estas condiciones, el tiempo de vida de electrones para recombinación por defectos queda directamente dado por:

$$\tau_{n,SRH} = \tau_{0n}. \quad (2.28)$$

El mismo análisis pero para un material tipo n permite definir el tiempo de vida de huecos para recombinación por defectos dado por:

$$\tau_{p,SRH} = \tau_{0p}. \quad (2.29)$$

Finalmente se puede expresar al tiempo de vida resultante para electrones considerando los mecanismos de recombinación radiante y recombinación por defectos actuando simultáneamente (ver sección 12.3.5 de [20]):

$$\tau_n^{-1} = \tau_{n,rad}^{-1} + \tau_{n,SRH}^{-1}. \quad (2.30)$$

De la misma forma se puede expresar el tiempo de vida resultante para huecos (ver sección 12.3.5 de [20]):

$$\tau_p^{-1} = \tau_{p,rad}^{-1} + \tau_{p,SRH}^{-1}. \quad (2.31)$$

2.1.4 Longitud de difusión para electrones y huecos

En un material tipo p en inyección baja, asumiendo que la generación de portadores sólo se da en la superficie del material ($G_{foto}=0$ para $x>0$) y que sólo existe recombinación radiante (ver ec. 2.8), se puede expresar a la concentración Δn en función de la posición como:

$$\Delta n(x) = \Delta n_0 \exp\left(-\frac{x}{\sqrt{D_n \tau_n}}\right), \quad (2.32)$$

donde Δn_0 representa la concentración de portadores fotogenerados en la superficie del semiconductor ($x=0$). Los portadores en exceso difundirán a zonas de menor concentración recombinando durante el trayecto. La constante de decaimiento de la ec. 2.32 debido a la recombinación, se denomina longitud de difusión de electrones L_n y está dada por:

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n}. \quad (2.33)$$

El mismo análisis en un material tipo n donde los huecos p son minoritarios permite obtener la longitud de difusión de huecos L_p :

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p}. \quad (2.34)$$

En los experimentos realizados a través de la técnica de red fotogenerada de estado estacionario de capítulo 3, la difusión está definida tanto por electrones como por huecos debido a que los dos tipos de portadores difunden con el mismo gradiente de concentración orientado en el mismo sentido. Por ese motivo, se define a la longitud de difusión ambipolar L_D como [21]:

$$L_D = \sqrt{\frac{L_n L_p}{L_n + L_p}}. \quad (2.35)$$

En el capítulo 3 se obtendrá experimentalmente la longitud de difusión ambipolar L_D en *films* de perovskita FACsPb(BrI)₃.

2.2. Perovskitas metal-orgánicas

Las perovskitas metal-orgánicas son una familia de materiales que responden a la composición ABX_3 . En esta fórmula, A es un catión monovalente como el metilamonio ($CH_3NH_3^+$, MA), formamidinio ($CH_3(NH_2)_2^+$, FA), cesio Cs^+ o rubidio Rb^+ . B típicamente es un metal divalente como Pb^{2+} , Sn^{2+} o Ge^{2+} y X es un anión halógeno Γ , Cl^- o Br^- [22]. Según la cantidad de cationes involucrados en la estructura cristalina, las perovskitas metal orgánicas se pueden clasificar en mono (MAPI), doble (MAFA[23], CsFA[24], RbFA[25], KMA[26]), triple (CsMAFA[27] o RbMAFA[28]) y cuádruple catión (RbCsMAFA[29]) con uno o dos halógenos. Este conjunto de materiales ha tomado una gran relevancia en el campo de la fotovoltaica desde la síntesis de la primera celda solar basada en MAPI hace apenas 11 años [5]. La versatilidad y simpleza en los métodos de fabricación, desde técnicas basadas en evaporación [30] hasta en solución [31] y la rápida evolución en la eficiencia de este tipo de celdas (del 3.8 % en 2009 [5] hasta el 24.8% en 2020 [7]) han convertido a esta tecnología en una posible alternativa a las celdas tradicionales de silicio. Por un lado, se ha demostrado que en general, estos materiales son del tipo semiconductores directos. Esta característica permite una fuerte absorción de luz, siendo suficiente el uso de

capas con espesores menores a 1 μm , lo cual brinda otra ventaja con respecto al silicio porque conlleva un muy bajo uso de material. Por otro lado, trabajos previos han mostrado en estos materiales una baja concentración de defectos, aspecto que se refleja en longitudes de difusión reportadas superiores a los 1000 nm [32]. La combinación entre la capacidad de absorción de luz y el bajo nivel de defectos, se refleja en los buenos niveles de eficiencia obtenidos hasta el momento para celdas solares de perovskita. En la realización de este trabajo se utilizaron perovskitas mono catión con composición $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) y doble catión $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$. Se aplicaron tanto metodologías de caracterización (red fotogenerada de estado estacionario y electroluminiscencia) como de simulación numérica, con el fin de vincular la dinámica en las señales medidas con diferentes aspectos físicos y constructivos de los *films* y celdas solares empleados.

2.3. La celda solar

Las celdas solares son capaces de convertir un flujo de fotones en un flujo de carga eléctrica disponible entre sus terminales. En términos electrotécnicos, el funcionamiento de una celda solar tiene su correspondencia con el de una fuente de corriente no ideal. Esto significa que no es capaz de sostener un valor de corriente constante frente a cualquier valor de la carga eléctrica a la que se halla conectada. Al variar la carga desde cero a infinito, se obtiene una curva tensión-corriente IV bajo iluminación como la expuesta en la Figura 2.3. En la Figura 2.3 además, se muestran los puntos característicos para la curva IV . A tensión cero, la corriente de cortocircuito J_{SC} (por las siglas en inglés *short circuit*) y a corriente cero la tensión de vacío V_{OC} (por las siglas en inglés *open circuit*). V_{OC} representa la tensión necesaria para anular la circulación de corriente en la celda solar, en otras palabras, es la tensión que aparecería en los extremos de la celda al generar un estado de carga infinita. En esta situación, todos los pares electrón-hueco fotogenerados recombinan, evidenciando que el valor de V_{OC} está relacionado con parámetros de recombinación de la celda solar como por ejemplo los tiempos de vida o las longitudes de difusión. En la curva IV de la Figura 2.3 también se

destacan los puntos de tensión y corriente donde la potencia entregada por la celda solar alcanza su máximo valor (V_{mpp} , J_{mpp}) (por las siglas en inglés *máximum power point*). El área rectangular sombreada, representa la potencia que el dispositivo entrega para los puntos (V , J). Si la celda solar se comportara como una fuente de corriente ideal hasta V_{OC} , entregaría una potencia igual al producto de $V_{OC}J_{SC}$ para tensiones en el intervalo de 0 V a V_{OC} . Por ese motivo, resulta conveniente definir el factor de forma FF (por las siglas en inglés de *fill factor*) como el cociente entre la potencia máxima real y la ideal:

$$FF = \frac{V_{mpp} J_{mpp}}{V_{OC} J_{SC}}. \quad (2.36)$$

La eficiencia de la celda solar η , se define como el cociente entre la potencia máxima que puede entregar la celda y la potencia radiante incidente P_{inc} :

$$\eta(\%) = 100 \frac{V_{mpp} |J_{mpp}|}{P_{inc}} = 100 FF \frac{V_{OC} |J_{SC}|}{P_{inc}}. \quad (2.37)$$

La medición de la curva IV se realiza iluminando la celda solar con una lámpara de espectro conocido. En este trabajo se utilizó un simulador solar con lámpara de arco de xenón y filtros de color, el cual aseguró una iluminación con espectro AM 1.5 [33] estándar para la caracterización de celdas solares de aplicación terrestre. La adquisición de los parámetros de la celda solar se llevó a cabo aplicando una intensidad lumínica incidente sobre la muestra de 100 mWcm^{-2} , condición verificada a través de la medición de la densidad de corriente de cortocircuito J_{SC} de una celda de referencia. Los procesos de medición de corriente y de polarización de tensión se realizaron al mismo tiempo mediante el uso de un electrómetro o SMU (por las siglas en inglés de *Source Meter Unit*).

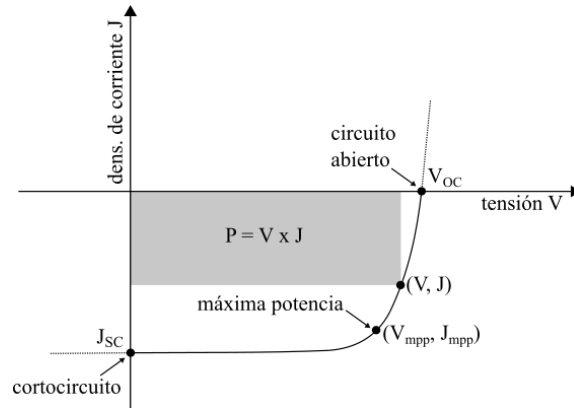


Figura 2.3: Curva tensión-corriente bajo iluminación de una celda solar, mostrando los puntos característicos de cortocircuito, máxima potencia y circuito abierto.

2.3.1 Celda solar *pn*

Las celdas solares tradicionales (silicio monocristalino y policristalino) utilizan la estructura *pn*, la cual consiste en la unión de un material tipo *p* (semiconductor dopado con átomos aceptores) con huecos como portadores mayoritarios y otro tipo *n* (dopado con átomos donadores) con electrones como portadores mayoritarios. En una celda solar *pn* la densidad de corriente total J se puede expresar en términos de una componente correspondiente a la densidad de corriente a oscuras J_{osc} , que depende de la tensión aplicada, y de otra correspondiente a la densidad de corriente en condición de iluminación J_{foto} (ver sección 5.5.1 de [19]):

$$J = J_{osc}(V) - J_{foto}. \quad (2.38)$$

La densidad de corriente J_{osc} es función de las características de transporte y de la recombinación radiante, recombinación por defectos y recombinación superficial. En diodos, J_{osc} se obtiene con las ecuaciones anteriormente mostradas, arrojando una curva de tensión corriente exponencial. En forma general, al incorporar los mecanismos de recombinación mencionados, se puede expresar a J_{osc} como una suma de términos exponenciales correspondientes a cada tipo de mecanismo de recombinación presente en la celda solar [34],[35]:

$$\begin{aligned} J_{osc} &= J_{rad} + J_{def} + J_{sup} \\ &= J_{0,rad} (e^{V/n_{rad}V_i} - 1) + J_{0,def} (e^{V/n_{def}V_i} - 1) + J_{0,sup} (e^{V/n_{sup}V_i} - 1). \end{aligned} \quad (2.39)$$

La ec. 2.39 muestra que las corrientes de recombinación se pueden caracterizar a través de una corriente inversa de saturación ($J_{0,rad}$, $J_{0,def}$ y $J_{0,sup}$) y de un factor de idealidad (n_{rad} , n_{def} y n_{sup}). Los subíndices utilizados en la identificación de las corrientes inversas de saturación y en los factores de idealidad, corresponden a cada mecanismo de recombinación.

Evidentemente, la corriente a oscuras es nula cuando no se aplica tensión, de donde puede deducirse que la corriente de cortocircuito de una celda solar es $J_{SC} = -J_{foto}$. Tanto las corrientes de saturación como las idealidades mostradas en la ec. 2.39 contienen información sobre los parámetros de transporte y recombinación en el semiconductor, aumentando su valor a medida que la recombinación es más intensa. Una celda solar eficiente tiene bajos valores de idealidad (idealmente=1) y de corrientes de saturación. En el modelo más simple de una celda pn ideal, la corriente a oscuras se reduce a un único término exponencial con una idealidad $n_{id}=1$, y una corriente de saturación dada por:

$$J_0 = qn_i^2 \left(\frac{D_n}{L_n N_A} + \frac{D_p}{L_p N_D} \right). \quad (2.40)$$

Podemos ver que cuanto mayores sean las longitudes de difusión, menor lo será la corriente de saturación, reflejando menor recombinación. En la fotocorriente y asumiendo por simplicidad a G_{foto} constante, el modelo de la celda ideal predice la dependencia:

$$J_{foto} = qG_{foto} (L_n + W + L_p), \quad (2.41)$$

donde W es el ancho de la región de carga espacial. Se puede apreciar que la menor recombinación favorece a la fotocorriente, como era de esperarse. La ec. 2.41 muestra que J_{foto} también depende de los mecanismos de transporte y recombinación, además de las propiedades ópticas y el nivel de iluminación, contenidos en G_{foto} (ver por ejemplo la ec. 2.7). En forma más general, es posible que en valores de tensión específicos, J_{osc} se halle dominado por un único mecanismo de recombinación, resultando también un único término exponencial válido en regiones acotadas de V . En particular, si alrededor de V_{OC} domina un

único mecanismo, genéricamente definido por J_0 y n_{id} , la tensión de vacío de la celda solar se puede obtener analíticamente como:

$$V_{OC} = n_{id} V_t \ln \left(\frac{J_{foto}}{J_0} \right). \quad (2.42)$$

Debido a que $J_0 \ll J_{foto}$, la ec. 2.42 muestra que V_{OC} disminuirá más rápidamente con un aumento de J_0 que al disminuir J_{foto} . Este resultado expone la relación inversa existente entre V_{OC} y el nivel de recombinación presente en la celda solar. En este trabajo, se estudian las curvas IV en condición de oscuridad e iluminación en celdas de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$). Además, se analiza el comportamiento de la corriente a oscuras J_{osc} en función del tiempo y, mediante mediciones de electroluminiscencia, se obtiene la evolución temporal la densidad de corriente radiante J_{rad} .

2.3.2 Celda solar *pin*

Una alternativa a la estructura *pn* es la celda solar tipo *pin*. Estos dispositivos están formados por una capa de material intrínseco, rodeado de dos capas dopadas *p* y *n* de menor espesor. A diferencia de la región de carga espacial de la juntura *pn*, la zona intrínseca no posee cargas fijas, produciéndose un campo eléctrico uniforme prácticamente en toda la profundidad de la celda solar. La corriente total J en una celda *pin*, al igual que en la estructura *pn*, estará definida por la diferencia entre la densidad de corriente a oscuras J_{osc} y la densidad de fotocorriente J_{foto} . En estos dispositivos J_{osc} depende nuevamente de la tensión aplicada y es función de las características de transporte y de los mecanismos de recombinación. Sin embargo, debido a que las celdas solares *pin* están basadas en la recolección de portadores debido al efecto del campo eléctrico, la fotocorriente en este tipo de dispositivos depende también de la tensión aplicada, por lo tanto la corriente total J se expresa como (ver sección 5.5.2 de [19]):

$$J = J_{osc}(V) - J_{foto}(V). \quad (2.43)$$

Como se presentará en la sección siguiente, la estructura de las celdas solares de perovskita se asemeja a las celdas *pin*. Sin embargo, el efecto de los iones y de las

vacancias iónicas dentro de la capa de perovskita genera un apantallamiento del campo eléctrico interno, haciendo que el diagrama de bandas de energía se asemeje al de una celda pn , en la que sólo las corrientes de difusión permiten explicar su comportamiento. Este efecto se presenta en los resultados de las simulaciones del capítulo 5. Por otro lado, en la Figura 2.4 se observa que las curvas IV a oscuras e iluminada correspondientes a una celda de perovskita tipo MAPI se cruzan, mostrando que J_{foto} decrece con la tensión aplicada, siendo este un comportamiento característico de los dispositivos tipo pin .

2.4. La celda solar de perovskita

Las celdas de perovskita se construyen con una estructura similar a la celda pin . Utilizando a la perovskita metal-orgánica como capa intrínseca debido a los elevados valores de movilidad que presentan estos materiales tanto para huecos como para electrones. Si bien las perovskitas se pueden comportar como un material tipo n o tipo p en función de su composición [34],[37], partiremos de la base de un material intrínseco no dopado intencionalmente. En el capítulo 5 de este trabajo se identificará un posible origen del comportamiento no intrínseco de la perovskita debido a la presencia de iones y vacancias iónicas móviles. Junto con la capa de perovskita, la estructura básica de este tipo de celdas solares está formada por las capas de transporte de carga y las capas de contacto. Las capas de transporte de carga se identifican como ETL y HTL (por las siglas en inglés de *electron transport layer* y *hole transport layer*). Además de ser buenas conductoras de un tipo de portador y de bloquear el transporte del portador contrario, tienen como objetivo optimizar la alineación de los valores de energía de la capa de perovskita con los niveles de las bandas correspondientes de cada capa de transporte. De esta forma se busca minimizar las pérdidas por recombinación en las interfaces del dispositivo [38]-[40]. La diferencia entre las funciones de trabajo las capas ETL y HTL define el valor del potencial interno de la celda solar V_{bi} . Finalmente, las capas de contacto o electrodos son el vínculo de la celda solar con el circuito externo y/o carga. Estas capas suelen estar

constituidas por metales (Ag, Au o Al) o materiales conductores transparentes como el óxido de indio-estaño (ITO) u óxido de estaño dopado con flúor (FTO) [41].

Más allá de las ventajas en los métodos de fabricación y del rápido crecimiento en el valor de la eficiencia (ver sección 2.2), un aspecto que caracteriza este tipo de arquitecturas es el comportamiento transitorio. Un claro ejemplo es el efecto de histéresis que se hace presente durante la medición de la curva IV (ver Figura 2.4), el cual está fuertemente influenciado por los materiales utilizados, la velocidad de medición, el método de preparación y la historia de eventos de polarización del dispositivo [42]. En las curvas IV de la Figura 2.4, medidas en una celda solar con perovskita MAPI a una velocidad de escaneo de 100 mVs^{-1} , se observa principalmente bajo iluminación (curvas color rojo), la dependencia de las características eléctricas de la celda en función del sentido de medición. El origen de esta dinámica presente en las celdas de perovskita es en la actualidad motivo de investigación. Los mecanismos propuestos para este comportamiento pasan por la existencia de polarización ferromagnética, la captura/liberación de cargas, hasta migración de iones y vacancias iónicas dentro de la perovskita [43].

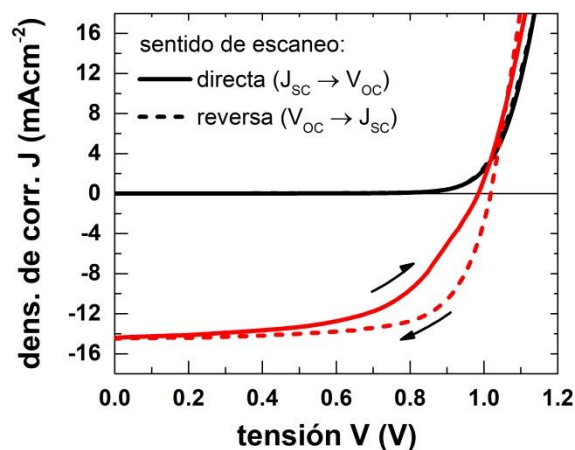


Figura 2.4: Ejemplo de curvas IV obtenidas en este trabajo para una celda solar con perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) en condición de oscuridad e iluminación AM 1.5, donde se destaca la aparición de histéresis en función del sentido de escaneo.

2.5. Fabricación de *films* y celdas solares

Si bien tanto la preparación de *films* y celdas como la optimización de los métodos no es objeto de este trabajo, se presentan resumidamente los métodos y materiales utilizados para cada tipo de probeta. Las probetas basadas en MAPI fueron realizadas por Alejandro Koffman Frischknecht, Walter Herrera y Natalia Corra en el Centro Atómico Constituyentes en Buenos Aires, mientras que las basadas en FACsPb(BrI)₃ fueron realizadas por Xe Xu y Kurt Taretto en la Universidad de Friburgo, Alemania.

2.5.1 *Films* de perovskita FACsPb(BrI)₃

Los *films* de perovskita FACsPb(BrI)₃ se implementaron utilizando una estructura de electrodos coplanares de Au de 100 nm de espesor depositados por evaporación térmica. La capa de FACsPb(BrI)₃ de 160 nm se depositó sobre un sustrato de vidrio en dos pasos mediante *drop spin* (1500 rpm por 10 s y 5000 rpm por 20 s) utilizando DMSO (dimetilsulfóxido) y DMF (dimetilformamida) como solvente y etanol como antisolvente, seguido de un recocido térmico a 100 °C por 15 min. La Figura 2.5 muestra la arquitectura de los *films*, donde se estableció una separación entre electrodos de 1 mm.

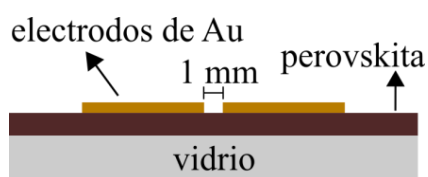


Figura 2.5: Estructura de contactos coplanares utilizada en los *films* de perovskita FACsPb(BrI)₃.

2.5.2 Celdas solares de perovskita FACsPb(BrI)₃

Para este tipo de celda, como se observa en la Figura 2.6, se utilizó una arquitectura conformada por siete capas. Sobre los sustratos de vidrio e ITO, se depositó una capa de PTAA (politriarriamina como HTL) mediante *drop spin* a 6000 rpm durante 30 s, seguida por una capa de PFN utilizando *drop spin* a 8000

rpm durante 20 s y recocido térmico a 100 °C por 10 min. Se implementó una capa de perovskita $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$ de 160 nm de espesor en dos pasos mediante *drop spin* (1500 rpm por 10 s y 5000 rpm por 20 s) utilizando DMSO y DMF como solvente y etanol como antisolvente, seguido de un recocido térmico a 100 °C por 15 min. Sobre la perovskita, se realizó el depósito de la capa de PCBM (éster metílico de ácido butírico como ETL) por medio de *drop spin* a 4000 rpm durante 30 s y de la capa de AZO (óxido de zinc dopado con aluminio) utilizando nuevamente *drop spin* a 4000 rpm durante 60 s. Finalmente, por medio de evaporación térmica se depositaron electrodos de Al de 100 nm de espesor. En cada sustrato, se establecieron seis celdas con un área de aproximadamente 0.09 cm².

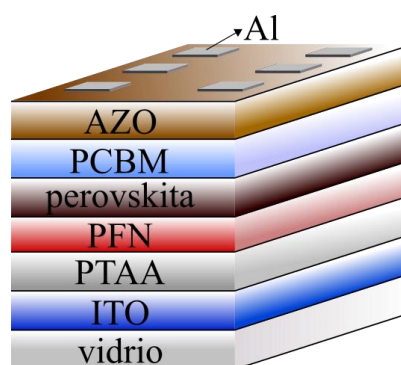


Figura 2.6: Estructura de capas utilizada para la fabricación de las celdas solares de perovskita $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$.

2.5.3 Celdas solares de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

En este trabajo se utilizaron tres estructuras diferentes para la fabricación de las celdas solares de MAPI. Como se muestra en la Figura 2.7, los tres dispositivos se implementaron a través de sustratos de vidrio con FTO, seguido de una capa compacta de dióxido de titanio ($\text{TiO}_2\text{-c}$) depositada utilizando la técnica de *spin-coating* a 2000 rpm por 20 s. En las estructuras (a) y (b), se depositó una capa de TiO_2 mesoporosa ($\text{TiO}_2\text{-mp}$) por medio de *spin-coating* a 2000 rpm por 20 s utilizando etanol como solvente, luego de realizar un proceso de recocido térmico a 100 °C sobre la capa de $\text{TiO}_2\text{-c}$ durante 10 min. La capa de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se depositó en un paso, utilizando *spin-coating* a 4000 rpm durante 50 s con DMSO (dimetilsulfóxido) y DMF (dimetilformamida) como solventes y

clorobenceno como antisolvente, seguido de un proceso de recocido térmico a 100 °C por 20 min. Para la HTL de los dispositivos (a) y (c) se utilizó SPIRO-OMeTad, depositado por *spin-coating* a 4000 rpm por 30 s, mientras que la HTL de la segunda arquitectura se fabricó con CuPC depositado por evaporación térmica. Finalmente se depositaron electrodos de Au mediante el proceso de evaporación térmica en alto vacío. Como se puede ver en la Figura 2.7, en cada sustrato se colocaron 5 celdas de forma rectangular, las cuales tenían un área de aproximadamente 0.3 cm².

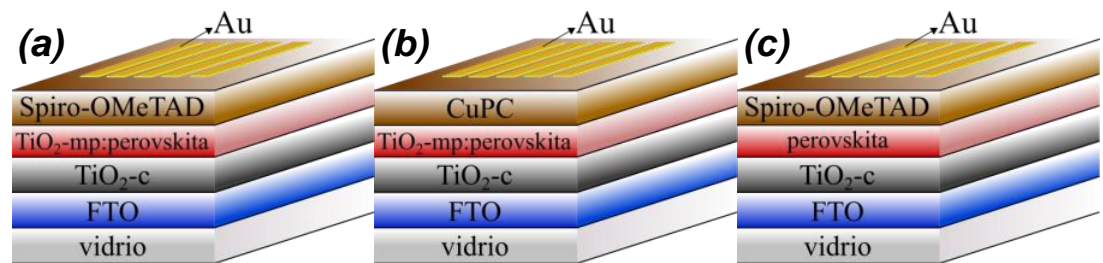


Figura 2.7: Estructuras de capas utilizada para las celdas solares de perovskita MAPI.

2.6. Longitud de difusión mediante el método de red fotogenerada de estado estacionario SSPG

La determinación de la longitud de difusión ambipolar L_D permite caracterizar el comportamiento de los portadores minoritarios en un material semiconductor bajo excitación lumínica, siendo esto un indicador de la calidad del material para aplicaciones optoelectrónicas. En este trabajo, la obtención de L_D tiene como objetivo principal establecer la comparación de este valor con el espesor de la capa de perovskita utilizado en las celdas solares. Valores de L_D superiores al espesor permitirían la difusión de la mayor parte de los portadores fotogenerados hasta las interfaces, antes de recombinar, resultando que la celda se encuentre dominada por la recombinación en las interfaces. En las simulaciones numéricas realizadas en el capítulo 5 de este trabajo, los parámetros de simulación que permiten obtener curvas compatibles con las mediciones reflejan que L_D debe ser

mayor al espesor de la capa de perovskita. Publicaciones recientes, hacen foco en la recombinación superficial como uno de los fenómenos dominantes sobre el comportamiento optoelectrónico de las celdas de perovskita. Aranda *et al.* en [44], mediante la optimización de la ETL en celdas con perovskita MAPbBr₃, reportan un incremento en la tensión V_{OC} de aproximadamente 200 mV como consecuencia de la minimización de las pérdidas generadas por recombinación en la interfaz ETL/perovskita. Cheng *et al.* a través de simulaciones de arrastre-difusión en [45], demuestran que la capacidad de extracción de cargas en la interfaz ETL/perovskita es fundamental para el rendimiento de la celda. Los resultados presentados en [45] reflejan una reducción en el nivel de histéresis en la curva IV y un incremento en V_{OC} como consecuencia de la reducción en los niveles de recombinación superficial. Idígoras *et al.* en [46] a través de simulación numérica de arrastre-difusión y análisis de impedancia en celdas MAPI revelan, contrariamente a lo publicado en [44],[45], que el valor de V_{OC} se encuentra dominado por procesos de recombinación debido a trampas en el *bulk* y que tanto el nivel de histéresis como el valor de J_{SC} son fuertemente controlados por los niveles de recombinación interfacial. En esta tesis se construye un arreglo experimental para determinar L_D en el caso particular de *films* de perovskita FACsPb(BrI)₃ doble catión mediante la técnica denominada SSPG.

El ensayo de red fotogenerada de estado estacionario SSPG (por las siglas en inglés de *steady state photocarrier grating*) fue propuesto por Ritter, Zeldov y Weiser RZW en 1986 [47]. Se basa en la detección de la difusión de portadores debido a la presencia de una modulación sinusoidal en la tasa de generación G_{foto} , establecida por la interferencia de dos haces monocromáticos con frentes de onda planos (h_1 y h_2) sobre la superficie de un *film* semiconductor con estructura de contactos coplanares. La Figura 2.8, muestra un esquema de la estructura del *film* y de la modulación en la tasa de generación G_{foto} en la dirección x , resultado de la interferencia entre h_1 y h_2 .

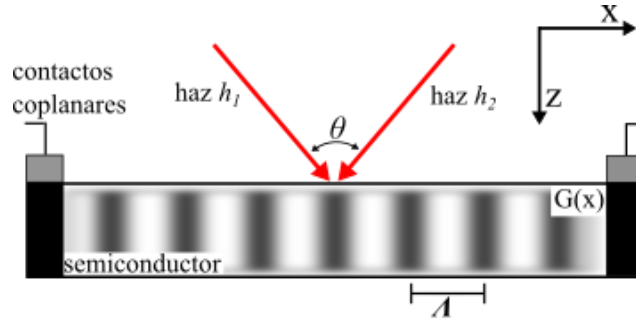


Figura 2.8: Representación esquemática de la muestra y la tasa de generación modulada sinusoidalmente debido a la interferencia de h_1 y h_2 .

El patrón de interferencia establecido en la superficie del *film* y generado por los dos haces monocromáticos h_1 y h_2 , se puede expresar a través del flujo de fotones F_{foto} como [47]:

$$F_{foto}(x) = (F_1 + F_2) \left[1 + \gamma_0 \frac{2(F_1 F_2)^{0.5}}{F_1 + F_2} \cos(2\pi x / \Lambda) \right], \quad (2.44)$$

donde F_1 y F_2 son los flujos de fotones de los haces h_1 y h_2 respectivamente, γ_0 es un factor de calidad entre 0 y 1 que contempla las no idealidades de la red fotogenerada (por ejemplo la pérdida de nitidez en el patrón de interferencia proyectado) y Λ es el período espacial de la red, el cual depende de la longitud de onda λ y del ángulo θ entre los haces:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \text{sen}(\theta / 2)}. \quad (2.45)$$

Debido a la proporcionalidad existente entre la tasa de generación G_{foto} y el flujo de fotones incidente F_{foto} , se puede expresar a G en la dirección x como (ver sección 8.2.1 de [48]):

$$G_{foto}(x) = (G_1 + G_2) \left[1 + \gamma_0 \frac{2(G_1 G_2)^{0.5}}{G_1 + G_2} \cos(2\pi x / \Lambda) \right]. \quad (2.46)$$

Asumiendo una condición de absorción débil, G_{foto} en la dirección z será constante. La ec. 2.46 muestra que $G_{foto}(x)$ posee un término asociado a la iluminación uniforme (independiente de x) y otro al comportamiento sinusoidal de F_{foto} , el cual será menor que el primero si $F_1 \gg F_2$. En el semiconductor la fotocorriente estará generalmente dominada por un tipo de portador de carga, en este caso electrones, y debido al comportamiento de $G_{foto}(x)$ (ver ec. 2.46), su

concentración n dependerá de la posición x . De manera local, despreciando la corriente de arrastre correspondiente al campo eléctrico externo frente a la de difusión generada por el flujo de fotones incidente F_{foto} , es posible expresar a la ecuación de continuidad y el flujo por difusión en una única expresión como:

$$D \frac{d^2 n(x)}{dx^2} + G(x) - R(x) = 0, \quad (2.47)$$

donde D es el coeficiente de difusión efectivo y R es la tasa de recombinación. La solución de la ecuación de continuidad expresada en la ec. 2.47 entrega una concentración de portadores fotogenerados de la forma $n(x) = n_0 + \Delta n(x)$. El término n_0 está asociado a la parte uniforme del flujo F_{foto} , mientras que Δn presentará un comportamiento sinusoidal en la dirección x . A partir de la relación proporcional existente entre la concentración n y la fotoconductividad σ_{foto} , se puede expresar a esta última como:

$$\sigma_{foto}(x) = \sigma_{foto}(F_1 + F_2) [1 + A \cos(2\pi x/\Lambda)], \quad (2.48)$$

con $\sigma_{foto}(F_1 + F_2)$ correspondiente al término uniforme del flujo F_{foto} y siendo A la amplitud de la red fotogenerada de estado estacionario dada por [47]:

$$A = \frac{2\gamma\gamma_0 \sqrt{G_1 G_2}}{G_1 + G_2} \gamma_g, \quad (2.49)$$

donde γ es el exponente de la ley que relaciona σ_{foto} con G_{foto} de la forma $\sigma_{foto} \propto G_{foto}^\gamma$. El parámetro γ_g de la ec. 2.49 se define como:

$$\gamma_g = \frac{1}{1 + \left(\frac{2\pi L_D}{\Lambda}\right)^2}. \quad (2.50)$$

A través de un análisis fenomenológico Ritter *et al.* en [47] definen, a partir de una densidad de corriente promedio J_{coh} generada por el campo eléctrico aplicado ξ , una conductividad promedio σ_g en un período Λ en dirección perpendicular a las franjas de la red dada por:

$$\sigma_g(\Lambda, F_1 + F_2) = \frac{\Lambda}{\int_0^\Lambda \sigma_{foto}^{-1}(x) dx} = \sigma_{foto}(F_1 + F_2) [1 - A \cos(2\pi x/\Lambda)] \quad (2.51)$$

Al cambiar la iluminación del *film* semiconductor ahora con haces monocromáticos incoherentes, Ritter *et al.* en [47] muestran que σ_{foto} será de la forma:

$$\sigma_{foto} = \sigma_{foto}(F_1 + F_2). \quad (2.52)$$

Experimentalmente, el haz monocromático de menor intensidad h_2 será troceado o interrumpido con la misma frecuencia que se utiliza para sincronizar un amplificador *lock-in*, el cual será el encargado de medir las corrientes del experimento. Cuando sobre la muestra inciden los haces coherentes h_1 y h_2 , el *lock-in* sólo medirá la corriente correspondiente a h_2 debido a que ambos (el amplificador y el haz h_2) están afectados por la misma frecuencia. Por ese motivo la corriente medida será proporcional a la diferencia $\sigma_g - \sigma_{foto}(F_1)$. Manteniendo la misma frecuencia de troceado sobre h_2 pero cambiando su polarización en 90° , se establece entre h_1 y h_2 una condición de iluminación incoherente. En este caso utilizando el resultado de la ec. 2.52, la corriente medida por el *lock-in* será proporcional a $\sigma_{foto}(F_2)$. Se define al parámetro β como el cociente entre las mediciones realizadas en iluminación coherente e incoherente:

$$\beta = \frac{\sigma_g - \sigma_{foto}(F_1)}{\sigma_{foto}(F_1 + F_2) - \sigma_{foto}(F_1)}. \quad (2.53)$$

Reescribiendo la ec. 2.53 mediante el reemplazo del término de σ_g por el resultado de la ec. 2.51 y considerando la relación existente entre σ_{foto} y las tasas de generación G_1 y G_2 correspondientes a F_1 y F_2 , se puede expresar β como:

$$\begin{aligned} \beta(\Lambda) &= \frac{\left[(1 + G_2/G_1)^\gamma \sqrt{1 - A} - 1 \right]}{\left[(1 + G_2/G_1)^\gamma - 1 \right]} \\ &\approx \frac{(1 + \gamma G_2/G_1)(1 - 2(\gamma_0 \gamma_g)^2 G_2/G_1) - 1}{\gamma G_2/G_1} \\ &\approx 1 - 2\gamma(\gamma_0 \gamma_g)^2. \end{aligned} \quad (2.54)$$

La aproximación en la ec. 2.54 se obtiene al considerar la condición de que $F_1 \gg F_2$. Utilizando la expresión de γ_g dada en la ec. 2.50, β queda representado finalmente como:

$$\beta(\Lambda) = 1 - \frac{Z}{\left[1 + \left(\frac{2\pi L_D}{\Lambda}\right)^2\right]^2}, \quad (2.55)$$

donde el parámetro Z depende directamente del exponente γ y cuadráticamente del coeficiente de calidad de la red γ_0 :

$$Z = \gamma\gamma_0^2. \quad (2.56)$$

Finalmente, determinando β para diferentes Λ , se obtiene el valor de L_D correspondiente al semiconductor analizado. Balberg *et al.* en [50], mediante un reordenamiento de la ec. 2.55, obtuvieron una relación lineal que facilita el proceso de obtención de L_D . Este procedimiento se conoce como el Método de Balberg y será el aplicado en el capítulo 3 de este trabajo para caracterizar *films* de perovskita FACsPb(BrI)₃.

En el análisis realizado por Ritter *et al.* en [47] no se tiene en cuenta el efecto de la conductividad a oscuras σ_D al considerarla despreciable frente a σ_{foto} . Esta hipótesis se aplica en el planteo de la ecuación de continuidad (ver ec. 2.47), donde la corriente de arrastre generada por ζ se desestima al compararla con a la corriente de difusión local generada por flujo de fotones F_{foto} . En la referencia [51], Ritter *et al.* incorporan a σ_D al análisis de SSPG mediante el coeficiente γ_D definido como:

$$\gamma_D = \frac{\sigma_{foto}}{\sigma_{foto} + \sigma_D}. \quad (2.57)$$

Utilizando la expresión de la ec. 2.57 se reescribe a β como:

$$\beta(\Lambda) = 1 - \frac{2\gamma\gamma_D\gamma_0^2}{\left[1 + \left(\frac{2\pi L_D}{\Lambda}\right)^2\right]^2} = 1 - \frac{2Z}{\left[1 + \left(\frac{2\pi L_D}{\Lambda}\right)^2\right]^2}, \quad (2.58)$$

donde ahora Z está dado por:

$$Z = \gamma\gamma_D\gamma_0^2. \quad (2.59)$$

Si $\gamma_D \ll 1$ la curva de β en función de Λ se aplanan (ver Figura 2 de [51]), lo que matemáticamente es equivalente en la ec. 2.55 a que la red fotogenerada pierda

calidad ($\gamma_0 \ll 1$). Por ese motivo en [51], Ritter *et al.* recomiendan que experimentalmente se verifique que $\gamma_D \geq 0.5$, esto es que la concentración de portadores fotogenerados sea como mínimo igual a la concentración de portadores a oscuras.

2.7. Electroluminiscencia

La técnica de imágenes de electroluminiscencia espacial es una herramienta de caracterización ampliamente utilizada tanto a nivel industrial como a nivel laboratorio para el análisis de paneles fotovoltaicos y celdas solares [52]. Debido a la relación entre las características de la celda solar en condición de iluminación y oscuridad, las imágenes de *EL* (medidas a oscuras) están vinculadas al comportamiento del dispositivo fotovoltaico bajo iluminación [53], lo que convierte a esta técnica en un método de análisis rápido de dispositivos fotovoltaicos en general. Todos los procesos físicos que influyen en el rendimiento de la celda solar (recombinación, pérdidas ópticas y pérdidas resistivas) se ven reflejados en la *EL* del dispositivo. Estas características muestran la relevancia del método de caracterización para el análisis de dispositivos fotovoltaicos [54]-[56]. La Figura 2.9 muestra de forma esquemática un sistema de medición de *EL*, donde se destaca la utilización de una cámara CCD para captar las emisiones generadas por la muestra, una fuente de alimentación, un control de temperatura y un receptáculo oscuro.

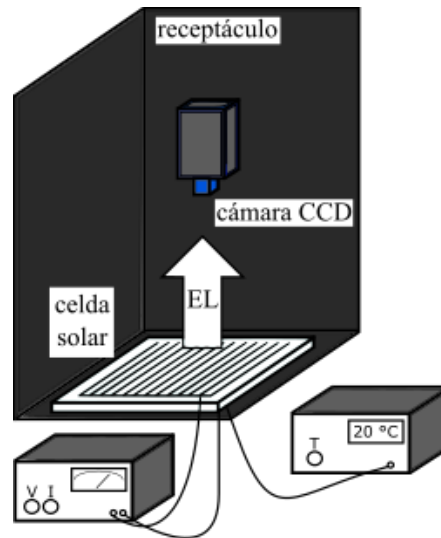


Figura 2.9: Diagrama esquemático de un sistema de medición de electroluminiscencia.

La información contenida en cada píxel de la cámara CCD posibilita el análisis de la variación de las propiedades optoelectrónicas de las celdas (y módulos) de forma espacial. Estas variaciones permiten identificar diferentes tipos de fenómenos dentro en la celda solar, como daños mecánicos (fracturas, ruptura en la grilla de contactos, zonas aisladas, etc.) u optoelectrónicos (cortocircuitos locales, zonas de alta recombinación, bordes de grano, etc.). En [57], Giesecke *et al.* utilizan la técnica de *EL* espacial para determinar la longitud de difusión local de portadores minoritarios en silicio cristalino. Haunschild *et al.* en [58] orientan la técnica a un aspecto más electrotécnico determinando a través de esta metodología, un mapa de la resistencia serie local en muestras de silicio. La Figura 2.10 muestra dos imágenes típicas de *EL* correspondiente a dos celdas solares de perovskita tipo MAPI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) realizadas en este trabajo. En función de las variaciones en la intensidad de los píxeles, se identifica una inhomogeneidad en forma radial presente en toda el área de las dos celdas, producto del centrifugado durante el proceso de *spin coating* utilizado en la fabricación. Además, la primera celda muestra un daño debido a la manipulación (rayadura en este caso), representado a través de una línea oscura en la zona lateral izquierda. Finalmente, en la parte central del segundo dispositivo, se observa una mancha de píxeles de baja intensidad, lo que muestra la existencia de un cortocircuito local (zona con alta corriente sin recombinación radiante).

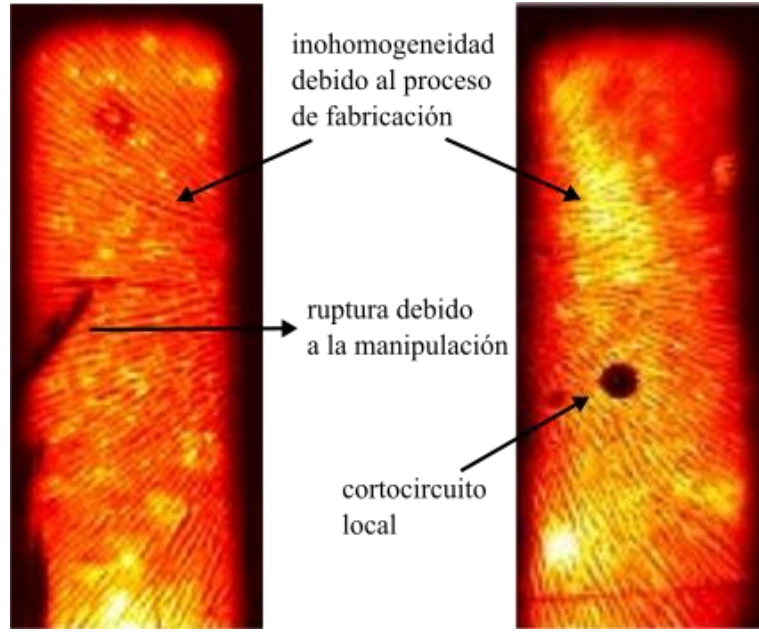


Figura 2.10: Imágenes de *EL* de dos celdas solares de perovskita MAPI, donde se resalta la inhomogeneidad producto del proceso de fabricación, daños por manipulación y la aparición de un cortocircuito local.

La electroluminiscencia *EL* es la emisión de luz por parte de un dispositivo fotovoltaico como consecuencia de la recombinación radiante de portadores inyectados mediante una tensión de polarización. Es la acción recíproca al funcionamiento fotovoltaico (conversión de luz en energía eléctrica). De acuerdo al teorema de reciprocidad optoelectrónica [52], la intensidad de *EL* emitida en cualquier dirección $\mathbf{r} = (x,y)$ por una juntura *pn* $\Phi_{em}(E, \mathbf{r})$ está dada por:

$$\begin{aligned}\Phi_{em}(E, \mathbf{r}) &= [1 - R(E, \mathbf{r})] Q_i(E, \mathbf{r}) \phi_{bb}(E) \exp\left(\frac{qV(\mathbf{r})}{K_B T}\right) \\ &= Q_e(E, \mathbf{r}) \phi_{bb}(E) \exp\left(\frac{qV(\mathbf{r})}{K_B T}\right)\end{aligned}\quad (2.60)$$

donde $K_B T/q$ es la tensión térmica, $V(\mathbf{r})$ es la tensión interna de la juntura, E es la energía de los fotones emitidos, y $Q_e(\mathbf{r})$ es la eficiencia cuántica externa determinada por la reflectancia $R(\mathbf{r})$ y la eficiencia cuántica interna $Q_i(\mathbf{r})$. Además, $\phi_{bb}(E)$ es la densidad espectral de fotones del cuerpo negro:

$$\phi_{bb}(E) = \frac{2\pi E^2 / (h^3 c^2)}{\exp(E/K_B T) - 1}\quad (2.61)$$

en la que h es contante de Planck y c la velocidad de la luz en el vacío. En la ec. 2.60 están contempladas todas las pérdidas existentes en una celda solar. $Q_e(E, \mathbf{r})$ incorpora las pérdidas por recombinación y ópticas, mientras que $V(\mathbf{r})$ es la tensión aplicada localmente, teniendo en cuenta que puede variar punto a punto sobre la celda según las pérdidas resistivas. Aquí se supondrán, por simplicidad, celdas homogéneas, de manera que V no es una función de la posición. La ec. 2.60 es un flujo de fotones percibido desde el exterior. Al multiplicarlo por la carga elemental q , resulta una densidad de corriente que se corresponde con J_{rad} (ec. 2.39), dando origen a la reciprocidad optoelectrónica. Partiendo de este hecho, el teorema de reciprocidad optoelectrónica de una celda solar no ideal [59], permite asimismo relacionar a la eficiencia cuántica Q_e con la tensión V_{OC} a través de:

$$V_{OC} = V_{OC,rad} + n_{rad} V_t \ln(Q_e), \quad (2.62)$$

donde n_{rad} es el factor de idealidad radiante y $V_{OC,rad}$ representa la tensión V_{OC} en el límite en el que la recombinación es únicamente de tipo radiante. La ec. 2.62 vincula características de la celda solar en oscuridad e iluminación, asumiendo que la recombinación radiante es la misma en ambas condiciones. En otras palabras, expresa que la celda solar generará la misma radiación a una determinada tensión de polarización, ya sea a oscuras o bajo un determinado nivel de iluminación. En esta situación la intensidad de EL Φ_{em} deja de ser exponencialmente dependiente de la tensión interna V . La presencia de emisiones no ideales dentro del semiconductor se representan modificando la relación entre Φ_{em} y la tensión interna como $\Phi_{em} \propto \exp(qV/n_{rad}K_B T)$. Un valor de $n_{rad} > 1$ suele interpretarse como un indicador de la presencia de recombinación radiante entre los bordes de las bandas de energía y defectos dentro de la banda prohibida [54].

Al utilizar una cámara CCD (por las siglas en inglés de *charged coupled device*) para adquirir las emisiones de EL , la señal de cada píxel S_{cam} se puede expresar como (ver sección 3.2 de [48]):

$$S_{cam}(\mathbf{r}) = \int_{E_{g,cam}}^{\infty} Q_{cam}(E) Q_e(E, \mathbf{r}) \Phi_{bb}(E) \exp\left(\frac{qV(\mathbf{r})}{K_B T}\right) dE \quad (2.63)$$

donde $Q_{cam}(E)$ es la sensibilidad de la cámara. A partir de la ec. 2.63 se puede ver que un incremento en el valor de la tensión de excitación de la muestra, se verá reflejado en un incremento exponencial en la intensidad captada por la cámara para el mismo tiempo de exposición.

Una variante de la EL espacial convencional consiste en adquirir, utilizando una determinada tasa de captura de la cámara, imágenes de EL de forma continua y analizar posteriormente la evolución de cada una en función del tiempo. Para ello se define a la señal de electroluminiscencia integral S_{int} como:

$$S_{int} = \int S_{cam}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.64)$$

El valor de S_{int} contempla el aporte de cada píxel de la cámara en un determinado instante de tiempo. La evolución temporal de S_{int} determina el perfil de intensidad de electroluminiscencia $EL(t)$. Debido a la dinámica presente en las celdas solares de perovskita, principalmente vinculada a la difusión de iones y vacancias dentro del *bulk*, se ha utilizado a la $EL(t)$ como herramienta para caracterizar este tipo de dispositivos. En el capítulo 4 de este trabajo, se aplicó la $EL(t)$ en celdas solares con perovskita tipo MAPI y FACsPb(BrI)₃ utilizando diferentes tensiones de polarización. Este proceso se llevó a cabo con el objetivo de analizar la dinámica de la señal de EL medida, su relación con la recombinación introducida por las capas de transporte de carga y la correlación existente con los parámetros de salida de la celda solar. Además, utilizando tensiones de polarización cercanas a los valores de V_{OC} de los dispositivos caracterizados, se verificó la relación dada por la expresión de la ec. 2.62 entre las características a oscuras y en iluminación de la celda solar. Las tensiones utilizadas permitieron analizar el cumplimiento del teorema de reciprocidad optoelectrónica en este tipo de celdas solares.

Capítulo 3

Caracterización de *films* de perovskita FACsPb(BrI)₃ por el método de red fotogenerada de estado estacionario SSPG

3.1. Introducción

En este capítulo, se presenta la caracterización de *films* de perovskita doble catión (FACsPb(BrI)₃) mediante el método de SSPG. Aplicando esta técnica de caracterización en los *films* fabricados con los procedimientos descritos en la sección 2.5.1 (ver Figura 2.5), se obtuvo el valor de la longitud de difusión ambipolar L_D . En muchos casos, la longitud de difusión L_D se determina a partir del producto entre la movilidad y el tiempo de vida, dos magnitudes que se obtienen a través de dos experimentos diferentes. Por ese motivo, la técnica de SSPG surge como una alternativa para determinar la L_D de los portadores de forma rápida y precisa. La técnica de caracterización consiste en dos pasos principales: primeramente se realiza una medición de la corriente resultante, debido al establecimiento de una red fotogenerada a partir de la interferencia de

dos haces coherentes sobre la superficie de un *film* fotoconductor. El segundo paso, es una segunda medición de corriente, esta vez mediante la iluminación del *film* con dos haces incoherentes (no hay patrón de interferencia). Finalmente, se determina L_D luego repetir las mediciones de corriente para diferentes períodos de la red fotogenerada, modificando la posición de la muestra. El método de SSPG ha sido utilizado para caracterizar diferentes materiales fotoconductores, desde silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) [60],[61] hasta diferentes tipos de perovskita [62]-[64]. En muestras de perovskita, se ha reportado un amplio espectro de valores de L_D , desde aproximadamente 300 nm para muestras MAPI [63] hasta valores cercanos a 1400 nm [62] en perovskitas múltiple catión.

En este capítulo primeramente se obtendrá de forma óptica la energía de *gap* en *films* de perovskita $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$ a través del método de Tauc. Este ensayo se realiza principalmente con el fin de verificar la composición estequiométrica del material. Con la información adquirida a partir de la medición del espectro de absorbancia, se determinará la energía de Urbach, valor representativo de la densidad de defectos presentes en la banda prohibida del semiconductor. Se realizará una descripción del sistema de medición de SSPG implementado, detallando los componentes utilizados y la función que cumple cada uno. Además, a partir de las limitaciones de la técnica, se determinará el intervalo de valores de L_D que se puede detectar con el sistema utilizado. Se mostrarán las mediciones de SSPG en *films* de perovskita tipo doble catión, analizando el efecto de la conductividad a oscuras y determinando, a través de la metodología presentada por Balberg *et al.* en [50], el valor de L_D en cada muestra. Finalmente, debido a que los *films* permanecen bajo iluminación láser durante todo el ensayo durante el cual pueden ocurrir alteraciones electrónicas inducidas por la luz, se analizó el efecto de la iluminación prolongada en el valor de L_D .

3.2. Medición óptica de la energía de *gap* en *films* de $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$

El objetivo de este análisis fue por un lado, a través del valor de E_g , verificar la composición estequiométrica de la perovskita utilizada, en este caso $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{PbI}_{2.2}\text{Br}_{0.8}$. Por otro lado, E_g permitirá definir la longitud de onda del láser del sistema de medición de SSPG ya que la energía fotónica del mismo debe cumplir la condición $h\nu_{\text{láser}} > E_g$. La caracterización de E_g se realizó de forma óptica utilizando el método de Tauc [65].

En función de la energía fotónica $h\nu$, el coeficiente de absorción α se puede expresar como [66]:

$$\alpha(h\nu) = \begin{cases} \frac{A}{h\nu} \sqrt{\frac{E_U}{2e}} e^{\left(\frac{h\nu - E_g}{E_U}\right)} & \text{para } h\nu < E_g + E_U/2 \\ \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g} & \text{para } h\nu \geq E_g + E_U/2 \end{cases} \quad (3.1)$$

donde h es la constante de Planck, E_U es la energía de Urbach [67], ν es la frecuencia fotónica y A es una constante de proporcionalidad. El método de Tauc consiste en linealizar la expresión de la ec 3.1 para $h\nu \geq E_g + E_U/2$ de la forma:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g). \quad (3.2)$$

A partir de la relación lineal de la ec. 3.2 se puede ver que, mediante el cálculo de la ordenada al origen se obtiene el valor de E_g en forma directa. Como se expresa en la ec 3.2, es necesario conocer previamente el coeficiente α . Mediante la definición de la absorbancia A dada por (ver sección 4.4.1[19]):

$$A(\lambda) = 1 - e^{-\alpha(\lambda)b}, \quad (3.3)$$

donde b es el espesor de la capa de perovskita. Luego se calcula el coeficiente α como:

$$\alpha(\lambda) = b^{-1} \ln\left(\frac{1}{1 - a}\right), \quad (3.4)$$

con $b = 160$ nm (ver sección 2.5.1). En la Figura 3.1a se muestra el espectro de absorbancia medido en un *film* de $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$ para longitudes de onda λ en el intervalo de $250 \text{ nm} < \lambda < 1000$ nm. La Figura 3.1b exhibe el coeficiente α en función de $h\nu$ obtenido con la expresión de la ec. 3.4.

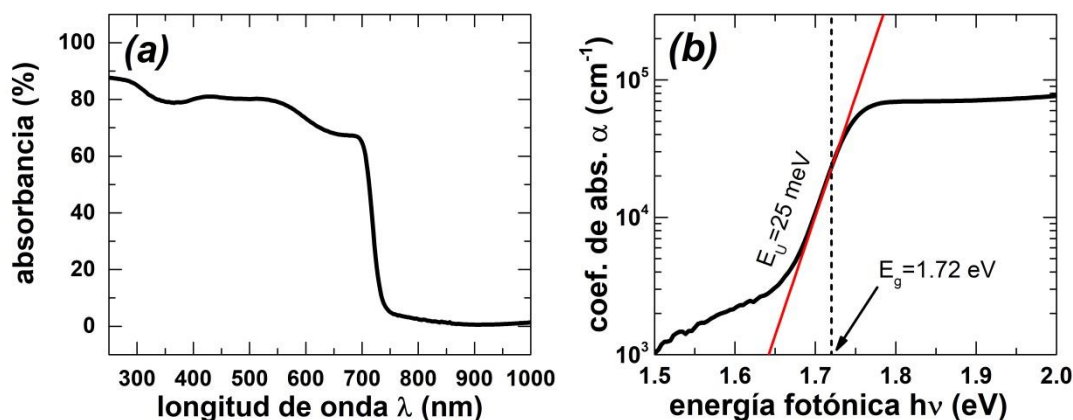


Figura 3.1: (a) Espectro de absorbancia para un *film* de perovskita $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$. (b) Coeficiente de absorción α obtenido a partir del espectro de absorción y ajuste lineal (recta color rojo) de la ec. 3.1 para $h\nu < E_g + E_U/2$ mostrando la energía de Urbach $E_U = 25$ meV.

En la Figura 3.2 se observa el gráfico de Tauc (ver ec. 3.2) correspondiente a la perovskita. A partir de un ajuste en la zona lineal comprendida en el intervalo $1.72 \text{ eV} < h\nu < 1.77 \text{ eV}$ (recta color rojo), se obtuvo la ordenada al origen y por ende el valor de $E_g = 1.72$ eV. Por un lado, el valor de E_g obtenido ópticamente coincide con el valor reportado para perovskitas doble catión con composición estequiométrica $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{PbI}_{2.2}\text{Br}_{0.8}$ [68]. Por otro lado, $E_g = 1.72$ eV posibilita la utilización de un láser He-Ne con $\lambda = 633$ nm para la caracterización por SSPG debido a que $h\nu_{\text{láser}} = 1.96$ eV es mayor al valor de E_g calculado.

El gráfico de Tauc de la Figura 3.2 muestra una pérdida de la linealidad para $h\nu < 1.72$ eV, este fenómeno está relacionado con la existencia de defectos en la banda prohibida del material, cuya presencia forma una densidad de estados electrónicos que crece exponencialmente desde la banda prohibida hacia los bordes de las bandas de valencia y conducción. La energía de Urbach E_U es una medida representativa de la densidad de estados de dichos defectos, valores bajos de E_U son indicativos de una alta calidad de la red cristalina del semiconductor. A

partir de una representación semi-logarítmica de α mostrada en la Figura 3.1b, se realizó el ajuste lineal de la ec. 3.1 para $h\nu < E_g + E_U/2$ (recta color rojo) de donde se obtuvo un $E_U = 25$ meV. Si bien la E_U calculada se encuentra por encima de los aproximadamente 15 meV que presenta el MAPI [69], su valor es menor a los valores frecuentemente hallados en semiconductores típicos como los CZTS ($E_U \approx 65$ meV [70], [71]), CuInSe₂ ($E_U = 26.7$ meV [72]) y CuGaSe₂ ($E_U = 33.8$ meV [72]). Éste resultado apunta a una baja densidad de estados de defectos próximos a las bandas, característica propia de materiales de buena calidad optoelectrónica.

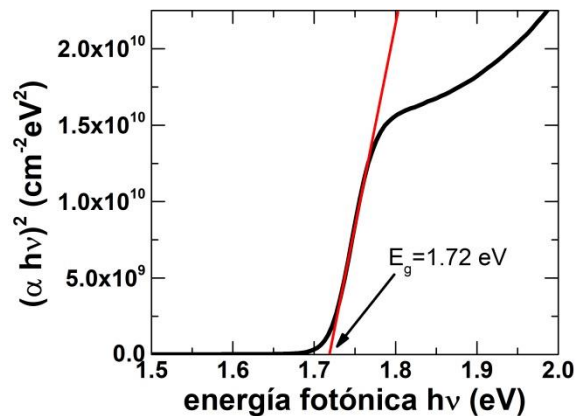


Figura 3.2: Gráfico de Tauc derivado del espectro de absorción medido, donde se destaca el ajuste lineal de la ec.3.2 (recta color rojo).

3.3. Sistema de medición

Mediante la teoría expuesta en la sección 2.6, se diseñó e implementó un sistema de medición de SSPG utilizando elementos de óptica ubicados de manera simétrica. Un esquema del sistema de medición se muestra en la Figura 3.3. La implementación se realizó a través de un láser polarizado de 10 mW He-Ne (longitud de onda $\lambda = 633$ nm), dos espejos fijos (E_1 y E_2), dos espejos rotativos (E_3 y E_4), un divisor de haz del 50 % (divide el láser en dos haces con la misma intensidad), un filtro neutro con una transmitancia del 10 % para atenuar la intensidad del haz h_2 , un troceador encargado de discontinuar h_2 y sincronizar el amplificador *lock-in* mediante una señal de referencia, y un polarizador que

genera la condición de coherencia/incoherencia (fase de 0° ó 90°) de los haces h_1 y h_2 . Uno de los criterios de diseño del sistema de medición, se basó en evitar la incidencia perpendicular de uno de los haces sobre la muestra. Esta forma de excitación lumínica genera que el patrón de interferencia proyectado sobre la muestra pierda nitidez (ver sección 8.2.1 de [48]). La excitación de los *films*, se realizó por medio de una fuente de tensión variable y la medición de fotocorriente, a través de un amplificador de transresistencia y un amplificador *lock-in*. Con el objetivo de maximizar el nivel de señal entregado al amplificador *lock-in*, se calibró el conjunto de espejos de manera de maximizar la superposición de los *spots* láser incidentes sobre la muestra. Para ello, cada espejo se instaló utilizando un soporte con dos grados de libertad de ajuste. Este paso de calibración se llevó a cabo antes de cada medición. La excitación eléctrica de los *films* para todos los ciclos de medición de SSPG, fue de 10 V. El valor de la tensión se definió a partir de las condiciones de ensayo propuestas en [62], al caracterizar muestras de perovskita múltiple catión (estructuras similares a las utilizadas en este trabajo). Teniendo en cuenta que la separación de los contactos en la muestra es de aproximadamente 1 mm, se estableció un campo eléctrico de 100 Vcm^{-1} . El flujo de fotones F_{foto} incidente sobre la muestra fue de $5.3 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}\text{m}^{-2}$, asegurando un estado de generación baja en el semiconductor ($F_{foto} \approx 0.01 F_{AM 1.5}$). El troceador se configuró a una frecuencia de 22 Hz. El motivo de la elección del valor de frecuencia fue, por un lado minimizar la aparición de vibraciones mecánicas generadas por el dispositivo sobre el sistema óptico. Por otro lado, se buscó una frecuencia que no sea múltiplo de 50 Hz, con el fin de evitar la intromisión del ruido de la línea eléctrica en las señales del experimento.

La Figura 3.4 muestra las distancias y ángulos característicos que definen el valor del período de la red fotogenerada que se forma sobre el *film* a caracterizar. El período Λ de dicha red viene dado por [47]:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (3.5)$$

donde λ es la longitud de onda del láser ($\lambda = 633 \text{ nm}$ en este caso) y θ es el ángulo entre los dos haces que inciden sobre el *film*. Mediante la ec. 3.6, la cual depende

del diseño del sistema de medición, se determina el valor de θ a través de las distancias x_I y z_I :

$$\theta = 2 \arctan \left(\frac{x_I}{z_I} \right). \quad (3.6)$$

El proceso de medición implica la proyección de patrones de interferencia con diferentes períodos Λ . Para ello, la muestra se desplaza longitudinalmente (dirección y) por medio de una guía de óptica graduada. La distancia característica z_I , depende de la posición de la muestra (ver Figura 3.4). A partir de las ec. 3.5 y 3.6, y de la Figura 3.4, se observa que al aumentar el valor de z_I disminuye el ángulo θ , generando una reducción en el período Λ del patrón de interferencia proyectado. La Figura 3.4 muestra además, dos patrones de interferencia senoidales con diferente período, representativos de la excitación lumínica que recibirá el *film* para dos posiciones diferentes.

Las expresiones utilizadas para determinar L_D , tienen un campo de aplicación limitado por el sistema de medición y por las características de la red fotogenerada. A partir de la ec. 2.58 se puede deducir que β posee la mayor sensibilidad respecto a la relación L_D/Λ en el intervalo de $0.2 < \beta < 0.9$. Debido a ese comportamiento, la máxima exactitud en el cálculo de L_D se obtendrá dentro del intervalo de β indicado [47]. Por un lado, ya que el menor período Λ que se puede obtener es igual a $\lambda/2$, el límite inferior de L_D medible será aproximadamente $\lambda/20$ [47]. Por otro lado, las características del sistema de medición definen un límite superior para L_D igual al 30 % del período máximo (Λ_{MAX}) del patrón de interferencia que se pueda proyectar sobre la muestra [63]. Teniendo en cuenta las limitaciones anteriormente mencionadas y las características del sistema de medición implementado el intervalo de valores de L_D es $30 \text{ nm} \leq L_D \leq 3000 \text{ nm}$ y $\Lambda_{MAX} \approx 10 \text{ }\mu\text{m}$.

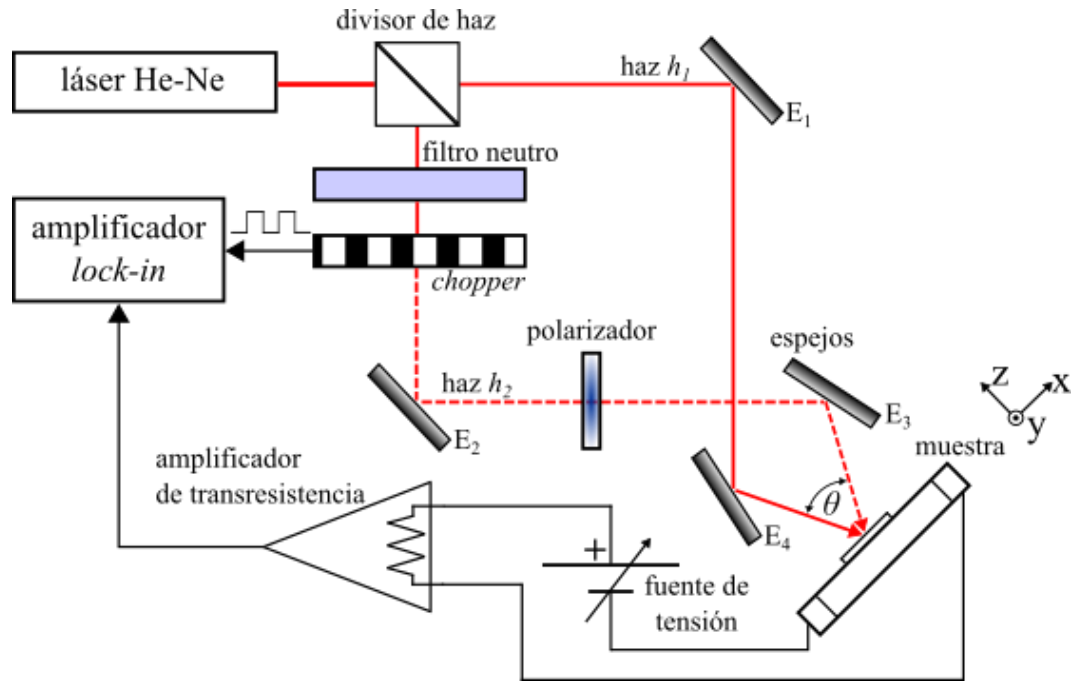


Figura 3.3: Esquema del sistema de medición de SSPG implementado para la caracterización de films de perovskita.

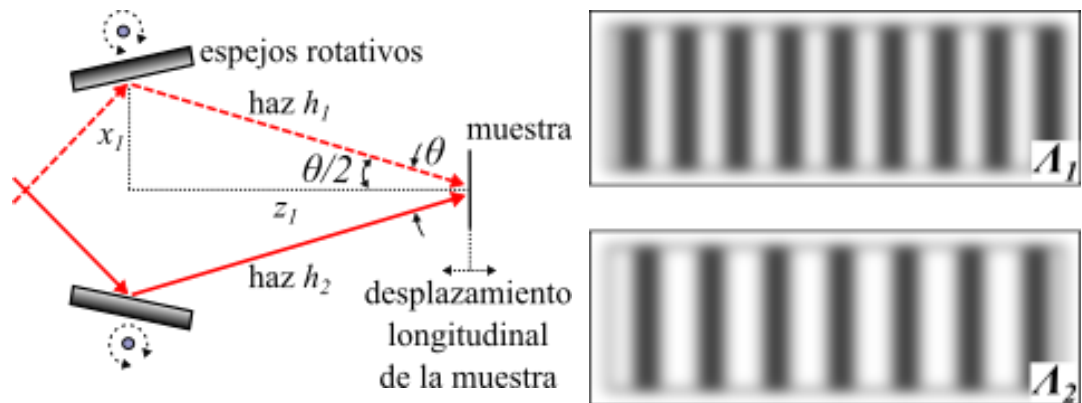


Figura 3.4: Distancias y ángulos que intervienen en la determinación del período Λ de la red fotogenerada. También se muestran dos esquemas de patrones senoidales para dos períodos diferentes con ($\Lambda_1 < \Lambda_2$).

3.4. Metodología aplicada para el procesamiento de las mediciones de SSPG

Con el fin de mostrar la metodología utilizada en este trabajo para análisis de las mediciones de SSPG, se repite la expresión mostrada en la ec. 2.58, ecuación que muestra la evolución de β con Λ , donde L_D es la longitud de difusión y Z (ver ec. 2.59) un parámetro de ajuste.

$$\beta(\Lambda) = 1 - \frac{2Z}{\left[1 + \left(\frac{2\pi L_D}{\Lambda}\right)^2\right]^2}.$$

Balberg *et al.* en [50] sugieren reordenar esta expresión para obtener la siguiente relación lineal:

$$(1 - \beta)^{-0.5} = \left[(2Z)^{-0.5} L_D^2\right] (2\pi/\Lambda)^2 + (2Z)^{-0.5}, \quad (3.7)$$

que resulta en una relación lineal al definir el valor de la abscisa por Λ^{-2} y el de la ordenada por $(1 - \beta)^{-0.5}$. Esta linealización permite determinar L_D a partir de relacionar la pendiente y la intersección del ajuste lineal de la ec. 3.7 como:

$$L_D = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\text{pendiente}}{\text{intersección}}}. \quad (3.8)$$

Una ventaja de la metodología propuesta por Balberg y utilizada posteriormente por Nicholson en [73], es la inmediata detección de incompatibilidades en las mediciones respecto al modelo teórico. Sauvain *et al.* en [74] demuestran que la relación lineal de la ec. 3.7 es válida siempre que las corrientes eléctricas debidas al campo eléctrico aplicado sean despreciables frente a las corrientes de difusión de las franjas de mayor concentración de portadores a las de menor concentración, de acuerdo a la fotogeneración periódica originada por el patrón de interferencia proyectado sobre la muestra. Valores de campo eléctrico no despreciables, producirían la aparición de concavidades en el ajuste realizado con los puntos medidos. En la sección siguiente, se mostrará la obtención de L_D en las muestras

de perovskita doble catión utilizando la metodología de Balberg a través de la aplicación de las ec. 3.7 y 3.8.

3.5. Caracterización de *films* de perovskita FACsPb(BrI)₃

Mediante la técnica de SSPG, se analizaron tres *films* de perovskita FACsPb(BrI)₃ realizados en una misma tanda de preparación (ver sección 2.5.1) e identificados como *film*-a, -b y -c. Una perovskita con la misma composición, posteriormente se utilizó para la implementación de las celdas solares caracterizadas por electroluminiscencia en el capítulo 4 de este trabajo. Una de las consideraciones a realizar durante la caracterización por medio de la técnica de SSPG, es el efecto de la conductividad a oscuras σ_D (ver sección 2.6) [51]. Como se explicó en el capítulo 2, este efecto está contenido en el parámetro de ajuste Z (ver ec. 2.59) a través de $\gamma_D = \sigma_{foto}/(\sigma_{foto} + \sigma_D)$, donde σ_D y σ_{foto} representan la conductividad del material fotoconductor en condición de oscuridad e iluminación respectivamente. Para verificar que la conductividad a oscuras no domine el análisis de L_D , utilizando el mismo láser (He-Ne), experimentalmente se verificó para las muestras que $\sigma_{foto} > 10\sigma_D$. Este resultado permite considerar como una buena estimación a $\gamma_D = 1$ y descartar una alteración en el valor de L_D debido a σ_D durante el experimento.

La Figura 3.5 muestra los gráficos de Balberg y del parámetro β en función del período A de la red fotogenerada, correspondiente a las tres muestras. En las Figura 3.5a, c y e (gráficos de Balberg), además de los puntos medidos, se presenta el ajuste lineal de la ec. 3.7. Utilizando la pendiente y la intersección de la regresión lineal (ver ec. 3.8), se calculó el valor de L_D para cada *film*. Los valores de L_D se determinaron con una cota de error calculada utilizando las incertidumbres en la pendiente y en la intersección de la regresión lineal. Por medio de los valores de β y de L_D , se realizó el ajuste correspondiente a la ec. 2.58 (curvas color rojo en las Figura 3.5b, d y f) que permitió estimar el

parámetro Z para cada medición. Los datos con $A^{-2} > 0.04 \mu\text{m}^{-2}$ fueron dejados fuera del ajuste, debido a que algunos caen fuera del rango $0.2 < \beta < 0.9$. El límite de $A^{-2} = 0.04 \mu\text{m}^{-2}$ se muestra con una línea vertical punteada en la Figura 3.5b, d y f. La Tabla 3.1 presenta los valores de L_D y Z obtenidos a partir del proceso de caracterización. Se puede ver, como era de esperarse, que los Z obtenidos del ajuste, se encuentran entre 0 y 1 [51]. Debido a que las tres muestras se implementaron con los mismos materiales y con el mismo proceso de fabricación, pero fueron medidos en eventos experimentales diferentes, la diferencia obtenida entre mediciones puede estar relacionada con variaciones en γ_0 , parámetro relacionado con la nitidez del patrón de interferencia proyectado sobre los *films*.

Los valores resumidos en la Tabla 3.1 muestran que, para los tres *films* de perovskita $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$, L_D superó los 1000 nm. Estos resultados se asemejan a los publicados por Longeaud *et al.* [63], cuyos *films* de perovskita con Cs ($\text{CsMAFAPb}(\text{BrI})_3$) reportan valores de L_D de aproximadamente 1400 nm. En la referencia [63], la longitud de difusión L_D obtenida por SSPG prácticamente se duplica (de 570 nm a 1400 nm), al comparar los resultados para muestras doble catión (en este caso con metilamonio y formamidinio MAFA) con triple catión (incorporando Cs) MAFACs. Kubicki *et al.* en [75] explican que la incorporación de Cs mejora la estabilidad de la perovskita y las propiedades de transporte (tanto en muestras FACs como en MAFACs). La forma en que los iones de Cs se ubican en la red cristalina, resulta en un incremento en los tiempos de vida de los portadores y a la vez, en una reducción de la densidad de trampas, aumentando por lo tanto las longitudes de difusión. Esta justificación podría ser aplicable a nuestro caso, arrojando también los valores de L_D obtenidos a partir de nuestros experimentos de SSPG.

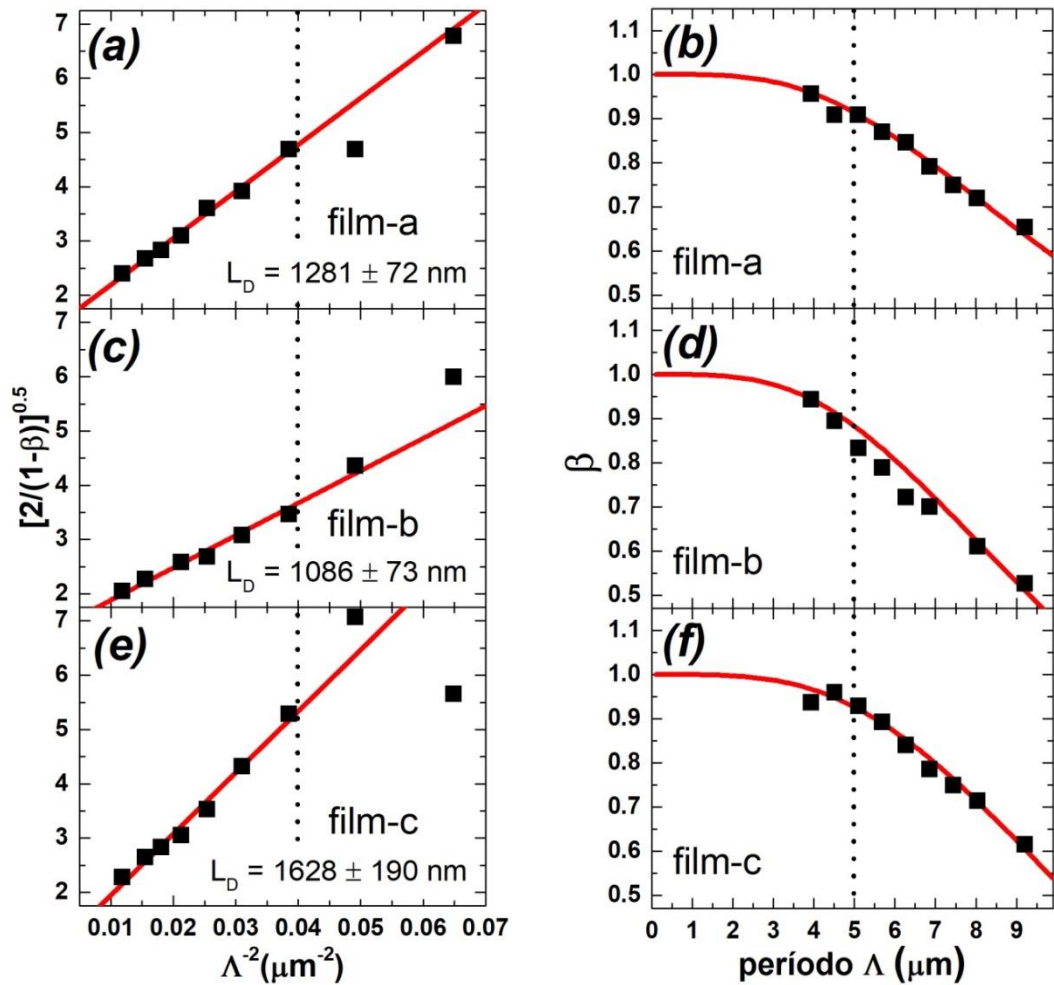


Figura 3.5: (a),(c),(e): Gráficos de Balberg para los tres films de perovskita doble catión con el ajuste lineal de la ec. 3.3 (rectas color rojo) utilizado para determinar L_D . (b),(d),(f): Gráficos del parámetro β en función del período de la red Λ y ajuste de la ec. 2.58 (curvas rojas) utilizando el valor de L_D obtenido a partir del gráfico de Balberg.

Tabla 3.1: Longitudes de difusión L_D y valores del parámetro Z para los tres films de perovskita doble catión.

	L_D (nm)	Z
<i>film-a</i>	1281 ± 72	0.60
<i>film-b</i>	1086 ± 73	0.77
<i>film-c</i>	1628 ± 190	0.99

Como se detalló en la sección 2.5.2, el espesor de la capa de perovskita utilizado para las celdas solares doble catión es de 160 nm. Al comparar este valor con el de las longitudes de difusión L_D obtenidas a través del método de SSPG

($L_D > 1000$ nm), se obtiene que L_D es de aproximadamente un orden de magnitud mayor al espesor de la celda. Por lo tanto es muy posible que la recombinación en la celda solar se halle dominada por la recombinación en las interfaces establecidas entre las capas de transporte y el *bulk*. Este hecho concuerda con los resultados y conclusiones de las simulaciones que se expondrán en el capítulo 5, donde para lograr ajustar las dinámicas tanto de la electroluminiscencia como de la corriente inyectada, fue necesario establecer a la recombinación en las interfaces como dominante.

3.6. Efecto de la iluminación prolongada en mediciones de SSPG

La caracterización por SSPG, implica que la muestra se halle expuesta a una iluminación láser durante el tiempo que dura el ensayo. Atentos a posibles alteraciones electrónicas en distintos materiales durante la exposición a radiación solar, trabajos previos han analizado cómo la iluminación prolongada afecta el valor de longitud de difusión L_D resultante, principalmente en *films* de a-Si:H [47]. Beyer *et al.* en [76], muestran la existencia de un incremento en L_D en a-Si:H asociado con variaciones en el valor de la energía de Fermi del material en períodos de iluminación superiores a los 60 minutos. En los experimentos mostrados en este trabajo, si bien las muestras son de perovskita en lugar de a-Si:H, se verificaron las consecuencias de la iluminación debido a que el tiempo promedio de cada ciclo de medición fue de 30 minutos. El análisis se llevó a cabo realizando mediciones sucesivas sobre el *film-a*, sin interrumpir la iluminación. En la Figura 3.6 se muestran tres ciclos de medición de SSPG para el *film-a*. Los resultados presentados, son consecuencia de 90 minutos de iluminación láser (tres ensayos de 30 minutos consecutivos). De la misma forma que en los experimentos de la Figura 3.5, para el cálculo de L_D sólo se utilizaron los períodos $\lambda > 5$ μm (intervalo indicado por la línea punteada). La Tabla 3.2 resume los valores de L_D y del parámetro Z obtenidos luego de analizar los puntos medidos a través de la metodología de Balberg.

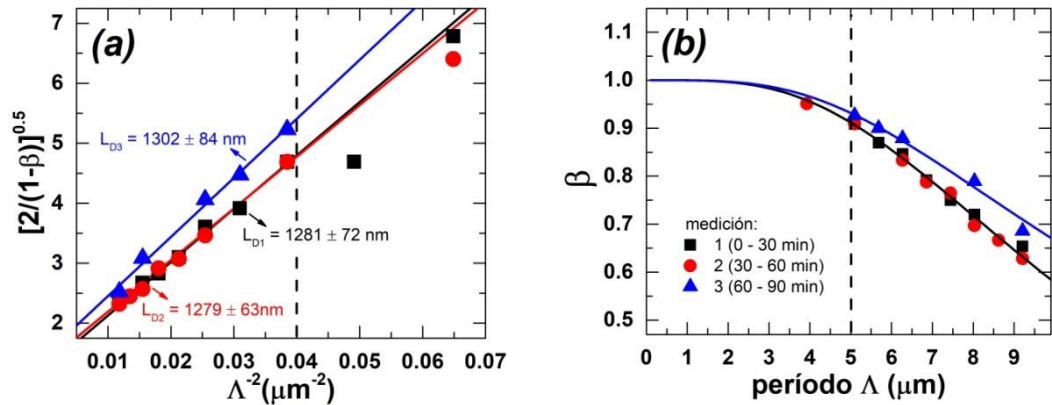


Figura 3.6: Tres ciclos de medición consecutivos de SSPG realizados sobre el film-a que representan 90 minutos de iluminación láser ininterrumpida, revelando la evolución de longitud de difusión L_D con el tiempo bajo iluminación.

Tabla 3.2: Valores de la longitud de difusión L_D y del parámetro Z obtenidos a partir de tres ciclos de medición consecutivos durante 90 minutos.

medición	L_D (nm)	Z
1 (0 – 30 min)	1281 ± 72	0.60
2 (30 – 60 min)	1279 ± 63	0.58
3 (60 – 90 min)	1302 ± 84	0.48

A partir de las mediciones presentadas en la Figura 3.6a, se puede ver que los valores de L_D no presentan cambios significativos como consecuencia de la iluminación continua. Los valores determinados para cada ciclo de medición, se encuentran todos dentro de los intervalos de incertidumbre asociados al cálculo numérico. Por ese motivo, no es posible establecer en nuestros experimentos variaciones de L_D con la iluminación. En la Figura 3.6b, el valor de β correspondiente a la tercera medición (curva color azul) muestra una desviación apreciable respecto a los primeros dos ciclos. En la Tabla 3.2 se observa que el parámetro Z correspondiente al último ciclo de medición, presenta una reducción en su valor de aproximadamente un 20 % respecto a las primeras dos adquisiciones. Debido a que se descartó el efecto de la conductividad a oscuras en los experimentos (ver sección 3.4) y a la relación directa que existe entre Z y γ_0^2 (ver ec. 2.59), se podría asociar a las diferencias obtenidas en el tercer ciclo de medición con una pérdida de alineación en la parte óptica del sistema. Esta

situación resultaría en una reducción en γ_0 , parámetro que contempla la calidad del patrón de interferencia proyectado, y por lo tanto también de Z .

3.7. Conclusiones

En este capítulo, se realizó la caracterización de muestras de perovskita tipo doble catión (FACsPb(BrI)₃) por medio del método de SSPG. Inicialmente, se mostró en detalle el sistema de medición implementado con sus componentes y su campo de medición (valores límites de L_D) en función de las características del mismo. Con los puntos medidos y utilizando la metodología de Balberg, se determinó la longitud de difusión ambipolar L_D para tres muestras fabricadas igualmente. Todas las muestras caracterizadas, presentaron longitudes de difusión superiores a los 1000 nm, resultado que concuerda con los valores reportados por otros autores en perovskitas con Cs. Por un lado, este resultado muestra que la perovskita utilizada es apta para la fabricación de celdas de alta eficiencia. Por otro lado, teniendo en cuenta que la capa de perovskita en la estructura de las celdas es de 160 nm, los valores de L_D obtenidos (aproximadamente un orden de magnitud mayores al espesor de perovskita en la celda) sugieren que la recombinación en la celda solar estará fuertemente dominada por el efecto de las interfaces entre el *bulk* y las capas de transporte de carga. Este último resultado concuerda con lo obtenido en el capítulo 5, donde resulta que la recombinación en las interfaces fue fundamental para poder reproducir las simulaciones, los perfiles de electroluminiscencia y de corriente medidos. Finalmente, se analizó el efecto de la iluminación continua sobre los valores de la longitud de difusión ambipolar, realizando tres mediciones de SSPG sucesivas de 30 minutos cada una (90 minutos en total) sobre un mismo *film* sin interrumpir dicha iluminación. El experimento mostró una variación en los valores de L_D equivalente al intervalo de incertidumbre del cálculo numérico del método de Balberg. Por lo tanto, en función de los resultados, no se obtuvo evidencia de que la iluminación láser en nuestros experimentos afecte las mediciones de SSPG en las muestras de perovskita FACsPb(BrI)₃.

Capítulo 4

Transitorios de electroluminiscencia en celdas solares de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$

4.1. Introducción

En este capítulo se muestra la aplicación de la técnica de electroluminiscencia en función del tiempo en celdas de perovskita de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) y $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$ (doble catión), cuyo comportamiento gobernado por el desplazamiento iónico se manifiesta en forma de respuesta lenta a la polarización. Surge así la posibilidad de observar la evolución de la señal de EL , que denominaremos respuesta transitoria $EL(t)$ de la emisión de luz al polarizar las celdas. Utilizando un sistema de medición constituido por una cámara CCD (por las siglas en inglés de *charge-couple device*) y una fuente de alimentación, se adquieren las imágenes de $EL(t)$ captando la luz emitida por la muestra en condición de oscuridad bajo excitación en polarización directa [77]. La EL registrada de esta manera, es un método muy valioso para la caracterización de CSP, permitiendo por ejemplo analizar la homogeneidad de las capas que constituyen la muestra y la localización de los centros de degradación [78]. Por

otro lado, el análisis de las imágenes de EL en CSP requiere especial atención debido al comportamiento temporal que muestran estas arquitecturas, un ejemplo de estos efectos dependientes del tiempo es la existencia de histéresis en la medición de la curva IV [79]. La escala de tiempo del comportamiento transitorio de las CSP abarca el rango del micro-segundo hasta las horas. Por otro lado, las fases que constituyen dicho comportamiento, están manejadas por diferentes fenómenos microscópicos, desde la inyección rápida de carga (orden de los ns), migración rápida de iones (ms), carga y descarga de las interfaces (mayor a 10 s) y migración lenta de iones (1000 s) [80]. Si bien la técnica convencional de EL (análisis de una única imagen) es una herramienta de caracterización rápida, la medición de EL en función del tiempo puede ofrecer un método complementario para el análisis de las CSP. En investigaciones previas, se midió la señal de $EL(t)$ en CSP de haluro de plomo, en algunos casos se mostró un crecimiento monótono hasta alcanzar un estado estacionario en rangos de tiempos cercanos al minuto [81]. En otros casos, la señal presentó un comportamiento no monótono, alcanzando un valor máximo en tiempos de aproximadamente 25 min seguido por un decrecimiento lento en la intensidad de $EL(t)$ [82]. En una publicación reciente [83], Wong *et al.* utilizó la $EL(t)$ para analizar celdas solares preparadas con diferentes capas de transporte de electrones (ETL), encontrando importantes diferencias en los tiempos de decaimiento de la intensidad en función de la ETL utilizada. Estos resultados permiten estimar la cantidad de recombinación no radiante en los niveles de defectos de las interfaces introducidas por cada material. Análisis de este tipo pueden expandirse incorporando otras variables como la diferencia relativa de intensidad de $EL(t)$ a través de la muestra, la relación entre la $EL(t)$ y las características de salida estacionarias, y la dependencia de la $EL(t)$ con la temperatura.

La caracterización se realiza haciendo foco en la intensidad de $EL(t)$ relativa a la corriente inyectada, en los tiempos característicos y la operación de cada muestra en tensión de circuito abierto en condición de iluminación. Se analiza en detalle la forma de la señal de $EL(t)$ bajo diferentes condiciones de polarización en muestras con diferentes capas de transporte, revelando el impacto de la recombinación

introducida por cada material de contacto y encontrando una correlación entre los parámetros de salida de la muestra y los transitorios de EL medidos. A través del teorema de reciprocidad optoelectrónica y del cálculo de la eficiencia cuántica Q_e , se vincularán los valores de EL y de corriente inyectada con la tensión de vacío V_{OC} en estado estacionario y se verificará la existencia de la relación logarítmica entre V_{OC} y Q_e . Para ello, junto con la medición de $EL(t)$, se realizará la medición y caracterización de la curva tensión-corriente de cada celda solar analizada. Además, se muestra un análisis de transitorios de EL en función de la temperatura en celdas MAPI. Este análisis expone un comportamiento no monótono de la EL , lo cual posiblemente refleje la ocurrencia de un cambio de fase cristalina a temperaturas cercanas a la ambiente. Por otro lado, debido a las condiciones eléctricas iniciales de las celdas con perovskita doble catión, se presenta un protocolo para la medición de $EL(t)$ basado en el acondicionamiento por baño de luz LS (por las siglas en inglés de *light soaking*).

4.2. Caracterización IV de celdas solares MAPI y doble catión

Con el objetivo de obtener los parámetros eléctricos de cada celda solar, se obtuvieron las curvas de tensión-corriente IV en condición de oscuridad e iluminación AM 1.5 (100 mWcm^{-2}) a temperatura ambiente. La medición se realizó en ambas direcciones de escaneo, directa y reversa. La iluminación se estableció con un simulador solar Abet SunLite 2.0. La medición/polarización de cada celda, se llevó a cabo con un electrómetro Keithley 2400, configurando un intervalo de polarización de -0.10 V a 1.20 V y una velocidad de medición de 100 mVs^{-1} . La Figura 4.1 muestra las curvas IV correspondientes a las celdas con perovskita tipo MAPI, mientras que la Figura 4.2 las curvas IV pertenecientes a las celdas con perovskita doble catión, las cuales son resultado de un proceso de acondicionamiento que será detallado más adelante. Los parámetros eléctricos obtenidos de la caracterización se exhiben en la Tabla 4.1 para las muestras MAPI y Tabla 4.2 para las celdas doble catión. En las celdas MAPI, la designación

p-TiO₂ representa un sustrato con FTO cubierto por una capa compacta de TiO₂, mientras que m-TiO₂ hace referencia al mismo sustrato cubierto con una capa mesoporosa de TiO₂ (ver Figura 2.7). Las tres muestras con perovskita doble catión utilizadas en este trabajo fueron fabricadas utilizando la misma estructura de capas (ver Figura 2.6) y se identifican como celda-a, -b y -c.

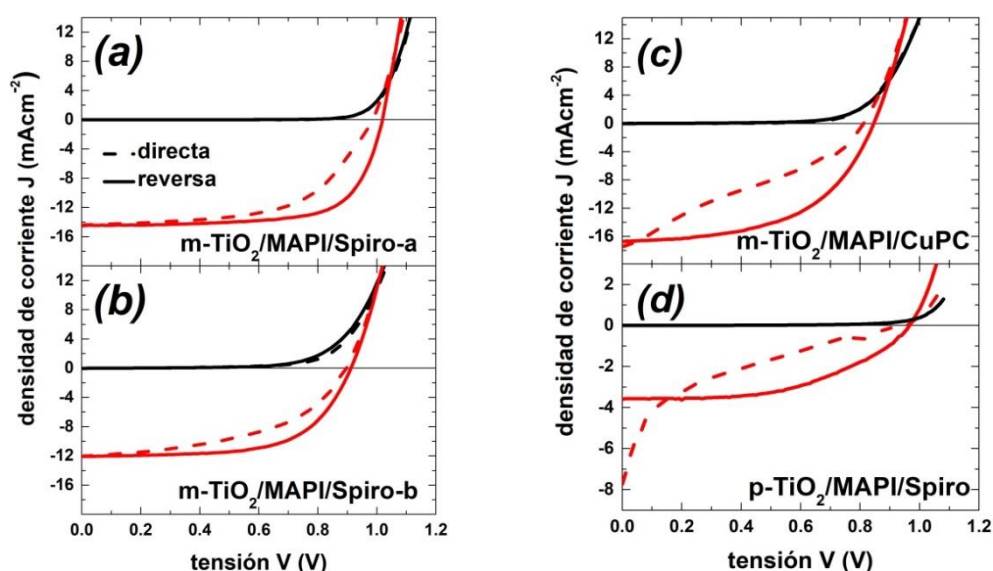


Figura 4.1: Curvas IV para las celdas solares MAPI m-TiO₂/MAPI/Spiro (a) y (b), m-TiO₂/MAPI/CuPc (c) y p-TiO₂/MAPI/Spiro (d).

Tabla 4.1: Mediciones en directa y reversa de la densidad de corriente de cortocircuito J_{SC} , tensión de circuito abierto V_{OC} , factor de forma FF y eficiencia η medidas en AM 1.5 a temperatura ambiente para las cuatro celdas con perovskita MAPI.

	Área (cm ²)	Dirección	J_{SC} (mAcm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF (%)	η (%)
m-TiO ₂ /MAPI/Spiro-a	0.33	Reversa	14.42	1.02	65.9	10.6
		Directa	14.42	0.99	55.8	7.3
m-TiO ₂ /MAPI/Spiro-b	0.27	Reversa	12.05	0.91	62.6	6.7
		Directa	12.03	0.89	48.9	5.3
m-TiO ₂ /MAPI/CuPC	0.27	Reversa	16.76	0.85	53.3	7.6
		Directa	17.48	0.81	28.6	4.1
p-TiO ₂ /MAPI/Spiro	0.19	Reversa	3.59	0.97	51.4	1.8
		Directa	7.81	0.96	11.3	0.9

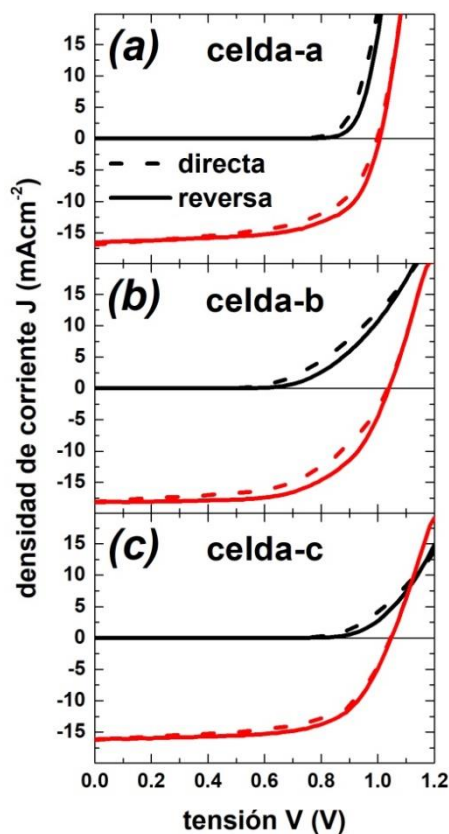


Figura 4.2: Curvas IV para las celdas PTAA/FACsPb(BrI)₃/PCBM-a (a), PTAA/FACsPb(BrI)₃/PCBM-b (b) y PTAA/FACsPb(BrI)₃/PCBM-c (c).

Tabla 4.2: Mediciones en directa y reversa de la densidad de corriente de cortocircuito J_{SC} , tensión de circuito abierto V_{OC} , factor de forma FF y eficiencia η medidas en AM 1.5 a temperatura ambiente para las tres celdas de doble catión. La designación a, b y c son solo para identificar cada uno de los dispositivos, todos fueron realizados con la misma estructura de capas.

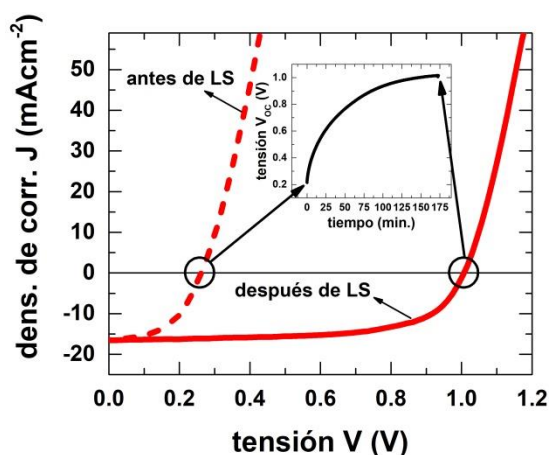
	Área (cm ²)	Dirección	J_{SC} (mAcm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF (%)	η (%)
PTAA/FACsPb(BrI) ₃ /PCBM-celda-a	0.09	Reversa	16.85	1.01	62.5	10.7
		Directa	16.85	1.01	56.8	9.7
PTAA/FACsPb(BrI) ₃ /PCBM-celda-b	0.09	Reversa	18.05	1.04	62.7	11.8
		Directa	18.05	1.04	56.2	10.6
PTAA/FACsPb(BrI) ₃ /PCBM-celda-c	0.09	Reversa	16.16	1.05	65.1	11.1
		Directa	16.16	1.05	61.0	10.3

4.2.1 Proceso de acondicionamiento de la celda solar por baño de luz

Las curvas IV pertenecientes a las celdas $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$ de la Figura 4.2, son el resultado del proceso de acondicionamiento por LS. Como se muestra en la curva con línea discontinua color rojo de la Figura 4.3, el estado inicial de las curvas IV de este tipo de celdas presenta un bajo valor de V_{OC} (0.23 V), lo que resulta en eficiencias bajas (2.2 % para este caso). Por este motivo, previo a la medición de las curvas IV y la determinación de los parámetros eléctricos, se acondicionaron las muestras por medio de LS. El proceso de LS consiste en exponer la celda solar en condición de vacío a una iluminación AM 1.5 durante un tiempo prolongado. Los resultados del acondicionamiento se hacen evidentes al observar la curva IV continua color rojo de la Figura 4.3 y la evolución de los parámetros eléctricos. Como consecuencia del LS, se produce un incremento de V_{OC} desde 0.23 V a 1.01 V luego de aproximadamente 175 minutos, donde V_{OC} alcanza un estado de saturación (ver curva color negro de la Figura 4.3). Por otro lado, se puede ver que J_{SC} permanece constante, lo que junto con el aumento de V_{OC} genera un importante incremento en la eficiencia del dispositivo desde 2.2 % a 9.7 % en el caso expuesto.

Comportamientos similares debido al proceso de LS en celdas de perovskita $\text{FA}_{0.7}\text{MA}_{0.25}\text{Cs}_{0.05}(\text{PbI})_3$ fueron reportados por Tsai *et al.* [84], donde el acondicionamiento de la celda resultó en un incremento de V_{OC} , de FF y de η . Los experimentos realizados por Tsai mostraron la existencia de una expansión en la red cristalina de la perovskita al exponer la muestra a una condición de iluminación estándar (100 mWcm^{-2}) durante aproximadamente 200 min. La expansión de la red cristalina, genera la reducción de las barreras de energía existentes próximas a las interfaces entre la perovskita y las capas de transporte de cargas, y de la recombinación no radiante. Este cambio estructural del material (incremento de la constante de red de la perovskita), se traduce en un incremento de V_{OC} y de FF sin cambiar el valor de J_{SC} (ver figura 2 de [84]), la acción conjunta de estos efectos genera finalmente una mejora en la eficiencia del dispositivo. Por otro lado, los cambios que se generan en la celda solar debido al acondicionamiento por LS, son completamente reversibles con el tiempo, este

resultado nuevamente fue reportado por Tsai *et al.* en su trabajo. Si bien la composición de la perovskita doble catión presentada en [84] es diferente a la analizada en este trabajo, la similitud en la evolución de los parámetros eléctricos debido al LS sugiere que la expansión en la red cristalina es una hipótesis aplicable para nuestras muestras. La recuperación del estado eléctrico inicial de la celda solar se logra colocando la muestra en condición de oscuridad y vacío. Debido a que el proceso de LS produce que las muestras de perovskita FACsPb(BrI)₃ alcancen su estado eléctrico óptimo (máximo valor de V_{OC} y de η), se implementó un protocolo de medición de $EL(t)$ particular para este tipo de celdas basado en el acondicionamiento de la muestra, el cual se explicará en detalle más adelante.



parámetros	antes de LS	después de LS
J_{SC}	16.56 mAcm ⁻²	
V_{OC}	0.23 V	1.01 V
FF	56.8 %	58.0 %
η	2.2 %	9.7 %

Figura 4.3: Efecto del proceso de acondicionamiento de LS sobre la curva IV de una celda solar doble catión y evolución temporal de V_{OC} . La tabla muestra una comparación entre el estado original y luego del acondicionamiento de los parámetros eléctricos.

4.3. Adquisición y procesamiento de imágenes de *EL*

La adquisición de las imágenes de *EL* se realizó utilizando una cámara infrarroja comercial CCD en modo video. La evolución de la señal de $EL(t)$ en las muestras tipo MAPI se midió durante un intervalo de 60 s, mientras que en las muestras FACsPb(BrI)₃ se midió durante 2400 s. Además, se implementó una tasa de adquisición de 1 fotografía por segundo y un tiempo de integración de 0.985 s,

inmediatamente luego de polarizar la celda solar con un electrómetro Keithley 2400 configurado como fuente de tensión. En simultáneo con la adquisición de las imágenes, se midió la corriente inyectada durante la polarización de la muestra. El porta muestras y la cámara se colocaron dentro de un gabinete negro, con el objetivo de evitar que luz ambiente altere la medición de $EL(t)$ y permitiendo también la adquisición de curvas IV en condición de oscuridad. En los dispositivos con perovskita tipo MAPI, para evitar que la polarización realizada durante la medición de $EL(t)$ modifique el estado de la celda en la siguiente adquisición, se colocó la muestra a oscuras sin polarización durante 4 minutos entre mediciones, con el fin de que cada adquisición inicie en las mismas condiciones. Por otro lado, las mediciones en función de la temperatura se realizaron en celdas MAPI cubiertas con un vidrio de 1 mm de espesor que permitió establecer un contacto físico entre la muestra y una placa de aluminio regulada térmicamente con un elemento Peltier. El contacto se implementó a través de pasta conductora térmica. La temperatura de la muestra se estimó como el valor medio entre la temperatura de la placa metálica, medida con una termocupla ubicada a 1 mm debajo de la superficie, y la temperatura del vidrio superior obtenida a partir de un termómetro infrarrojo. El error en cada punto de temperatura fue estimado con la desviación promedio respecto al valor medio calculado.

En el caso de las celdas de $FACsPb(BrI)_3$, es necesario el acondicionamiento de las celdas con perovskita $FACsPb(BrI)_3$ a través de LS para alcanzar las condiciones eléctricas óptimas de estos dispositivos. Por ese motivo, la adquisición de $EL(t)$ en este tipo de muestras se llevó a cabo utilizando un protocolo de medición específico basado en el acondicionamiento y posterior recuperación del estado eléctrico inicial de las celdas, el cual será detallado previo a la presentación de los resultados de $EL(t)$ correspondientes a estos dispositivos.

4.3.1 Resultados de $EL(t)$ en celdas solares con perovskita tipo MAPI

La Figura 4.4 muestra una secuencia de imágenes de $EL(t)$ para una celda solar MAPI con Spiro-MeOTAD como HTL, polarizada en forma directa a 1.10 V. Las emisiones de EL inician en los bordes de la celda y con el tiempo se propagan

hasta cubrir el área completa. Se observa que la medición alcanza un brillo máximo aproximadamente a los 4 s (EL_{MAX}) y lentamente decae alcanzando el estado estacionario a los 20 s.

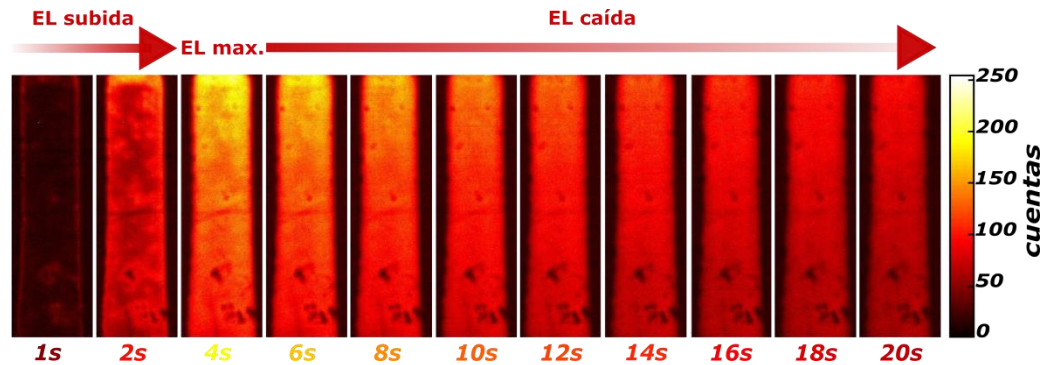


Figura 4.4: Secuencia de tiempo donde se observa el intervalo de subida, el máximo y el intervalo de bajada de la $EL(t)$ en la muestra $m\text{-TiO}_2/\text{MAPI}/\text{Spiro-a}$ polarizada a 1.10 V. El valor máximo de la $EL(t)$ se observa a los 4 s de haber polarizado la celda.

La curva de $EL(t)$ se obtuvo por medio del cálculo del valor medio de los píxeles correspondientes solo al área de la celda solar como se expresa en la ec. 4.1.

$$EL(t) = \frac{\sum_{i=1}^N p_i(t)}{N} \quad (4.1)$$

donde $p_i(t)$ es el valor de cada píxel perteneciente al área para tiempo t y N es el número total de píxeles que corresponden al área de la celda solar. La Figura 4.5 muestra la curva de $EL(t)$ obtenida (eje-y izquierdo) junto con la corriente inyectada (eje-y derecho). La señal de $EL(t)$ aumenta hasta alcanzar EL_{MAX} , iniciando en un valor de aproximadamente un 25 % de EL_{MAX} . Luego de alcanzar el valor máximo, $EL(t)$ cae hasta el valor estacionario en aproximadamente 60 s. Por otro lado, la corriente inyectada inicia con un valor cercano al 80 % del valor de estado estacionario, el cual se alcanza en aproximadamente 53 s, mientras la señal de $EL(t)$ continua decreciendo. La escala de tiempo en el orden del minuto requerida para alcanzar la corriente estacionaria, es compatible con los modelos de polarización superficial que tienen en cuenta las tasas de liberación y migración de iones desde/hacia las interfaces [85]. Aunque en menor grado, los cambios estructurales en la red cristalina del MAPI generados por los campos inducidos influyen en la dinámica de las mediciones [86]. Debido a que la amplitud de la variación de la corriente es claramente menor que la amplitud del

transitorio de EL , se considera que el incremento y la reducción de $EL(t)$ observados, están relacionados con un fuerte cambio en el balance entre las tasas de recombinación radiante y no radiante en función del tiempo.

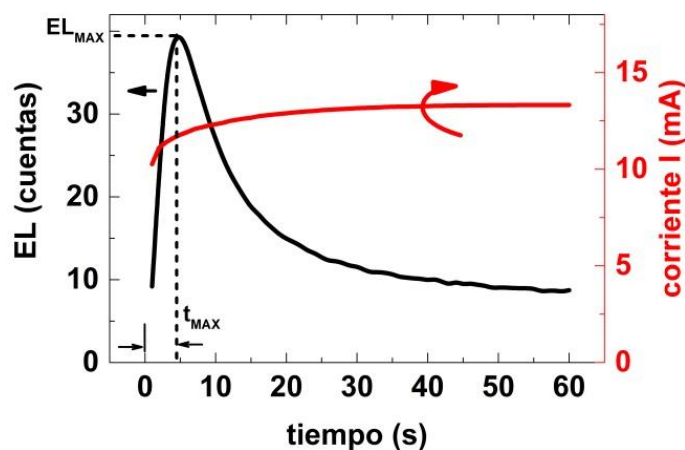


Figura 4.5: Curva típica de intensidad de $EL(t)$ (eje-y izquierdo) obtenida a partir de la integración de las imágenes de EL de la muestra $m\text{-TiO}_2/\text{MAPI}/\text{Spiro-a}$, y corriente inyectada (eje-y derecho) para una tensión de polarización de 1.10 V.

En trabajos previos se observaron transitorios de EL similares a los mostrados en la Figura 4.5 en diodos emisores de luz LED (por las siglas en inglés de *light emitting diode*), contruidos con una capa de materiales idéntica a la utilizada en las muestras MAPI de este trabajo (ver Figura 2.7), y fueron interpretados a través de un efecto visible de degradación debido a la inyección de corriente [82]. Sin embargo, en nuestro caso no se observaron efectos de degradación apreciables luego de cada medición de $EL(t)$, ya que fueron reproducibles y reversibles como se mostrará más adelante. Por otro lado, en las mediciones realizadas en este trabajo, los cambios en función del tiempo parecen estar relacionados con el cambio en la tasa de recombinación radiante. Bajo esta hipótesis, el comportamiento de la señal de $EL(t)$ debe estar regida por dos mecanismos fundamentales: un cambio en el balance entre las tasas de recombinación radiante y no radiante durante los primeros instantes de polarización, y la generación de nuevos defectos que actúan como centros de recombinación no radiante. La generación de defectos debido a la polarización fue observada en *films* de MAPI con geometría de contactos coplanares, donde la evanescencia de la fotoluminiscencia corresponde a la aparición de centros de recombinación no radiante, condicionada por el movimiento de iones [87]. Asumimos que el proceso

de generación de defectos está presente durante todo el experimento. Contrariamente, desde nuestro punto de vista, el factor que genera el comportamiento no monótono en la señal de $EL(t)$ es el cambio en el diagrama de bandas generado por el desplazamiento de los iones. Recientemente, se registraron transitorios de EL en LEDs de MAPI, los cuales mostraron comportamientos monótonos y no monótonos dependiendo del espesor del HTL de SnO_2 , resaltando la fuerte influencia de las propiedades de la interfaz sobre la dinámica observada [88]. Además, se cree que existen más procesos que contribuyen al decaimiento observado en la intensidad de $EL(t)$ como cambios estructurales en la capa de MAPI debido a la polarización [86], los cuales incluyen distorsiones en la red cristalina y cambios en las propiedades electrónicas en las interfaces. Por estos motivos, es necesario continuar con la investigación a través de experimentos y modelado, con el objetivo de obtener una mejor visión de los mecanismos dominantes.

La Figura 4.6 presenta una secuencia esquemática que expone el efecto de los fenómenos físicos nombrados en el párrafo anterior en cuatro puntos característicos (inicio de la medición (I), crecimiento de la señal (II), nivel máximo (III) y decaimiento/estado estacionario de la señal (IV)) de la dinámica de $EL(t)$ (ver Figura 4.6a). La representación de cada esquema se muestra solo para electrones (representados por círculos llenos color rojo), con el fin de facilitar la comprensión de cada figura, un razonamiento análogo se puede realizar para huecos. El primer esquema (Figura 4.6b) muestra el diagrama de bandas de energía y la ubicación de los iones en el *bulk* en equilibrio termodinámico. Debido a la acumulación de iones en las cercanías de las interfaces (negativos hacia el ETL y positivos hacia el HTL), se genera una curvatura en las bandas de energía en función de la carga acumulada. El punto de inicio de la medición está representado en la Figura 4.6c, dentro del modelo típico de “*wiggly band*” [89] para una celda solar MAPI, es la parte central de la capa de perovskita la que primero absorbe la caída de potencial aplicado. Como consecuencia, la curvatura existente de las bandas en las interfaces no cambia, estableciendo barreras de potencial para los portadores inyectados. Las barreras de potencial limitan el

ingreso de portadores libres hacia el *bulk*, lo cual resulta en una elevada tasa de recombinación no radiante en las interfaces de la celda, dejando cierto nivel inicial de recombinación radiante en la perovskita. En la Figura 4.6d correspondiente al intervalo de crecimiento de la señal, se puede ver que para contrarrestar el potencial aplicado, los iones se desplazan lentamente generando una reducción de las barreras de potencial establecidas inicialmente en las interfaces. Este efecto genera un aumento en la cantidad de portadores inyectados que pueden alcanzar el interior de la capa de MAPI. Dependiendo de la concentración de centros activos de recombinación en la perovskita, el cambio en las regiones de alto nivel de recombinación es capaz de producir un incremento en los niveles de recombinación radiante, lo cual se ve representado en nuestros experimentos a través del aumento de la $EL(t)$. La Figura 4.6e muestra el efecto de la generación de defectos con el tiempo mencionada en el párrafo anterior. El incremento en el número de defectos, que actúan como nuevos centros de recombinación no radiante, reduce la cantidad de portadores disponibles para la recombinación radiante en el *bulk*. Si el proceso de formación de defectos es lo suficientemente lento, entonces aparecerá un máximo de EL como se observa en nuestras mediciones. La interacción de los procesos descritos depende fuertemente de la concentración de defectos en las interfaces. Finalmente, en función del reacondicionamiento de los iones y de la generación de nuevos centros de recombinación no radiante, la intensidad de EL decrece hasta alcanzar un valor estacionario, situación que se exhibe en el último esquema mostrado en la Figura 4.6f.

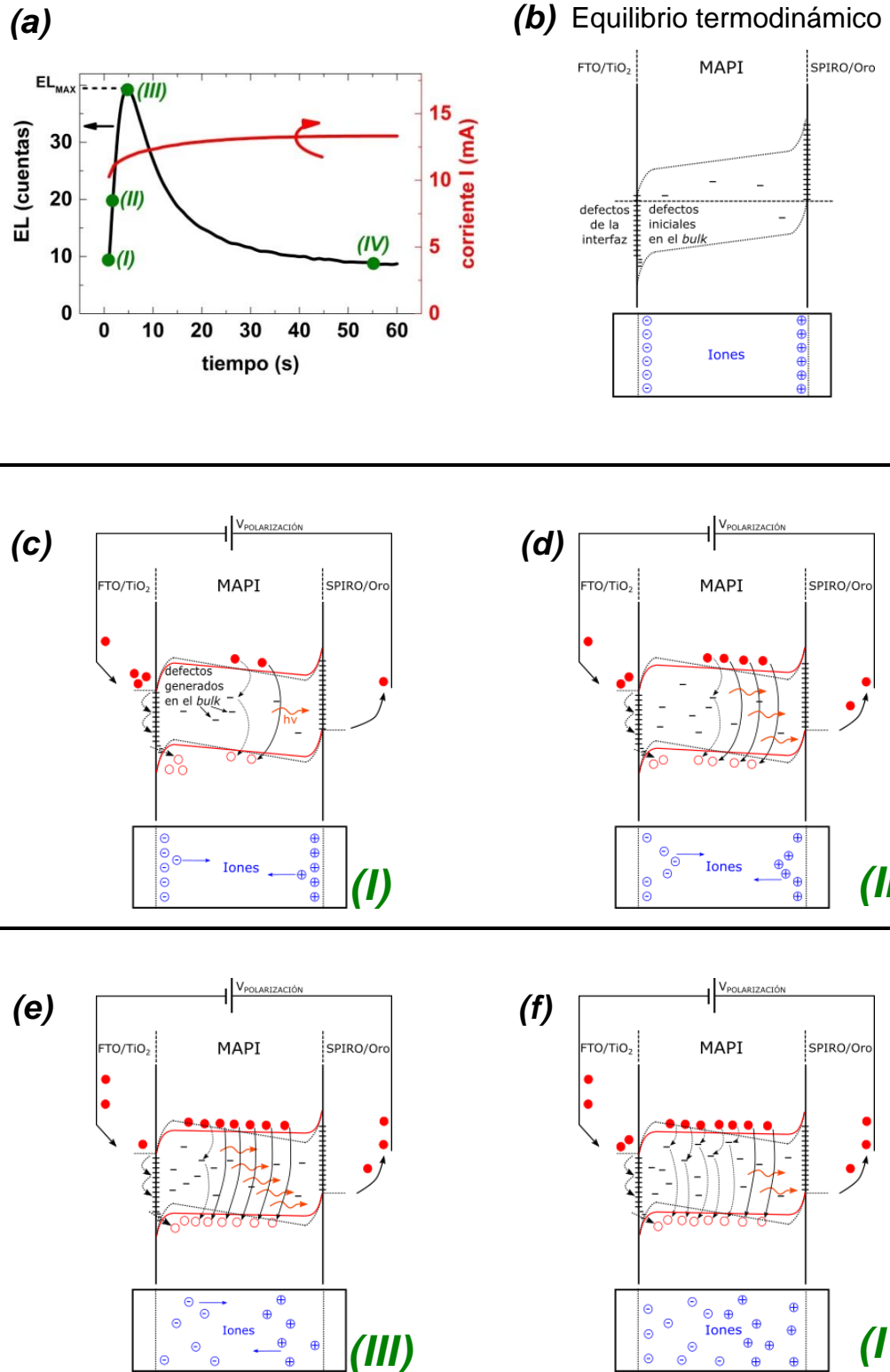


Figura 4.6: Comportamiento típico de la $EL(t)$ y secuencia esquemática del comportamiento de los iones dentro de la capa de perovskita, del movimiento de las bandas de energía y de la generación de nuevos centros de recombinación no radiante debido al potencial aplicado.

La Figura 4.7 muestra las señales de $EL(t)$ medidas a diferentes tensiones de polarización en dos tipos de muestras, Spiro-a y Spiro-b, preparadas con la

estructura de capas $m\text{-TiO}_2/\text{MAPI}/\text{Spiro-OMeTAD}$. Las líneas continuas de la figura corresponden a las mediciones con tensión de polarización creciente, iniciando en 1.10 V hasta 1.30 V. Las líneas punteadas corresponden a tensiones de excitación en dirección decreciente (utilizando los mismos valores límites que en la dirección creciente). Entre cada medición, se dejó la celda sin polarizar y a oscuras durante 4 min con el objetivo de que alcance el equilibrio antes de la siguiente adquisición. Las Figura 4.7a y b muestran que cuanto mayor es la tensión de excitación, mayor es el valor de EL_{MAX} y del estado estacionario, como consecuencia de una mayor inyección de corriente. Debido a que los transitorios medidos en la dirección ascendente (líneas continuas) se encuentran próximos a los medidos en dirección descendente (líneas punteadas), comprobamos que no existe una degradación significativa luego del proceso de caracterización.

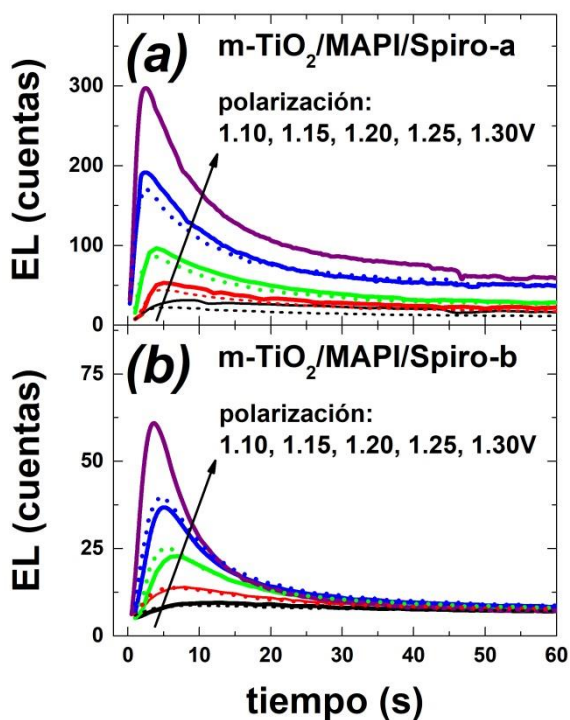


Figura 4.7: Transitorios de EL en función de la tensión de polarización aplicada para dos celdas solares (Spiro-a y Spiro-b) con una estructura de capas de $m\text{-TiO}_2/\text{MAPI}/\text{Spiro}$.

Las tensiones aplicadas no solo definen el valor total de la $EL(t)$, sino también la duración de los transitorios. La Figura 4.8 muestra tres tiempos característicos en función de la tensión para las celdas correspondientes a la Figura 4.7. Los tiempos $t_{SUBIDA-50\%}$ y $t_{CAÍDA-50\%}$ corresponden al tiempo que le toma a la señal de $EL(t)$ en superar y caer por debajo del 50% del valor máximo EL_{MAX} respectivamente.

Además, t_{MAX} es el tiempo correspondiente al pico EL_{MAX} . Ya que los tres tiempos característicos tienden a decrecer con el incremento de la tensión, concluimos que la excitación acelera los procesos fundamentales que fueron mencionados anteriormente.

El comportamiento observado en la $EL(t)$ también fue medido en celdas con diferentes capas de transporte de huecos y electrones. En la Figura 4.9 se observan los transitorios de EL para muestras con dos tipos de contactos diferentes: la celda (a) se preparó con CuPC como HTL y la celda (b) con una capa de TiO_2 plano (o compacto) como ETL. La tendencia en la $EL(t)$ que se observó anteriormente, se mantiene en estas celdas: la EL alcanza un valor máximo en aproximadamente 10 s para luego decaer a un valor estacionario de intensidad en 30-60 s. La muestra que contiene CuPC como HTL presentó la $EL(t)$ más lenta y de menor intensidad.

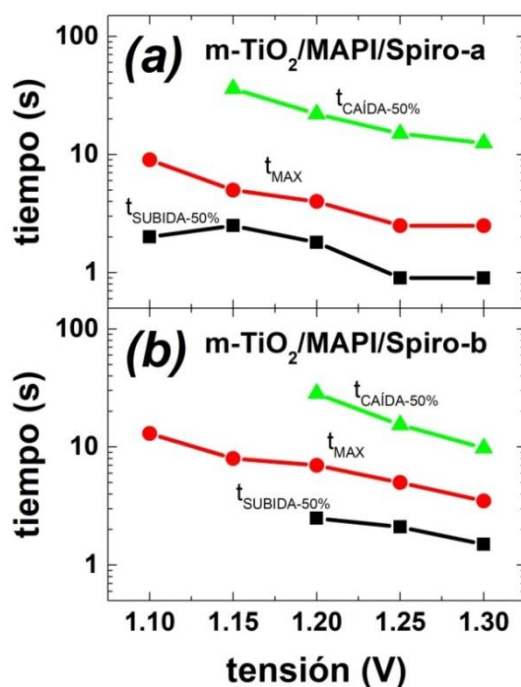


Figura 4.8: Tres tiempos característicos del transitorio de EL correspondientes a las muestras Spiro-a y Spiro-b.

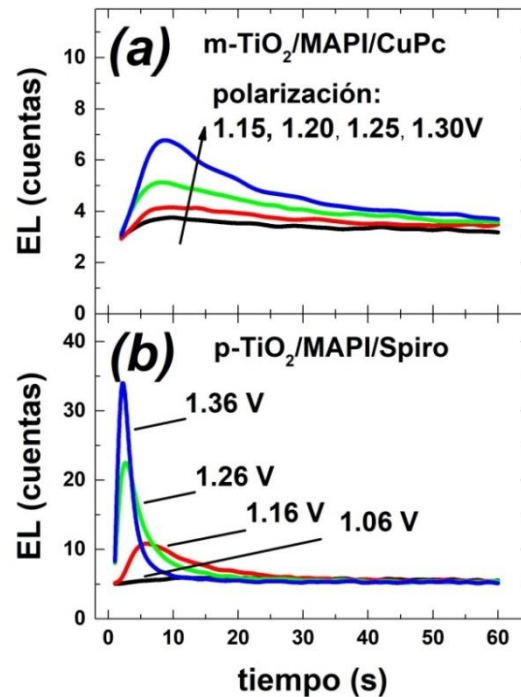


Figura 4.9: Transitorios de EL utilizando diferentes tensiones de polarización para las muestras *m-TiO₂/MAPI/CuPc* (a) y *p-TiO₂/MAPI/Spiro* (b).

Una comparación en términos de t_{MAX} para las cuatro celdas MAPI medidas se muestra en la Figura 4.10. Se puede ver que para una tensión de polarización dada, la celda con CuPc muestra la respuesta temporal más lenta. También se ve que la muestra con HTL de *p-TiO₂* presenta tiempos intermedios utilizando tensiones comparables. Este resultado sugiere que el comportamiento de la $EL(t)$ es mayormente dependiente de la HTL que de la ETL, a pesar de la gran diferencia que existe entre el área efectiva de la interfaz de la muestra mesoporosa en comparación con la que utiliza *TiO₂* compacto.

La Figura 4.11a muestra la correlación entre los valores de EL_{MAX} y t_{MAX} para las cuatro celdas de perovskita MAPI medidas. Se observa que los valores más altos de EL_{MAX} corresponden a los t_{MAX} menores. Una mejor comparación cuantitativa entre las diferentes muestras se expone en la Figura 4.11b, donde se representa la eficiencia cuántica Q_e definida como el cociente entre la señal de $EL(t)$ y la densidad de corriente $J(t)$:

$$Q_e(t) = EL(t) / J(t) \quad (4.2)$$

en unidades de cuentas/mA. En la Figura 4.11b, el valor de $Q_e(t_{MAX})$ se obtiene a partir de EL_{MAX} y de la densidad de corriente J a t_{MAX} . De este análisis, como era de esperarse, se aprecia que las celdas con mayor Q_e corresponden a las de mayor tensión de circuito abierto V_{OC} en la Tabla 4.1. Altos niveles de recombinación radiante, se relacionan a bajos niveles de recombinación por defectos (recombinación no radiante) para un número dado de portadores de carga inyectados, resultando en mayores niveles de EL y de V_{OC} . El mismo comportamiento se encontró para los valores estacionarios de Q_e a cada tensión de polarización (ver en Figura 4.12). Es posible realizar una correlación adicional entre la respuesta transitoria y el rendimiento de la celda solar a partir de los resultados de t_{MAX} de la Figura 4.10. Se puede ver que las celdas con mayor V_{OC} presentan menores t_{MAX} , esto es, respuestas transitorias de EL más rápidas. El resultado anterior sugiere dos aspectos, por un lado la dinámica de la EL está relacionada con la cantidad de recombinación no radiante en condiciones de estado estacionario. Por otro lado, el valor t_{MAX} es una medida del tiempo requerido para superar la recombinación no radiante de la interfaz, la cual depende de la concentración de defectos presentes en ella.

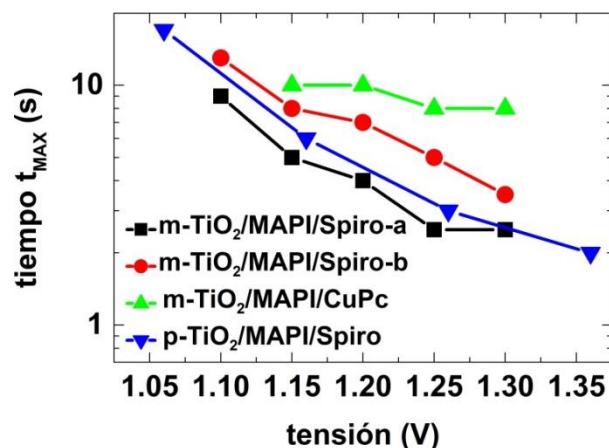


Figura 4.10: Comparación entre los t_{MAX} en función de la tensión aplicada para las celdas solares con Spiro-OMeTAD (a y b), TiO₂ compacto (p-TiO₂) y CuPc.

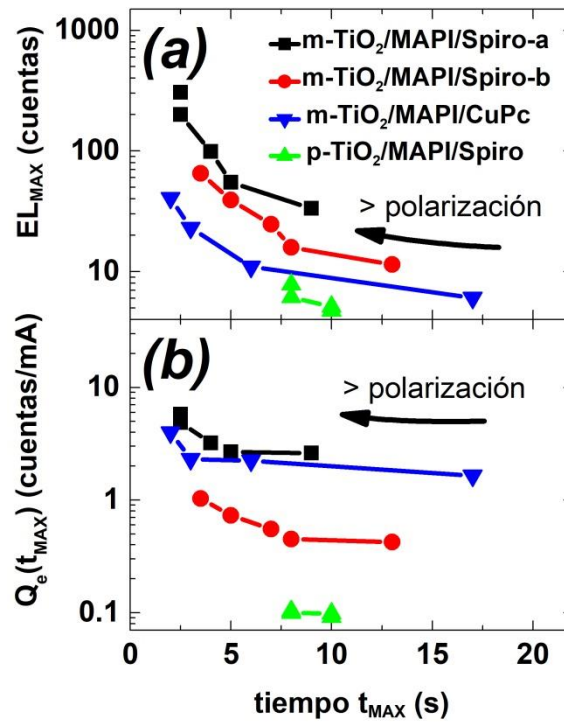


Figura 4.11: Comparación de EL_{MAX} (a) y $Q_e(t_{MAX})$ (b) en función de t_{MAX} para las cuatro celdas solares MAPI.

Es posible realizar una correlación entre la EL y la respuesta de la celda en condición de iluminación al relacionar la eficiencia cuántica en estado estacionario $Q_e(\infty)$ obtenida con los valores de $EL(t)$ y $J(t)$ al final de la medición, y los valores de V_{OC} estacionarios. De acuerdo al principio de reciprocidad electrónico para una celda solar no ideal, la eficiencia cuántica de estado estacionario y la tensión de circuito abierto están linealmente relacionadas por [59]:

$$V_{OC} = V_{OC,rad} + n_{rad} V_t \ln(Q_e) \quad (4.3)$$

donde V_t es la tensión térmica, n_{rad} es el factor de idealidad radiante y $V_{OC,rad} = 1.33$ V es la tensión de circuito abierto en el límite radiante para MAPI [90]. Esta ecuación asume que la recombinación radiante total es la misma en condición de oscuridad e iluminación, lo que resulta en que la misma radiación es emitida por el dispositivo a la tensión de polarización dada, independientemente si esta es a oscuras o iluminada en circuito abierto.

Aplicando este concepto a los dispositivos MAPI estudiados en este trabajo, la Figura 4.12 muestra que el logaritmo de $Q_e(\infty)$ se correlaciona satisfactoriamente

con la tensión de circuito abierto V_{OC} . La línea recta en la Figura 4.12, corresponde a un ajuste lineal de los valores de $Q_e(\infty)$ obtenidos de las celdas con m-TiO₂ a una tensión $V=1.15$ V (símbolos sin relleno y línea punteada) y $V=1.25$ V (símbolos con relleno y línea continua), obteniendo $n_{rad}=2.7$ y $n_{rad}=2.1$ respectivamente según la ec. 4.3. La celda solar con p-TiO₂ no fue incluida en el primer ajuste lineal debido a que se asume que n_{rad} puede variar significativamente al utilizar capas de MAPI que son crecidas sobre diferentes sustratos. Esta observación responde a trabajos previos en los que se ha mostrado que tanto la cristalinidad como las propiedades optoelectrónicas del MAPI pueden cambiar dependiendo de las características del sustrato utilizado [91].

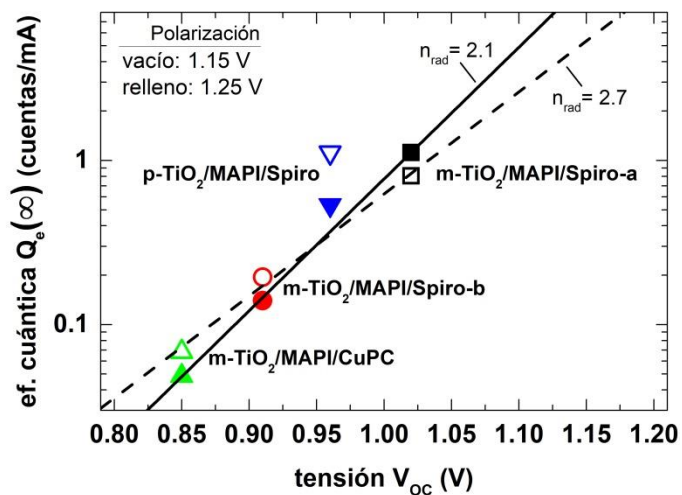


Figura 4.12: Eficiencia cuántica de electroluminiscencia en estado estacionario $Q_e(\infty)$ en función de la tensión de circuito abierto de diferentes celdas. Los símbolos sin/con relleno corresponden a la tensión aplicada de 1.15 V/ 1.25 V respectivamente. Los ajustes lineales utilizando la ec.4.2 se muestran con las rectas.

Una validación similar de la teoría de reciprocidad electrónica en celdas solares de MAPI fue reportada previamente en condiciones de estado estacionario, al correlacionar la eficiencia cuántica espectral y la EL [90]. La aparición de factores de idealidad radiante mayores a la unidad, refleja la incidencia de las no idealidades como un alto efecto de la recombinación no radiante o la aparición de transitorios radiantes entre las bandas de energía y estados de defectos cercanos (*band tails*) [59]. Se han reportado en celdas solares de silicio amorfo valores de $n_{rad}>2$ y que también varían con la tensión de polarización aplicada [92].

4.3.2 Resultados de $EL(t)$ en función de la temperatura en una celda solar de perovskita tipo MAPI

Dado que la escala de tiempo de los perfiles de $EL(t)$ medidos es compatible con la difusión de iones y con la dinámica de la liberación/captura interfacial de cargas, se espera que los transitorios de EL muestren una importante sensibilidad térmica. La Figura 4.13a muestra las señales de $EL(t)$ obtenidas, medidas con una tensión de polarización de 1.30 V en un intervalo de temperatura T de 17 °C a 55 °C para una celda con la estructura $mTiO_2/MAPI/Spiro-OMeTAD$. Las temperaturas son representadas por el color de cada curva, yendo de la menor temperatura (azul) a la mayor temperatura (rojo). Se resaltan los valores máximos de $EL(t)$, mostrando que inicialmente éstos aumentan con T y luego decrecen al superar los 33 °C. Ya que la corriente presenta un crecimiento monótono con T (ver Figura 4.13b), es la relación entre la recombinación radiante y la recombinación total la cantidad que cambia con T .

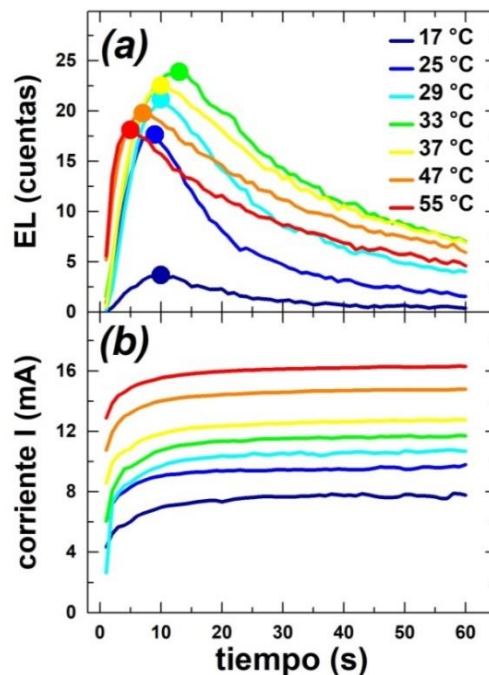


Figura 4.13: Transitorios de EL con una tensión de polarización de 1.30 V medidos a siete diferentes temperaturas (valores indicados en la leyenda) para una celda solar de $mTiO_2/MAPI/Spiro$ (a). Transitorios de corriente a 1.30 V de la celda de $mTiO_2/MAPI/Spiro$ a siete temperaturas (b).

La dependencia de la $EL(t)$ con la temperatura puede ser analizada en términos de las eficiencias cuánticas $Q_e(t_{MAX})$ y $Q_e(\infty)$ mostradas en la Figura 4.14a, que

poseen valores máximos a 29 °C y 33 °C respectivamente. La Figura 4.14b presenta los valores de t_{MAX} en función de T , donde se puede ver que t_{MAX} posee un máximo a los 33 °C. Aunque para comprender completamente el comportamiento observado sea necesaria la realización de más experimentos, es posible que los valores máximos obtenidos entre 29-33 °C pudieran estar relacionados con un cambio de fase en la capa de MAPI. Investigaciones recientes han hallado un cambio en la estructura cristalina del MAPI de tetragonal a cúbica en aproximadamente 37 °C [93] (otros autores reportan el mismo cambio de fase a 42 °C y a 57 °C [94],[95]). Alrededor del valor máximo encontrado en la figura, t_{MAX} decrece con la temperatura, posiblemente debido a una dinámica de iones más rápida y a una liberación/captura interfacial de cargas más rápida también a mayores temperaturas. El cambio de fase del MAPI podría introducir un retardo en los mecanismos involucrados, originando el pico en t_{MAX} .

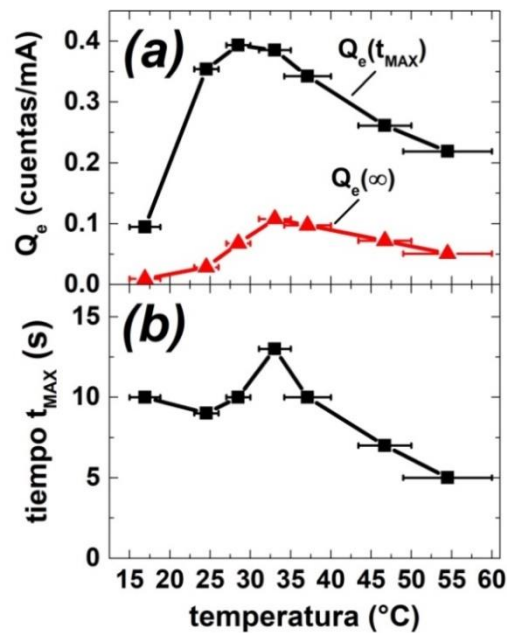


Figura 4.14: Dependencia de la temperatura de las eficiencias cuánticas $Q_e(t_{MAX})$ y $Q_e(\infty)$ en estado estacionario (a). Tiempo para alcanzar el máximo de $EL(t)$ t_{MAX} en función de la temperatura (b).

A partir de la relación exponencial entre la tensión y la corriente a oscuras de una celda solar con pérdidas resistivas despreciables, es posible evaluar la relación entre los valores de corriente estacionaria I con la temperatura T a una tensión de polarización V constante y con un factor de idealidad n_{id} . Al expresar a la corriente de saturación I_0 de la forma:

$$I_0 = I_{00}(T) \exp\left(\frac{-E_g(T)}{K_B T}\right), \quad (4.4)$$

donde I_{00} incluye los términos restantes que dependen de los coeficientes y longitudes de difusión (ver ec. 2.40), despreciando las dependencias de I_{00} y E_g con la temperatura frente al término $\exp(-E_g/K_B T)$ (ver sección 7.4 de [16]), se obtiene una relación lineal entre $\ln(I)$ con la inversa de T dada por:

$$\ln(I) = \ln(I_{00}) - \left(\frac{n_{id} E_g - qV}{n_{id} K_B}\right) \frac{1}{T}. \quad (4.5)$$

Esta ecuación puede corregirse considerando los efectos de la resistencia serie R_S reemplazando la tensión V por la tensión en la juntura $V_J = V - IR_S$. La Figura 4.15 muestra la relación entre el logaritmo de la corriente I estacionaria medida (correspondiente a $t = 60$ s) con la inversa de T correspondiente a la medición de $EL(t)$ de la Figura 4.13. El ajuste lineal de la ec. 4.5 realizado con los puntos de corriente estacionaria, presenta un cambio de pendiente en un valor de $T = 33$ °C ($T^{-1} = 0.03$ °C⁻¹). Esta temperatura coincide con la temperatura del pico de la electroluminiscencia, lo que podría deberse a que también la corriente total se halla dominada por el cambio de fase citado. Este hecho es esperable, ya que las propiedades electrónicas de material cambian con la configuración cristalina del semiconductor.

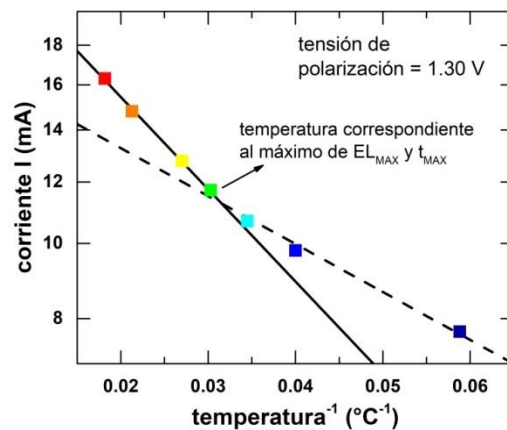


Figura 4.15: Valores de corriente inyectada en estado estacionario ($t=60$ s) en función de la inversa de la temperatura (círculos con relleno). El ajuste lineal de la ec. 4.5 está representado por las rectas.

4.3.3 Resultados de $EL(t)$ en celdas solares con perovskita tipo doble catión

El bajo valor de V_{OC} que presentan las celdas solares FACsPb(BrI)₃ en su estado inicial (ver Figura 4.3), se corresponde con una emisión de fotones de una intensidad demasiado débil para la cámara CCD utilizada en este trabajo. El gran cambio de las características eléctricas de las celdas doble catión mostrada en la Figura 4.3 debido al acondicionamiento por LS, justificó la implementación de un protocolo de medición de $EL(t)$. El protocolo se diseñó en función de dos comportamientos característicos: el primero considera la saturación en el valor de V_{OC} (debido al proceso de LS) como el principal indicador de que la muestra alcanzó el estado eléctrico óptimo (máximo valor de η), el segundo es la recuperación del estado eléctrico original luego de colocar la celda en condición de oscuridad y vacío. La Figura 4.16 muestra, a través de un diagrama de flujo, el protocolo de medición diseñado. El acondicionamiento por LS se realizó iluminando la celda en condiciones de iluminación estándar AM 1.5 utilizando el mismo simulador solar que para la adquisición de las curvas IV de la sección 4.2. Al mismo tiempo, se midió la evolución de la tensión V_{OC} . El proceso de LS se mantuvo activo hasta que V_{OC} alcanzó su valor de saturación (valores de V_{OC} presentados en la Tabla 4.2). Para evitar el incremento en la temperatura de la celda debido a la exposición lumínica, se utilizó un sistema de ventilación forzada hasta finalizar el proceso de LS. Completado el acondicionamiento de la celda solar, se midió la curva IV para verificar las características eléctricas antes de la medición de $EL(t)$. La medición de $EL(t)$, como se describió en el inicio de la sección 4.3, se realizó durante 2400 s. Finalmente, se colocó la celda solar en vacío y a oscuras hasta verificar nuevamente el estado eléctrico original.

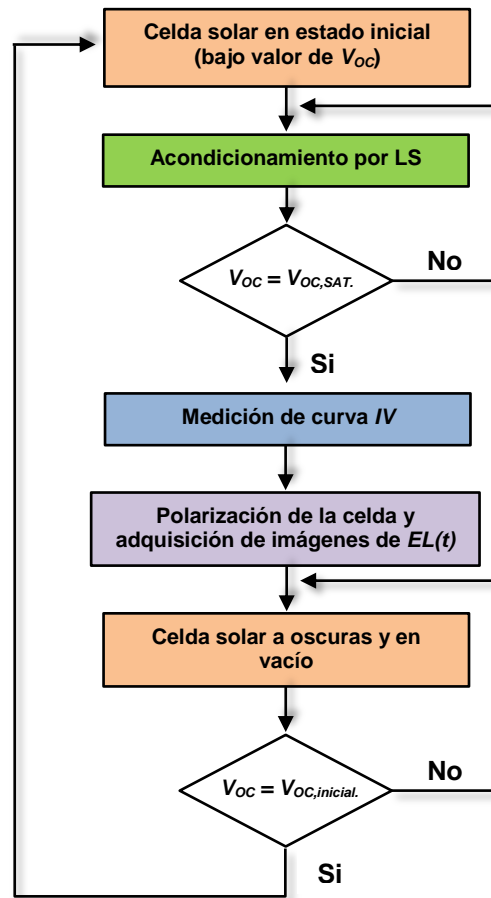


Figura 4.16: Diagrama de flujo representativo del protocolo utilizado para la medición de $EL(t)$ de las celdas solares con perovskita doble catión.

La Figura 4.17 muestra una secuencia de imágenes de $EL(t)$ para una celda solar de perovskita $FACsPb(BrI)_3$ medida utilizando una tensión de polarización de 1.20 V. A diferencia de lo observado en la secuencia de la Figura 4.4 para una muestra MAPI, la dinámica de la EL no muestra la existencia de un máximo, como tampoco de un intervalo de decrecimiento. Este hecho se ve con mayor claridad en la Figura 4.18, donde se exhibe el perfil de $EL(t)$ (eje y-izquierdo) obtenido, al igual que para las muestras MAPI, a través del cálculo del valor medio de los píxeles correspondientes al área de la celda solar. Se puede ver que la señal de $EL(t)$ posee un comportamiento monótonamente creciente y que durante los primeros 600 s se producen los cambios de mayor velocidad, alcanzando la señal un 60% del valor máximo. La curva color rojo exhibe la evolución de la corriente inyectada durante la medición (eje y-derecho). En este caso, la corriente responde a través de una dinámica monótonamente decreciente, alcanzando su estado estacionario en aproximadamente 600 s.

Del mismo modo que se justificó el incremento de la EL en las muestras MAPI, el comportamiento monótonamente creciente exhibido por las celdas $FACsPb(BrI)_3$ podría justificarse a través del modelo de *wiggly-band* representado en los esquemas de la Figura 4.6. Debido a la ubicación inicial de las cargas iónicas en las cercanías de las interfaces entre la perovskita y las capas de transporte, la curvatura generada en las bandas de energía (barreras de potencial) limita el ingreso de electrones y huecos al *bulk* para recombinar radiativamente, generando que los mismos recombinen de forma no radiante en los defectos existentes en las interfaces. El campo eléctrico resultante al aplicar el potencial de polarización, permite la difusión iónica hacia el interior de la perovskita, reduciendo la altura de las barreras de potencial por medio del decremento de la concentración de carga inicial en las zonas cercanas a las interfaces. La reducción de las barreras de potencial, habilita el ingreso de un mayor número de portadores al *bulk* para que recombinen radiativamente incrementando la intensidad de EL . Debido a que los perfiles de $EL(t)$ medidos para muestras $FACsPb(BrI)_3$ no evidenciaron un intervalo de decaimiento durante la medición, se estima que la generación de nuevos defectos en el *bulk* (aparición de nuevos centros de recombinación no radiante), no tiene un efecto apreciable en este tipo de perovskita. Un análisis complementario a través de simulación se presenta en el capítulo siguiente con el objetivo de comprender con mayor exactitud, cómo la presencia de iones en la perovskita afecta la dinámica de la EL medida.

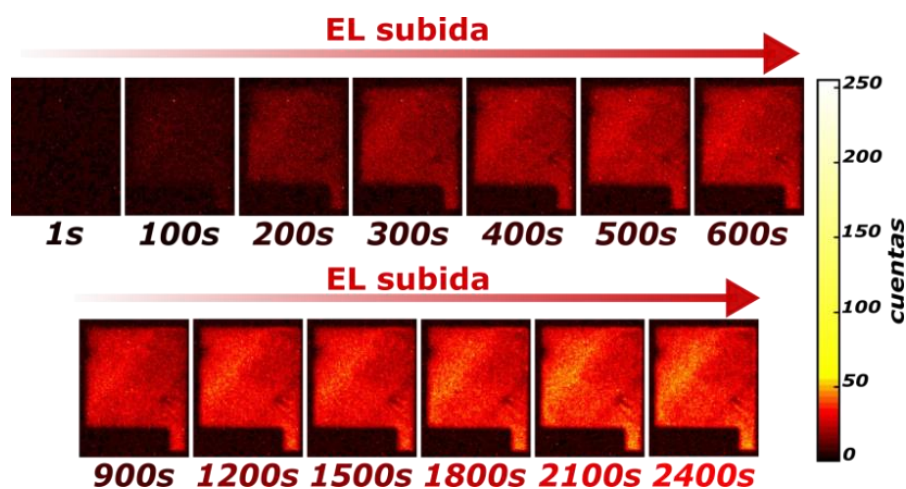


Figura 4.17: Secuencia de tiempo donde se observa el comportamiento monótonamente creciente de la $EL(t)$ en una muestra de $PTAA/FACsPb(BrI)_3/PCBM$ polarizada a 1.20 V.

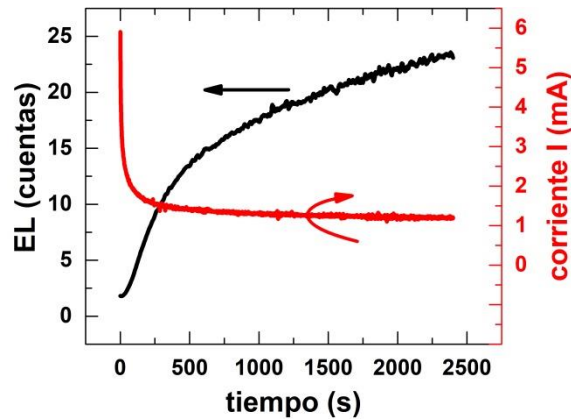


Figura 4.18: Curva típica de intensidad de EL en función del tiempo (eje-y izquierdo) obtenida a partir de la integración de las imágenes de EL de la muestra $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$, y corriente inyectada (eje-y derecho) para una tensión de polarización de 1.20 V.

El comportamiento típico de la EL en celdas doble catión exhibido en la Figura 4.18, evidencia la gran duración de tiempo utilizada para las mediciones de las celdas $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$ (2400 s) en comparación a la requerida en las muestras MAPI (60 s). A partir de la secuencia esquemática de la Figura 4.6 se mostró cómo el desplazamiento iónico desde las zonas cercanas a las interfaces hacia el interior de la perovskita influía, a través de la curvatura de las bandas de energía (barreras de potencial), en el ingreso de electrones y huecos al *bulk* de la celda solar para recombinar radiativamente. Richardson *et al.* en [97] explican en mayor detalle este proceso, en el que las cargas iónicas se acumulan en zonas muy angostas cerca de las interfaces entre el *bulk* y las capas de transporte denominadas capas de Debye. El ancho característico de estas zonas de acumulación de carga iónica se define por medio de la longitud de Debye L_d :

$$L_d = \sqrt{\frac{V_t \epsilon_P}{qN_0}}, \quad (4.6)$$

donde V_t es la tensión térmica, ϵ_P es la constante dieléctrica de la capa de perovskita, q es la carga fundamental y N_0 la concentración de vacancias iónicas en el *bulk*. Courtier define en [98] el tiempo característico τ_{ION} . τ_{ION} establece a través de la longitud L_D , del coeficiente de difusión iónica D_I y del ancho de la capa de perovskita b , el tiempo característico de la migración de las vacancias iónicas desde y hacia las capas de Debye:

$$\tau_{ION} = \frac{bL_d}{D_I}. \quad (4.7)$$

A partir de la ec. 4.7 se puede ver que el tiempo característico correspondiente al reordenamiento de iones τ_{ION} , depende fuertemente de la concentración N_0 por medio de L_d . Suponiendo que los transitorios observados responden al movimiento iónico en la perovskita, una primera estimación para τ_{ION} en nuestras mediciones se puede considerar por medio del tiempo en el que los perfiles de corriente inyectada alcanzan el estado estacionario. Mediante la estimación de τ_{ION} y las relaciones expresadas en las ec. 4.6 y 4.7, es posible estimar la concentración de vacancias iónicas N_0 para los dos tipos de perovskita analizados. La Tabla 4.3 muestra, en función de τ_{ION} y de los espesores b de la capa de perovskita, una estimación de la concentración de vacancias iónicas N_0 para cada caso.

Tabla 4.3: Primera estimación de los tiempos característicos para la migración iónica τ_{ION} y concentración de vacancias iónicas N_0 para los dos tipos de perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ y $FACsPb(BrI)_3$.

Perovskita	τ_{ION} (s)	N_0 (m ⁻³)
$CH_3NH_3PbI_3$ ($b = 300$ nm)	50	5×10^{26}
$FACsPb(BrI)_3$ ($b = 160$ nm)	600	9.8×10^{23}

Los resultados de la Tabla 4.3 presentan una posible justificación para la gran diferencia existente entre las escalas de tiempo correspondientes a cada perovskita (2400 s vs. 60 s). La relación de 40 veces entre las escalas de tiempo para MAPI y $FACsPb(BrI)_3$ se ve reflejada en una diferencia de tres órdenes de magnitud en la concentración N_0 . Las simulaciones presentadas en el capítulo 5 muestran efectivamente la correlación entre los tiempos característicos de los transitorios y la concentración N_0 de vacancias iónicas. Las Figura 4.19a, b y c muestran las mediciones de $EL(t)$ y la corriente inyectada para las tres celdas solares doble catión a diferentes tensiones de polarización. Por un lado, al observar la $EL(t)$ en las tres celdas, es evidente que para la muestra -b los perfiles correspondientes a 1.10 V y 1.15 V (curvas color negro y rojo de la Figura 4.19b) poseen una

dinámica más rápida que la medida a 1.20 V (curva color azul de la Figura 4.19b) durante los primeros segundos del experimento. Además, la comparación entre los valores iniciales de las señales de $EL(t)$ también muestran que, en la medición realizada a 1.20 V, el estado inicial es inferior a los correspondientes a las otras dos tensiones de polarización. Las diferencias observadas para la celda-b, posiblemente sean consecuencia de que las curvas medidas a 1.10 V y 1.15 V se adquirieron con un día de diferencia respecto a la de 1.20 V, en el cuál se presentó un incremento en la humedad ambiente del 20 %. Si bien la construcción final de la celda dispone de un encapsulamiento, si este no es perfecto el incremento de la humedad ambiente pudo haber modificado el estado de la perovskita generando las diferencias observadas en la celda-b. Por otro lado, se observa que cuanto mayor es el valor de la tensión de excitación, mayor es la intensidad de $EL(t)$ debido al incremento de la corriente inyectada durante el ensayo.

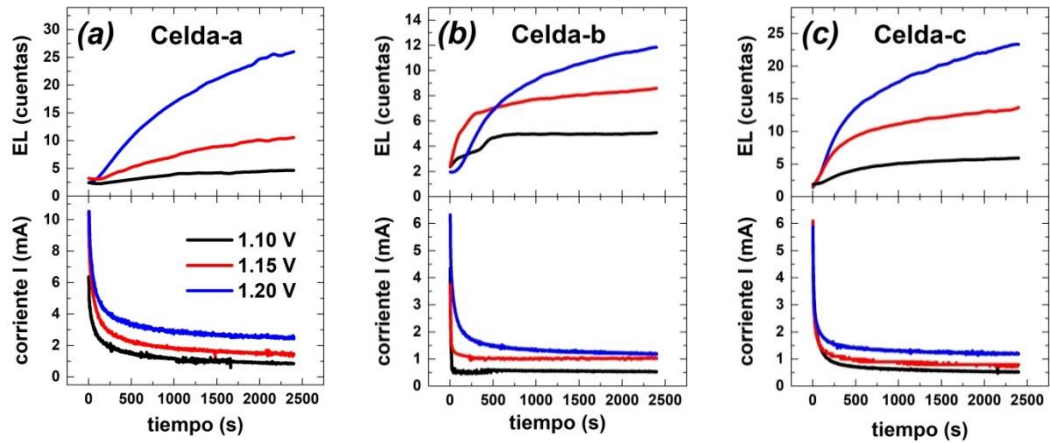


Figura 4.19: Transitorios de EL en función de la tensión de polarización para las tres celdas solares de perovskita doble catión y estructura de capas $PTAA/FACsPb(BrI)_3/PCBM$.

A partir de la ec. 4.8, se espera que tanto la corriente a oscuras J_{osc} como la corriente radiante J_{rad} dependan exponencialmente de la tensión aplicada V en la juntura:

$$\begin{aligned}
 J_{osc} &= J_{rad} + J_{def} + J_{sup} \\
 &= J_{0,rad} (e^{V/n_{rad}V_t} - 1) + J_{0,def} (e^{V/n_{def}V_t} - 1) + J_{0,sup} (e^{V/n_{sup}V_t} - 1).
 \end{aligned}
 \tag{4.8}$$

Si bien utilizando solo tres valores de tensión diferentes, no es posible verificar el comportamiento exponencial de la corriente y la electroluminiscencia para incrementos lineales en la tensión de excitación, es evidente que para la celda-a la relación entre EL y la tensión es no lineal. Este comportamiento es más notorio en los valores de $EL(t)$ correspondientes al final del intervalo de medición (valores para $t = 2400$ s). Por otro lado, la intensidad de EL en el final de la medición para las celdas-b y -c muestra un comportamiento con un mayor grado de linealidad con la tensión aplicada. Además, los valores de corriente en estado estacionario de la celda-b muestran un incremento no lineal con la tensión que no es compatible con una dependencia exponencial mostrada en la ec. 4.8. La relación entre los valores de EL y corriente con la tensión de polarización observados en las celdas-b y -c, podría estar asociado al dominio del efecto de la resistencia serie R_S por sobre el comportamiento exponencial en las características IV en los valores de tensión de polarización utilizados. La Tabla 4.4 muestra la R_S para cada uno de los tres dispositivos, calculada a partir de las curvas IV de la Figura 4.2 en las dos direcciones de escaneo. El cálculo de R_S se realizó invirtiendo la curva IV iluminada y derivando la tensión respecto de la corriente (ver ec. 8.9 de [16]):

$$\frac{dV^*}{dI} = R_S + n_{id}V_t \left(|I_{SC}| + I \right)^{-1} \quad (4.9)$$

En esta expresión, V^* es una tensión en un entorno de V_{OC} , n_{id} es el factor de idealidad, V_t es la tensión térmica, I_{SC} la corriente de cortocircuito de la celda solar e I es la corriente. Graficando dV^*/dI en función de I^l se establece una recta con ordenada al origen igual a R_S . Los valores de la Tabla 4.4, muestran que la celda-a es la que menos se ve afectada por la caída de tensión en R_S ya que presenta el menor valor de resistencia de las tres. Estos resultados están de acuerdo con la hipótesis inicial sobre el impacto de las resistencias serie de cada celda solar sobre el comportamiento lineal observado principalmente en los valores de $EL(t)$ medidos a 2400 s con la tensión aplicada en la celda-b y -c.

De la misma forma que se procedió a analizar las celdas de MAPI, es posible realizar la comparación entre la eficiencia cuántica en estado estacionario $Q_e(\infty)$ obtenida con $EL(t)$ y $J(t)$ correspondientes al final de la medición, y los valores de

V_{OC} estacionarios para las celdas solares de perovskita $FACsPb(BrI)_3$. Las curvas exhibidas en la Figura 4.19, muestran que sólo los perfiles de $EL(t)$ correspondientes a 1.10 V alcanzan el estado estacionario. Por ese motivo, se descartan para este análisis las mediciones correspondientes a 1.15 V y 1.20 V. La Figura 4.20, muestra la correlación logarítmica entre la eficiencia cuántica estacionaria $Q_e(\infty)$ y la tensión V_{OC} estacionaria (ver ec. 4.2). La línea recta color negro, corresponde al ajuste lineal de los puntos de $Q_e(\infty)$ calculados para una tensión de polarización de 1.10 V, obteniendo un $n_{rad} = 2.2$. Al igual que en las celdas MAPI, valores de idealidad superiores a la unidad demuestran un importante efecto de la recombinación radiante en defectos cercanos a las bandas de conducción (*tail to tail*) [59].

Tabla 4.4: Valores de R_S para las tres celdas solares $PTAA/FACsPb(BrI)_3/PCBM$ determinados para las dos direcciones de escaneo.

	dirección de escaneo	$R_S (\Omega cm^2)$
celda-a	reversa	1.38
	directa	1.93
celda-b	reversa	29.7
	directa	29.2
celda-c	reversa	15.7
	directa	21.1

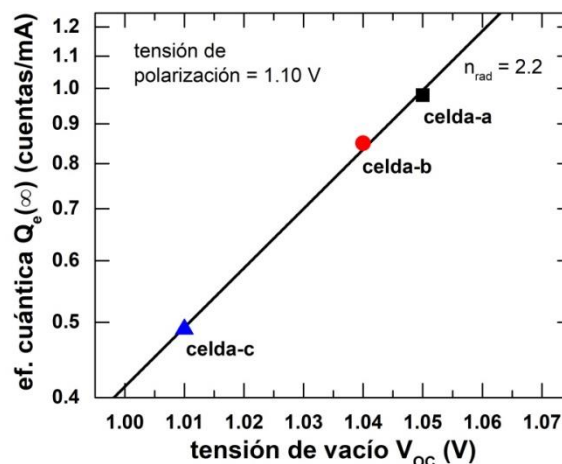


Figura 4.20: Eficiencia cuántica de electroluminiscencia en estado estacionario $Q_e(\infty)$ en función de la tensión de circuito abierto de las tres celdas $FACsPb(BrI)_3$ con una tensión de polarización de 1.10 V.

4.4. Conclusiones

En este capítulo se presentó un análisis de las mediciones de EL en función del tiempo en celdas solares de perovskita tipo MAPI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) y tipo doble catión ($\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$). En las señales de $EL(t)$ de muestras MAPI se identificó un máximo, el cual depende del valor de la tensión de polarización, de las capas de transporte de cargas y de la temperatura. Los máximos en los perfiles de EL fueron detectados en tiempos en el rango de 1 s a 10 s, mientras que el transitorio completo de EL tiene una duración cercana a los 60 s. Los tiempos característicos sugieren que las señales adquiridas están gobernadas por dinámicas iónicas, posiblemente en conjunción con el llenado de trampas en las interfaces y la generación de trampas en el *bulk* debido a la generación de nuevas vacancias iónicas. Las características de los transitorios se relacionaron con la tensión de circuito abierto V_{OC} medida a iluminación AM 1.5, mostrando correlación no solo los valores estacionarios de $EL(t)$ con V_{OC} sino también los picos máximos EL_{MAX} . Las mediciones de $EL(t)$ en función de la temperatura muestran un máximo de emisión en aproximadamente 30 °C, temperatura cercana a la reportada para el cambio de fase cristalina del MAPI a 37 °C, y también se observa un cambio en la dependencia con la temperatura de la corriente inyectada. A partir de estos primeros resultados en función de la temperatura, se planea realizar más experimentos en muestras MAPI utilizando diferentes capas de contacto. El objetivo será investigar si los máximos observados están estrictamente relacionados a cambios de fase en el MAPI o son una consecuencia de las propiedades de las interfaces.

El mejoramiento de los parámetros optoelectrónicos observado en las celdas solares $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$ debido a la iluminación, hizo necesaria la implementación de un protocolo de medición de $EL(t)$ basado en el acondicionamiento de las muestras a través de LS. A diferencia de los resultados obtenidos para las muestras MAPI, las señales de $EL(t)$ y de corriente inyectada mostraron comportamientos monótonamente crecientes y decrecientes respectivamente. En función de los perfiles observados, estimamos que la distribución y el

desplazamiento iónico gobiernan las dinámicas medidas. Sin embargo, no se observó la existencia de un valor máximo ni de un intervalo de decrecimiento de la señal, lo que nos permite suponer que el fenómeno de generación de defectos (aparición de nuevos centros de recombinación no radiante) en la banda prohibida no tiene un efecto preponderante en este tipo de estructuras. Como se esperaba, la EL mostró una relación directa con la tensión de polarización. No obstante, solo la celda-a presentó una clara relación no lineal de la EL con la tensión aplicada, característica que se representa a través del teorema de reciprocidad optoelectrónica. Se justificó el comportamiento de las dos celdas restantes determinado el dominio del efecto de la resistencia serie R_S sobre las características exponenciales de tensión-corriente para los valores de las tensiones de trabajo. Para ambos tipos de perovskita, por medio de la eficiencia cuántica estacionaria $Q_e(\infty)$, se verificó la relación logarítmica de esta magnitud con la tensión V_{OC} . Este análisis entregó valores de idealidad radiante n_{rad} superiores a la unidad, lo que sugiere un importante efecto de los mecanismos de recombinación radiante vinculados a defectos dentro de la banda de energía prohibida tanto en MAPI como en FACsPb(BrI)₃. Los resultados obtenidos a partir de las mediciones exhibidas en este capítulo serán complementados a través de las simulaciones en el capítulo siguiente.

Capítulo 5

Estudio de la electroluminiscencia transitoria mediante simulación numérica

5.1. Introducción

En el capítulo anterior, se expusieron las mediciones en función del tiempo de la electroluminiscencia EL y de la densidad de corriente total inyectada J en celdas solares de perovskita tipo MAPI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) y doble catión ($\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$). A través de los perfiles obtenidos, se analizó la dinámica de estas dos magnitudes al excitar la muestra con un escalón de tensión. A partir de los resultados del capítulo 4, se definieron tiempos característicos para la $EL(t)$, cuyos valores permitieron asociar los transitorios con los tiempos típicos de la migración de iones. Por un lado, los iones móviles son el argumento principal a la hora de justificar la dinámica observada en este tipo de dispositivos, principalmente en la existencia de histéresis en la curva tensión corriente [10],[79],[99]. Por otro lado tenemos celdas solares con bajo nivel de histéresis, como las de perovskita doble catión presentadas en la sección 4.3.3 del capítulo anterior, que muestran tiempos muy elevados en las curvas de $EL(t)$ y $J(t)$. Esto muestra que el desplazamiento

iónico en sí mismo no es suficiente para justificar el comportamiento de la $EL(t)$ y de la $J(t)$ medido en el laboratorio. Ravishankar *et al.* desarrolla en [85] un modelo de polarización superficial, el cual utiliza para exponer la existencia de acumulación de carga cerca de las interfaces entre las perovskita y las capas de transporte. El efecto de la acumulación y de la posterior relajación de cargas, se utiliza para justificar la dinámica existente en la celda solar de perovskita. Utilizando simulación de dinámica molecular, en [100] se muestra que las interfaces funcionan como centros de acumulación de cargas iónicas, generando transitorios de corriente con tiempos compatibles con los obtenidos en las mediciones realizadas en nuestros dispositivos. A través de modelos de arrastre y difusión, Neukom *et al.* [101] describe cómo la acumulación de iones en las interfaces afecta las propiedades de inyección de carga de las mismas, determinando la respuesta temporal de la corriente a oscuras debida un escalón de tensión. Por este motivo, se propuso una explicación para el crecimiento de la intensidad de $EL(t)$ basada en el modelo denominado “*wiggly band*”. Como explica Belisle *et al.* en [89], el modelo “*wiggly band*” surge como resultado de la ubicación de los iones dentro del *bulk* al inicio de la polarización del dispositivo, generando barreras de potencial en las cercanías de las interfaces establecidas entre el *bulk* y las capas de transporte.

En este capítulo, se presenta un análisis por simulación a través del método de elementos finitos de $EL(t)$ y $J(t)$ para una CSP. Las simulaciones se realizaron utilizando el conjunto de funciones *IonMonger* de MATLAB desarrollado por la Dra. Nicola Courtier [18],[102]. Esta etapa de simulación tiene como objetivo, además de ver cómo el movimiento iónico afecta la $EL(t)$, ampliar el espectro de factores que intervienen a en las variaciones temporales de la intensidad de $EL(t)$ y de $J(t)$ medidas. El proceso de simulación presentado en este capítulo estará formado principalmente por dos etapas. En la primera, se evaluarán los posibles escenarios de trabajo en función de los mecanismos de recombinación activados en el dispositivo (dentro del *bulk* e interfaces entre el *bulk* y las capas de transporte). En la segunda etapa, se realiza una comparación entre los perfiles de $EL(t)$ y de $J(t)$ medidos y simulados. Este procedimiento permitirá, analizando la evolución temporal del potencial eléctrico, del diagrama de bandas de energía y de

la distribución de cargas, determinar cómo la presencia de iones dentro de la perovskita interviene en el comportamiento dinámico de las mediciones.

5.2. Curva IV y parámetros eléctricos de una celda solar de perovskita tipo doble catión

En el laboratorio se realizó la caracterización dinámica de la intensidad de electroluminiscencia y de la corriente inyectada al excitar celdas solares de perovskita tipo doble catión con escalones de tensión de 1.10 V, 1.15 V y 1.20 V. La capa activa de las muestras está formada por $\text{FACsPb}(\text{BrI})_3$ y se utilizó PTAA y PCBM como capa de transporte de huecos y electrones respectivamente. El espesor de la perovskita es de 160 nm y la celda posee un área de 0.09 cm^2 . Previo al análisis de la $EL(t)$, se midió la curva tensión-corriente IV para obtener los parámetros eléctricos de las celdas. La Figura 5.1 muestra una curva IV en condición de oscuridad e iluminación (con y sin el efecto de la resistencia serie R_S) y los parámetros eléctricos correspondientes a una celda doble catión típica medida utilizando un intervalo de tensión de -0.10 V a 1.20 V y una velocidad de 100 mVs^{-1} con un electrómetro SMU Keithley 2400.

De la comparación de las curvas en sentido directo y reverso, se aprecia que las CSP doble catión presentan bajo nivel de histéresis. Además, de las curvas IV se obtuvo el valor de la resistencia serie $R_S = 5.40 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ a través de la metodología expuesta en el capítulo 4. A efectos de emular las curvas obtenidas mediante el simulador, se utilizará la curva IV sin el efecto de la R_S (curva color rojo de la Figura 5.1) para verificar la compatibilidad entre la celda solar real y simulada. La Figura 5.2 muestra la medición de la $EL(t)$ y de la corriente inyectada en la CSP doble catión al excitarla con un escalón de tensión de 1.10 V. Las dos curvas se utilizarán para realizar el ajuste de la simulación, con el objetivo de determinar qué fenómenos físicos son los responsables de generar el comportamiento dinámico medido.

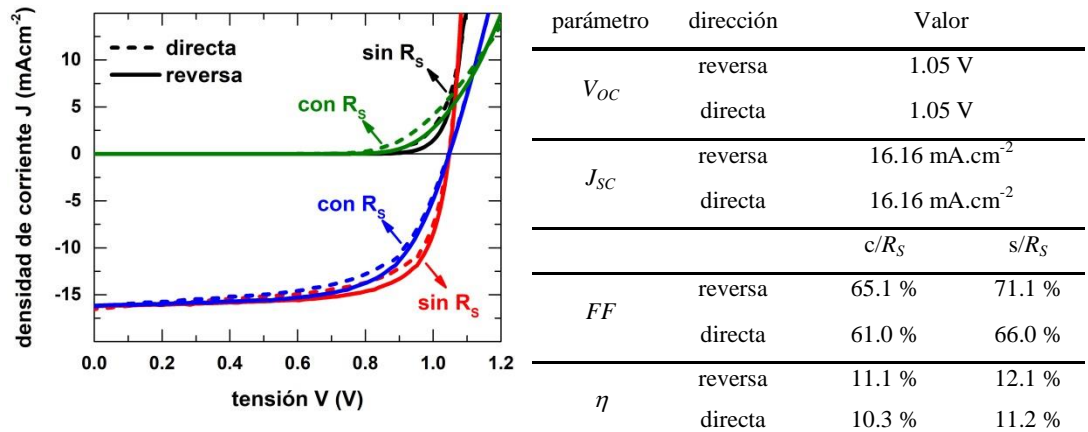


Figura 5.1: Curva IV (a oscuras e iluminada) y parámetros eléctricos de una celda típica de perovskita doble catión con y sin el efecto de R_s .

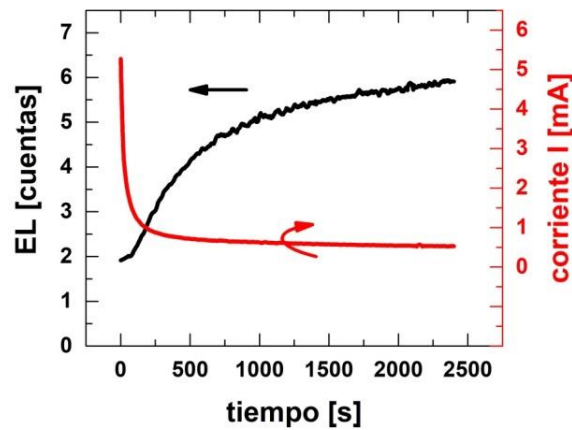


Figura 5.2: Curva típica de intensidad de EL en función del tiempo (eje-y izquierdo) y corriente inyectada (eje-y derecho) para una tensión de polarización de 1.10 V.

5.3. Estructura modelada y tensión interna

En esta sección se presenta el modelo de transporte de cargas que se utilizó en la simulación de una celda doble catión (FACsPb(BrI)₃). En el modelo numérico, el dispositivo está formado por una estructura tipo sándwich con una capa de transporte de electrones ETL y de huecos HTL. La Figura 5.3 muestra la estructura del dispositivo, donde también se indican las coordenadas y espesores característicos de cada capa: el grosor de la capa ETL es bE , el de la perovskita b y el de la capa HTL es bH .

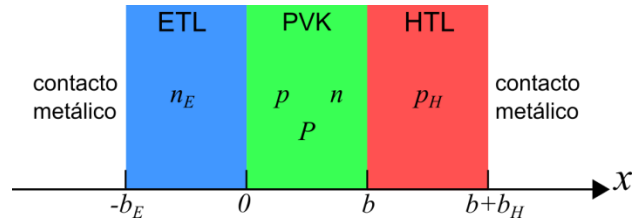


Figura 5.3: Estructura tipo sándwich de la celda solar implementada en el código de simulación.

El método de resolución numérica implementado en el *set* de funciones *IonMonger* fue desarrollado por Courtier *et al.* [18],[102] para resolver el modelo simplificado de una celda solar de perovskita. El código utiliza en MATLAB, un esquema de elementos finitos, en donde cada variable dependiente se aproxima a través de una combinación lineal de funciones lineales básicas por partes. Las ecuaciones que se desarrollan a continuación son las implementadas en el código para realizar las simulaciones.

Potencial interno V_{bi} . El potencial interno V_{bi} (el subíndice *bi* proviene del inglés *built-in*) de la celda solar, es igual a la diferencia de potencial electrostático que existe entre las funciones trabajo de los dos metales conductores. Asumiendo que los contactos forman contactos óhmicos ideales junto con las capas de transporte adyacentes, la diferencia que define a V_{bi} es la que existe entre los niveles de equilibrio de Fermi pertenecientes a las dos capas de transporte en forma aislada, los cuales se pueden obtener utilizando la estadística de Boltzmann de acuerdo a:

$$E_f^E = E_C^E - K_B T \log \left(\frac{g_C^E}{dE} \right), \quad (5.1)$$

$$E_f^H = E_V^H + K_B T \log \left(\frac{g_V^H}{dH} \right), \quad (5.2)$$

donde $E_f^{E,H}$ es la energía de Fermi correspondiente al ETL y HTL respectivamente, E_C^E es la energía de la banda de conducción del ETL, E_V^H es la energía de la banda de valencia del HTL, g_C^E es la densidad efectiva de estados para la banda de conducción del ETL, g_V^H es la densidad efectiva de estados para la banda de valencia del HTL y, dE y dH son los dopajes del ETL y HTL respectivamente. Por lo tanto, $V_{bi} = E_f^E - E_f^H$ queda definido como:

$$V_{bi} = E_C^E - E_V^H - K_B T \log \left(\frac{g_C^E g_V^H}{dEdH} \right). \quad (5.3)$$

5.3.1 Ecuaciones de electrostática y transporte

Capa activa de perovskita ($0 < x < b$). El modelo para la capa de perovskita está implementado a través de las ecuaciones de la electrostática y del transporte de electrones, huecos y vacancias aniónicas. La concentración volumétrica de vacancias aniónicas se identifica como $P(x,t)$, el flujo de P como $F^P(x,t)$ y la concentración media de vacancias catiónicas como $N_{0,medio}$. El modelo asume que dentro de la capa de perovskita existe también una densidad uniforme de vacancias de cationes inmóviles $N_{0,medio}$. Las concentraciones de electrones y huecos se identifican como n y p con densidades de corriente J_n y J_p respectivamente. Las funciones $G_{foto}(x,t)$ y $R(n,p)$ corresponden a las tasas de fotogeneración y de recombinación de portadores en el *bulk*, asumiéndose la posibilidad de un cambio temporal en la tasa de fotogeneración. Con estas definiciones, en la capa de perovskita tenemos el siguiente grupo de ecuaciones de continuidad y transporte:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} &= G_{foto}(x,t) - R(n,p), \\ J_p &= -qD_p \left(\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{p}{V_t} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right), \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} - \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} &= G_{foto}(x,t) - R(n,p), \\ J_n &= qD_n \left(\frac{\partial n}{\partial x} - \frac{n}{V_t} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right), \end{aligned} \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{1}{q} \frac{\partial F^P}{\partial x} &= 0, \\ F^P &= -D_t \left(\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{P}{V_t} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (5.6)$$

A las ecuaciones anteriores resta agregarles la electroestática que se plantea con la ecuación de Poisson:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{q}{\varepsilon_p} (N_{0,medio} - P + n - p), \quad (5.7)$$

D_I es el coeficiente de difusión de las vacancias de iones de yodo y ε_p es la constante dieléctrica de la capa de perovskita. Las ecuaciones diferenciales anteriores se complementan con condiciones de continuidad en las interfaces ETL/*bulk* y *bulk*/HTL que se detallarán luego.

Capa de transporte de electrones ($-b_E < x < 0$). En la ETL, los portadores de carga mayoritarios son electrones. El modelo para el comportamiento eléctrico de esta capa consiste solo en la ecuación de continuidad para electrones libres junto con la ecuación de Poisson:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} = 0, \quad (5.8)$$

$$J_n = qD_E \left(\frac{\partial n}{\partial x} - \frac{n}{V_t} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right),$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{q}{\varepsilon_E} (n - dE), \quad (5.9)$$

donde D_E es el coeficiente de difusión de electrones, ε_E es la constante dieléctrica del ETL y dE es la densidad intrínseca de electrones libres (debido al dopaje) en la ETL. Sobre la interfaz que constituye la ETL y el metal, se impone una condición de borde de conducción tipo óhmica, con una concentración de portadores igual al dopaje dE :

$$n = dE, \quad \phi = \frac{V_{bi} - V(t)}{2} \quad \text{para } x = -b_E, \quad (5.10)$$

donde $V(t)$ es la tensión aplicada sobre la celda solar.

Capa de transporte de huecos ($0 < x < b + b_H$). De la misma manera que en la ETL, en esta capa, los portadores mayoritarios son huecos y se define el comportamiento físico a través de dos ecuaciones:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} = 0, \quad (5.11)$$

$$J_p = -qD_H \left(\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{p}{V_t} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right),$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{q}{\epsilon_H} (dH - p), \quad (5.12)$$

D_H es el coeficiente de difusión de huecos, ϵ_H es la constante dieléctrica de la HTL y dH es la densidad intrínseca de huecos libres (debido al dopaje) en la HTL. Al igual que la ETL, sobre la interfaz que constituye la HTL y el metal, se impone una condición de borde óhmica:

$$p = dH, \phi = -\frac{V_{bi} - V(t)}{2} \text{ para } x = b + b_H \quad (5.13)$$

Condiciones de continuidad en las interfaces ($x=0$ y $x=b$). En la interfaz formada por la perovskita y la ETL se establece que:

1. Se conserva el flujo de electrones y la densidad de corriente asociada.
2. Se conserva el flujo de huecos y la densidad de corriente asociada.
3. No existe flujo de vacancias de iones.
4. El potencial electrostático y el campo eléctrico son continuos.
5. La densidad de portadores mayoritarios (en este caso electrones) en el borde de la ETL está relacionado con la densidad de portadores en la perovskita por medio de un factor k_E , el cual depende del cambio en la densidad efectiva de estados.

Por lo tanto, en la interfaz ETL/perovskita se aplican las siguientes condiciones de continuidad:

$$\left. \begin{aligned} J_{n,x=0^-} &= J_{n,x=0^+} - \bar{R}_l \\ J_p &= -q\bar{R}_l \\ F^P &= 0 \\ \phi_{x=0^-} &= \phi_{x=0^+} \\ \varepsilon_E \frac{\partial \phi}{\partial x_{x=0^-}} &= \varepsilon_P \frac{\partial \phi}{\partial x_{x=0^+}} \\ k_E n_{x=0^-} &= n_{x=0^+} \end{aligned} \right\} \text{para } x = 0. \quad (5.14)$$

De forma análoga se aplican las condiciones de continuidad a la interfaz perovskita/HTL donde los portadores mayoritarios son los huecos:

$$\left. \begin{aligned} J_{p,x=b^-} - \bar{R}_r &= J_{p,x=b^+} \\ J_n &= -q\bar{R}_r \\ F^P &= 0 \\ \phi_{x=b^-} &= \phi_{x=b^+} \\ \varepsilon_P \frac{\partial \phi}{\partial x_{x=b^-}} &= \varepsilon_H \frac{\partial \phi}{\partial x_{x=b^+}} \\ p_{x=b^-} &= k_H p_{x=b^+} \end{aligned} \right\} \text{para } x = b. \quad (5.15)$$

En las expresiones de las condiciones de continuidad los signos +/- (+ lado derecho y – lado izquierdo) representan el lado de la interfaz a la que se hace referencia. R_l y R_r son las tasas de recombinación del lado derecho (ETL/perovskita) y del lado izquierdo (perovskita/HTL) respectivamente; k_E y k_H son las constantes de proporcionalidad para las concentraciones de portadores de carga en cada lado de la interfaz dadas por la estadística de Boltzmann:

$$k_E = \frac{g_C}{g_C^E} \exp\left(\frac{E_C - E_C^E}{K_B T}\right), \quad (5.16)$$

$$k_H = \frac{g_V}{g_V^H} \exp\left(\frac{E_V - E_V^H}{K_B T}\right), \quad (5.17)$$

donde $g_{C,V}$ representan la densidad efectiva de estados para la banda de conducción y valencia de la perovskita (sin superíndice) y del ETL/HTL (con superíndice E/H respectivamente); y $E_{C,V}$ son las energías correspondientes a

los bordes de las bandas de conducción y valencia de la perovskita (sin superíndice) y del ETL/HTL (con superíndice E/H respectivamente). La validez de cada una de estas ecuaciones coincide con la validez de la aproximación de Boltzmann para describir un material semiconductor no degenerado.

5.3.2 Tasas de generación y recombinación de portadores

Para definir la tasa de generación de portadores en la capa de perovskita se utiliza el modelo de absorción de luz de Beer (ver sección 4.4.1 de [19]), en el cual se asume que la absorción puede ser caracterizada por un único coeficiente de absorción α y un flujo de fotones que es independiente de la longitud de onda de la luz. Teniendo en cuenta que los *scripts* permiten seleccionar una estructura de celda solar estándar o invertida (aplicando luz sobre la ETL o HTL), la tasa de generación se puede expresar como:

$$G_{foto}(x,t) = I_S(t)F_{foto} \alpha \exp\left(-\alpha \left[\frac{b}{2} + l\left(x - \frac{b}{2}\right)\right]\right), \quad (5.18)$$

donde F_{foto} es el flujo de fotones incidente sobre la cara correspondiente de la celda solar equivalente a 1 sol; la función $I_S(t)$ es la intensidad de la iluminación expresada en soles; y el parámetro l puede ser configurado igual a +1 (ilumino ETL) o -1 (ilumino HTL) según qué cara de la celda solar se desea iluminar.

El programa permite configurar también la tasa de recombinación en el *bulk*, la cual está programada como una combinación de recombinación bimolecular (radiante) y Shockley Read Hall SRH (no radiante) (ver sección 4.5 de [19]):

$$R = B(np - n_i^2) + \frac{np - n_i^2}{\tau_{0n}(p + p_1) + \tau_{0p}(n + n_1)}, \quad (5.19)$$

donde B es la constante de la tasa de recombinación bimolecular, n_i es la concentración intrínseca de portadores, τ_{0n} y τ_{0p} son los tiempos de vida de los portadores y se asume que el nivel de energía de trampa se ubica próximo a la energía potencial intrínseca de la perovskita, por lo que se puede escribir $n_1 = p_1 = n_i$.

Al igual que el *bulk*, las tasas de recombinación en las interfaces (R_l y R_r) pueden configurarse como una combinación de recombinación bimolecular y SRH obteniéndose:

$$R_{l,r}(n^-, p^+) = B_{E,H} (n^- p^+ - n_i^- n_i^+) + \frac{n^- p^+ - n_i^- n_i^+}{\frac{1}{v_n^{E,H}} (p^+ + p_i^+) + \frac{1}{v_p^{E,H}} (n^- + n_i^-)} \quad (5.20)$$

Es importante notar que, en lugar de utilizar los tiempos de vida, se utilizan las velocidades de recombinación v_{nE} , v_{pE} , v_{nH} y v_{pH} en el término correspondiente a SRH, ya que se tratan tasas superficiales en lugar de volumétricas. Además, los signos +/- corresponden a cantidades evaluadas a la izquierda (subíndice l) o a la derecha (subíndice r) de la interfaz formada por la perovskita y la capa de transporte; y $B_{E,H}$ son las constantes de la recombinación bimolecular correspondiente (subíndice E con subíndice l y subíndice H con subíndice r respetando es esquema de la Figura 5.3). Por otro lado, el simulador asume que la densidad de portadores intrínseca en la ETL es $n_i^E = n_i/k_E$ y en la HTL es $n_i^H = n_i/k_H$ con el objetivo de satisfacer las condiciones de continuidad planteadas en las ec. 5.11 y 5.12. Para mantener el número de parámetros al mínimo, se asume en las capas ETL y HTL al igual que en el *bulk* $n_l = p_l = n_i$.

5.3.3 Cálculo de la densidad de corriente total

Con el objetivo de calcular la densidad de corriente total a partir de una solución numérica del modelo de difusión y arrastre, se programa una expresión que pueda ser evaluada en cualquier punto del dominio. El código, automáticamente calcula la densidad de corriente en el punto medio de la capa de perovskita, donde la separación entre los elementos de la malla es mayor y la solución varía de manera más suave que cerca de los contactos, minimizando así el error numérico. Por lo tanto, restando la ec. 5.2 de la ec. 5.1:

$$\frac{\partial}{\partial t} (p - n) + \frac{1}{q} \frac{\partial}{\partial x} (J_p + J_n) = 0. \quad (5.21)$$

Reemplazando la diferencia $(p-n)$, utilizando la ecuación de Poisson en la capa de perovskita y multiplicando por q :

$$\frac{\partial}{\partial x}(J_p + J_n) - \frac{\partial}{\partial t} \left[\varepsilon_P \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - q(N_{0,medio} - P) \right] = 0. \quad (5.22)$$

La aplicación de la derivada temporal sobre el último término, permite eliminar $N_{0,medio}$ (la densidad de vacancias iónicas es constante y uniforme) y utilizando la conservación de vacancias iónicas mostrada en la ec. 5.3 para sustituir la derivada temporal de P :

$$\frac{\partial}{\partial x}(J_p + J_n) - \frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_P \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right) + q \frac{\partial F^P}{\partial x} = 0. \quad (5.23)$$

Aplicando el mismo razonamiento sobre las capas de transporte de carga:

$$\frac{\partial J_n}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_E \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right) = 0, \quad (5.24)$$

$$\frac{\partial J_p}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_H \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right) = 0. \quad (5.25)$$

Luego de haber intercambiado las derivadas temporales por espaciales, es posible integrar respecto solo de la variable x las ec. 5.23, 5.24 y 5.25. Integrandolo, aplicando las condiciones de continuidad y las condiciones de borde óhmicas correspondientes a la interfaz entre las capas de transporte y los metales, se obtienen las expresiones para la densidad de corriente total:

$$J(t) = \begin{cases} J_n + J_p - \frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_P \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + qF^P, & \text{para } 0 < x < b \\ J_n - \frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_E \frac{\partial \phi}{\partial x} \right), & \text{para } -b_E < x < 0 \\ J_p - \frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_H \frac{\partial \phi}{\partial x} \right), & \text{para } b < x < b + b_H. \end{cases} \quad (5.26)$$

Los términos que poseen derivada temporal representan la densidad de corriente de desplazamiento. Finalmente para hallar la EL de la celda, se define primero la densidad de corriente radiante total J_{RAD} como la suma de la densidad de corriente radiante del *bulk* y, de las interfaces ETL/*bulk* y *bulk*/HTL:

$$J_{rad} = J_{rad}^E + J_{rad}^{bulk} + J_{rad}^H. \quad (5.27)$$

Para este trabajo, la recombinación radiante en las interfaces está desactivada, por lo tanto los términos J_{rad}^E y J_{rad}^H de la ec. 5.27 son iguales a cero, haciendo que $J_{rad} = J_{rad}^{bulk}$. La densidad de corriente radiante del *bulk* se determina integrando espacialmente la tasa de recombinación radiante:

$$J_{rad}^{bulk} = q \int_{x=0}^{x=b} B \left[n(x,t)p(x,t) - n_i^2 \right] dx. \quad (5.28)$$

Conociendo la densidad de corriente radiante se define la *EL* como el cociente entre la densidad de corriente radiante J_{rad} y la carga elemental q :

$$EL = q^{-1} J_{rad}. \quad (5.29)$$

La *EL* de la ec. 5.29 es directamente el flujo de fotones emitido en el interior del semiconductor, mientras que el flujo emitido hacia el exterior (flujo medible a través de un experimento) es una cantidad sensiblemente menor debido a la absorción parásita en las distintas capas, la re-absorción y, sobre todo, reflexión total interna. No obstante, estos fenómenos solo introducen un factor de reducción independientemente del nivel de inyección. Por este motivo, es posible comparar la evolución temporal de *EL* tal como se calcula aquí con curvas experimentales si se toman valores normalizados expresados en unidades arbitrarias.

Debido al que el código no cuenta con un cálculo de J_{rad} , la implementación de la ec. 5.28 fue agregada utilizando funciones específicas de MATLAB, de manera de determinar J_{rad} en cada paso de tiempo. De la misma forma, se programó el cálculo para la densidad de corriente J_{SRH}^{bulk} a través de la ec. 5.30, con motivo de determinar la evolución temporal de esta magnitud.

$$J_{SRH}^{bulk} = q \int_{x=0}^{x=b} \frac{np - n_i^2}{\tau_{0n}(p + p_1) + \tau_{0p}(n + n_1)} dx. \quad (5.30)$$

5.4. Simulación de una celda solar de perovskita tipo doble catión

En esta sección del capítulo, se desarrolla la simulación de una CSP doble catión utilizando el código de MATLAB *IonMonger*. El objetivo principal es encontrar combinaciones de parámetros y mecanismos físicos que permitan reproducir la dinámica obtenida en las mediciones de $EL(t)$ y $J(t)$ de la CSP tipo doble catión descrita en la Figura 5.2. Primeramente, se analizan los posibles escenarios de simulación. Los escenarios se definen en función de las posibilidades de activación de mecanismos de recombinación en diferentes zonas de la celda que permite el código. Utilizando el escenario seleccionado, se realiza la emulación de la curva IV y de la dinámica de la $EL(t)$ y de la $J(t)$ con el fin de analizar los fenómenos físicos que generan los comportamientos temporales observados en los ensayos de laboratorio.

5.4.1 Posibles escenarios de simulación

En función de las posibilidades de configuración de los mecanismos de recombinación radiante y SRH que permite el *script*, tanto en el *bulk* como en las interfaces ETL/*bulk* y *bulk* /HTL, se identifican tres escenarios de simulación. La Tabla 5.1 muestra los tres escenarios a configurar.

Tabla 5.1: Escenarios probados para la simulación de la celda de perovskita.

escenario	recombinación radiante	recombinación SRH
1	<i>bulk</i>	<i>bulk</i> e interfaz ETL/ <i>bulk</i>
2	<i>bulk</i>	<i>bulk</i> e interfaz <i>bulk</i> /HTL
3	<i>bulk</i>	<i>bulk</i> e interfaces ETL/ <i>bulk</i> y <i>bulk</i> /HTL

Con el objetivo de identificar un escenario adecuado para reproducir la dinámica de las mediciones de $EL(t)$ y $J(t)$ (ver Figura 5.2), se realizan simulaciones bajo las condiciones establecidas en la Tabla 5.1. La excitación eléctrica de la celda se programa con una señal tipo escalón de tensión de 1.10 V de amplitud, los perfiles

de $EL(t)$ y $J(t)$ se analizarán normalizados para poner especial atención en la dinámica de ambas magnitudes. Además, en cada escenario se obtuvo la curva IV que será comparada con la medición sin el efecto de R_s .

Escenario 1

Como se detalla en la Tabla 5.1, las simulaciones correspondientes al escenario 1 se realizan con recombinación radiante en el *bulk* y recombinación SRH en el *bulk* y en la interfaz ETL/*bulk*. La Tabla 5.2 presenta los parámetros utilizados para el análisis de la CSP en este escenario.

Las Figura 5.4a, b y c presentan el resultado de la simulación al configurar el escenario 1 variando los dopajes dE , dH y la concentración N_0 respectivamente. Se observa que las variaciones de dE modifican la posición del máximo y del valor estacionario de $J(t)$ (ver Figura 5.4a). Los cambios del dopaje dH , no generan modificación en el valor máximo de $J(t)$ pero si en su valor estacionario (ver Figura 5.4b). Por otro lado, la forma de $EL(t)$ presenta poca sensibilidad a los cambios tanto de dE como de dH (ver Figura 5.4a y b). Al analizar el efecto de la concentración de iones (ver Figura 5.4c), se hace evidente que ambas corrientes aumentan la velocidad de su dinámica con el incremento del valor de N_0 . Las curvas IV en función de la concentración de iones se muestran en la Figura 5.5. Por comparación, se puede ver que valores de N_0 superiores a $1.6 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ producen niveles de histéresis mayores a los medidos (ver Figura 5.1), resultado que establece un límite superior para la concentración de iones en la perovskita a la hora de compatibilizar la celda simulada con la real. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las simulaciones del escenario 1, no se identificaron curvas de $J(t)$ y $EL(t)$ que muestren en simultáneo el comportamiento buscado a partir de los datos de la Figura 5.2. Si bien la $EL(t)$ posee el comportamiento creciente, principalmente en los perfiles de las Figura 5.4a y b; se observa que $J(t)$ siempre presenta un sobre-pico inicial, característica que no aparece en la medición, o es mucho más breve que la resolución de la medición de 1 s. Por este motivo el escenario 1 se descarta.

Tabla 5.2: Parámetros utilizados para el análisis dinámico de $EL(t)$ y $J(t)$ en el escenario 1.

parámetros	valor inferior	valor superior	
concentración de vacancias N_0	$1.6 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$	$1.6 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$	iones y
coef. de difusión de iones D_I		$6.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	vacancias
energía activación de iones E_A		0.58 eV	iónicas
dopaje de la HTL dH	10^{23} m^{-3}	10^{27} m^{-3}	
dopaje de la ETL dE	10^{23} m^{-3}	10^{27} m^{-3}	
espesor del ETL bE		100 nm	
espesor del HTL bH		200 nm	
constante dieléctrica ETL ϵ_E		$10 \epsilon_0$	capas de
constante dieléctrica HTL ϵ_H		$3 \epsilon_0$	transporte e
coef. de dif. electrones en ETL D_E		$10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	interfaces
coef. de dif. huecos en HTL D_H		$10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	
vel. de rec. de elect. en ETL vnE		10^5 ms^{-1}	
vel. de rec. de huecos en ETL vpE		10 ms^{-1}	
tiempo de vida SRH de elect.		$3 \times 10^{-8} \text{ s}$	
tiempo de vida SRH de huecos		$3 \times 10^{-7} \text{ s}$	
constante de la rec. bimolecular B		$10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	
espesor de la perovskita b		160 nm	capa de
constante dieléctrica de la perovskita ϵ_P		$24.1 \epsilon_0$	perovskita
energía de <i>gap</i> de la perovskita		1.70 eV	
temperatura T		298 K	

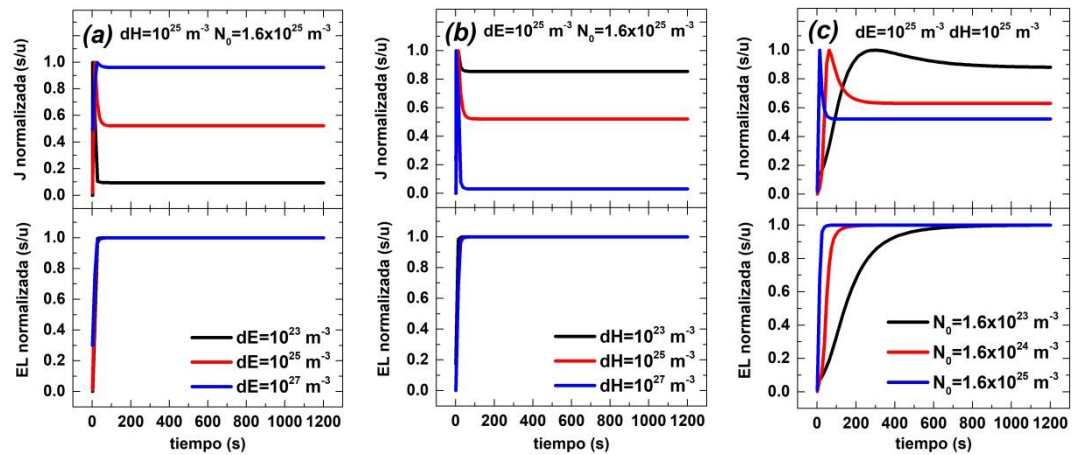


Figura 5.4: Simulación de $J(t)$ y $EL(t)$ en función del tiempo en el escenario 1, variando (a) dE , (b) dH y (c) N_0 .

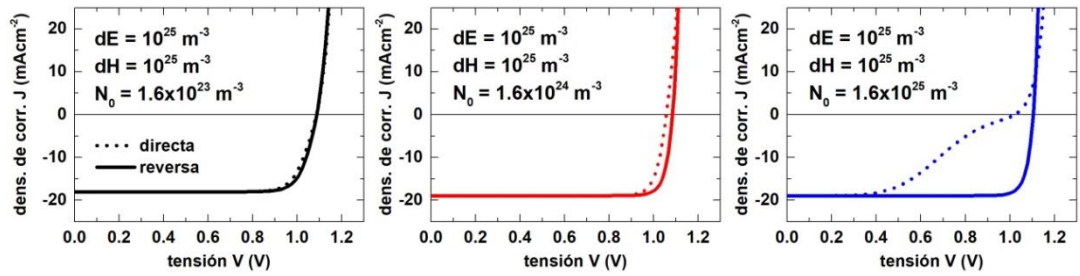


Figura 5.5: Curvas IV resultantes de la variación de la concentración de iones N_0 en el primer escenario de simulación.

Escenario 2

En el segundo escenario, se configuran los mecanismos de recombinación radiante en el *bulk* y, recombinación SRH en el *bulk* y en la interfaz *bulk*/HTL. La Tabla 5.3 contiene los parámetros utilizados para determinar los perfiles de $EL(t)$ y $J(t)$ de la celda solar en este escenario siendo los demás parámetros (incluso los intervalos de variación) idénticos al caso anterior.

Tabla 5.3: Parámetros utilizados para el análisis dinámico de $EL(t)$ y $J(t)$ en el escenario 2.

parámetros	valor	
vel. de rec. de elect. en HTL vnH	0.1 ms^{-1}	interfaces
vel. de rec. de huecos en HTL vpH	10^5 ms^{-1}	

La Figura 5.6 muestra la simulación de $J(t)$ y $EL(t)$ para el escenario 2. Los perfiles de $J(t)$ de la Figura 5.6a exhiben, salvo para $dE=10^{23} \text{ m}^{-3}$ (curva color negro), un comportamiento decreciente en todo el intervalo de tiempo. Respuestas similares de $J(t)$ se observan para la variación del parámetro dH (Figura 5.6b), a excepción de $dH=10^{27} \text{ m}^{-3}$, donde $J(t)$ crece hasta un valor estacionario. Los perfiles de $EL(t)$, al igual que en el escenario 1, muestran una dinámica monótonamente creciente en todas las situaciones simuladas. El incremento en la concentración de iones dentro de la perovskita (curvas de la Figura 5.6c), nuevamente genera una aceleración en la dinámica de ambas magnitudes. En la Figura 5.7 se observan las curvas IV obtenidas para la variación de N_0 . Al igual que en el escenario anterior, valores superiores a $1.6 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ muestran niveles de histéresis incompatibles con los adquiridos en las mediciones. Este resultado refuerza el hecho de elegir la menor concentración de iones del rango escogido a tener en cuenta para acercarnos a las curvas experimentales. Debido a que $J(t)$

mostró, para algunos valores de dE y dH , un comportamiento compatible con el medido (decreciente durante todo el intervalo de tiempo) y que $EL(t)$ mantuvo su respuesta creciente, este escenario haría posible la simulación de la CSP.

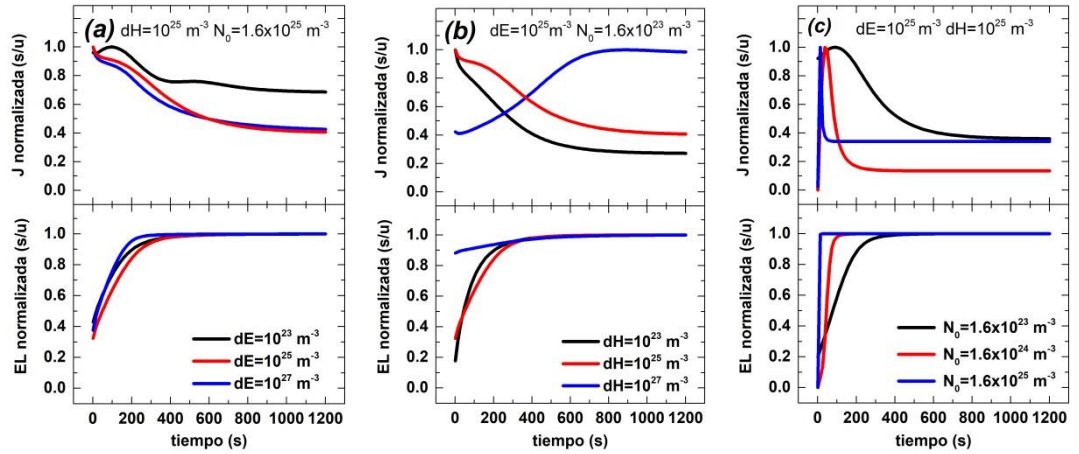


Figura 5.6: Simulación de $J(t)$ y $EL(t)$ en función del tiempo en el escenario 2, variando (a) dE , (b) dH y (c) N_0 .

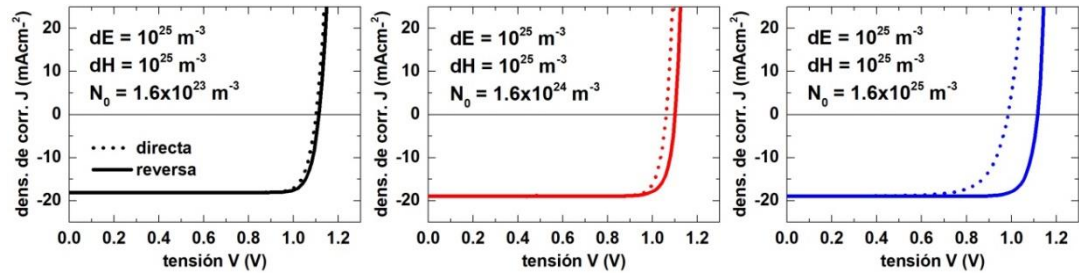


Figura 5.7: Curvas IV resultantes de la variación de la concentración de iones N_0 en el segundo escenario de simulación.

Escenario 3

El último escenario se configura habilitando los mecanismos de recombinación radiante en el *bulk* y, recombinación SRH en las dos interfaces establecidas entre el *bulk* y las capas de transporte de cargas. La Tabla 5.4 exhibe los parámetros configurados en el simulador para la obtención de las curvas de $J(t)$ y $EL(t)$, los valores restantes son idénticas a los configurados en los dos casos anteriores.

Las Figura 5.8a, b y c presentan los perfiles resultantes de la variación de los parámetros dE , dH y N_0 . Al igual que en el caso anterior, $J(t)$ para $dE=10^{27} \text{ m}^{-3}$ (curva color azul de la Figura 5.8a) y para $dH=10^{23} \text{ m}^{-3}$ (curva color negro de la Figura 5.8b) es decreciente en todo el intervalo de simulación. Además, se puede ver que el comportamiento de la $EL(t)$, vuelve a ser monótonamente creciente al igual que el medido en el laboratorio. Otra de las tendencias que se repite, es el

aumento en la velocidad de la respuesta de $J(t)$ y de $EL(t)$ al aumentar la concentración N_0 en la perovskita (ver Figura 5.8c). Las curvas IV que se presentan en la Figura 5.9, en concordancia con los resultados obtenidos para los escenarios 1 y 2, exhiben al valor $1.6 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ como un posible límite superior de concentración iónica al comparar los niveles de histéresis medidos y simulados. En función de los perfiles graficados en la Figura 5.8, el escenario 3 se establece como compatible con los transitorios de $J(t)$ y $EL(t)$ obtenidas en las mediciones.

Tabla 5.4: Parámetros utilizados para el análisis dinámico de $EL(t)$ y $J(t)$ en el escenario 3.

parámetros	valor	
vel. de rec. de elect. en ETL vnE	10^5 ms^{-1}	
vel. de rec. de huecos en ETL vpE	10 ms^{-1}	interfaces
vel. de rec. de elect. en HTL vnH	0.1 ms^{-1}	
vel. de rec. de huecos en HTL vpH	10^5 ms^{-1}	

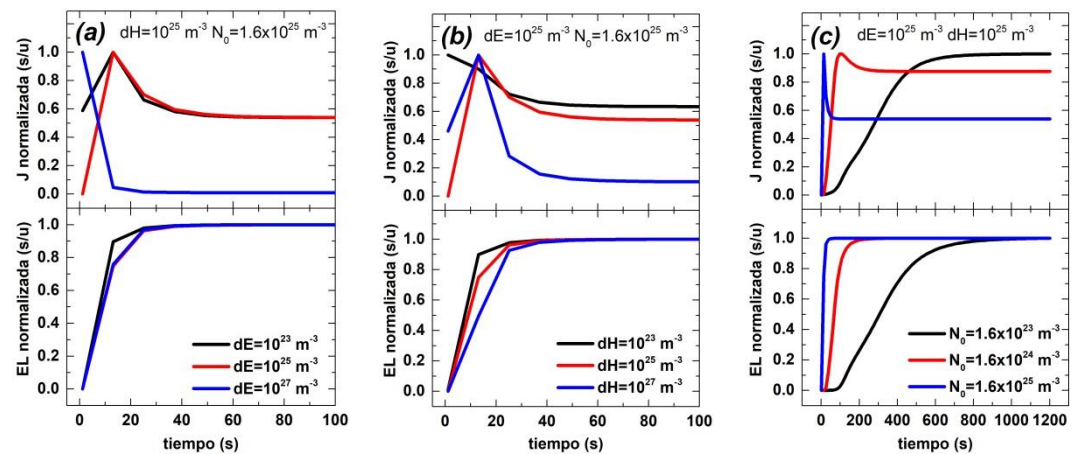


Figura 5.8: Simulación de $J(t)$ y $EL(t)$ en función del tiempo en el escenario 3 variando (a) dE , (b) dH y (c) N_0 .

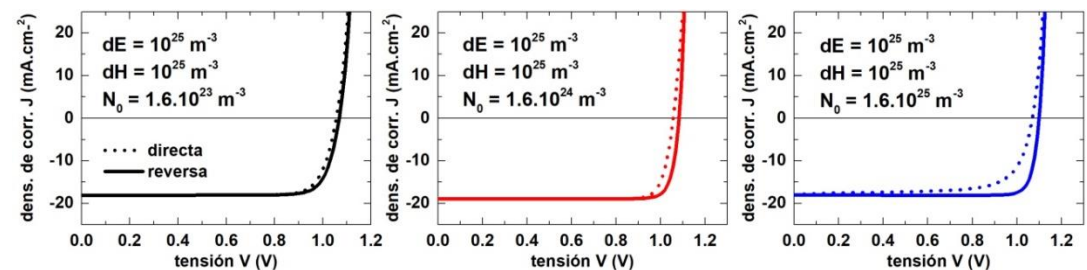


Figura 5.9: Curvas IV resultantes de la variación de la concentración de iones N_0 en el tercer escenario de simulación.

A partir de las curvas *IV* simuladas, se concluye que la concentración N_0 debe ser del orden de $1.6 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, esta estimación se establece al observar que, órdenes de magnitud superiores generan niveles de histéresis mayores que los medidos. Además, la corriente total $J(t)$ del escenario 3 (ver Figura 5.8c) muestra para $N_0 = 1.6 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ (valor cercano al obtenido mediante la ec. 4.7), un tiempo de estabilización de aproximadamente 600 s. Este valor se asemeja al tiempo de estabilización correspondiente a los transitorios de $J(t)$ medidos en las CSP tipo doble catión del capítulo 4. Por otro lado, la simulación de $J(t)$ y $EL(t)$ permite descartar en primer lugar el escenario 1, ya que las dinámicas obtenidas (principalmente en el caso de $J(t)$) no cumplen con las condiciones requeridas. Tanto el escenario 2 como el 3 son capaces de reproducir el comportamiento temporal buscado. Con estos resultados, se elige el escenario 3 para simular la CSP ya que, al tener activados los mecanismos de recombinación SRH en las dos interfaces y en el *bulk*, permite una mayor cantidad de grados de libertad para realizar los ajustes de las curvas y comprender qué fenómenos físicos son los que intervienen a la hora de interpretar la dinámica de $J(t)$ y $EL(t)$.

5.4.2 Análisis de la difusión de iones en la perovskita

Luego de establecer un universo relativamente amplio en las tendencias de $J(t)$ y $EL(t)$ con los escenarios anteriores, se analiza en esta sección la influencia de la velocidad de respuesta de los iones, en términos del coeficiente de difusión utilizando los mecanismos de recombinación del escenario 3. Para ello, se programó un dispositivo con los valores de la Tabla 5.4 y estableciendo $dE = 10^{27} \text{ m}^{-3}$, $dH = 10^{23} \text{ m}^{-3}$ y $N_0 = 1.6 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Los niveles de dopaje de las capas de transporte (dE y dH) se definieron a través de las respuestas de $J(t)$ y de $EL(t)$ mostradas en la Figura 5.8 que más se parecen a los resultados experimentales. Por otro lado, se estableció el valor de N_0 a partir de los resultados de la simulación de las curvas *IV* (ver Figura 5.9).

La Figura 5.10, muestra los perfiles de $EL(t)$ y de $J(t)$ al modificar el coeficiente de difusión de iones D_I . Como podría esperarse, el aumento en el valor de D_I genera que ambas señales aumenten su velocidad. Evidentemente, cuanto más rápido se desplazan los iones, más rápido ambas magnitudes alcanzan su valor

estacionario. A partir de las curvas calculadas puede apreciarse que el tiempo de respuesta de los transitorios es aproximadamente inversamente proporcional al coeficiente de difusión de iones, tal como se esperaría en ausencia de campo eléctrico. Debido a que el campo eléctrico para las tensiones de polarización elegidas es pequeño pero no nulo (como se mostrará luego), la dinámica de los iones se ve afectada por las corrientes de arrastre, cuyos tiempos característicos son también inversamente proporcionales a la movilidad iónica (observando la proporcionalidad entre coeficiente de difusión y movilidad, dado por la ecuación de Einstein, ver sección 3.7.1 de [19]).

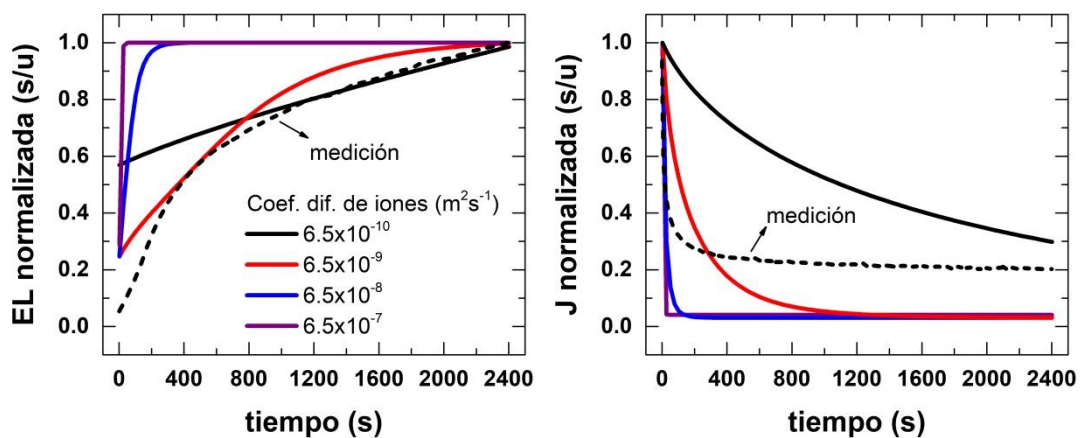


Figura 5.10: Perfiles de $EL(t)$ y $J(t)$ en función de la variación del coeficiente de difusión de iones en la perovskita.

5.4.3 Ajuste de $J(t)$, $EL(t)$ y curva IV

Una vez definido el escenario, se ajusta la curva IV , con el objetivo de simular posteriormente las dinámicas de $EL(t)$ y $J(t)$ en un dispositivo compatible al real. La Tabla 5.5 contiene los parámetros utilizados para la simulación de la CSP, los cuales fueron definidos a partir de los resultados presentados en la sección anterior.

La Figura 5.11 muestra la comparación de las curvas IV medida y simulada. En la misma figura se presenta una tabla comparativa con los parámetros eléctricos. Debido a que el simulador no permite configurar un valor directo de R_S , para el ajuste de las curvas IV se sustrajo de los datos medidos la caída de tensión de R_S . Se puede apreciar que la comparación entre las curvas IV real sin el efecto de R_S (curvas color rojo) y la simulada (curvas color negro) presentan un alto grado de

correlación. La simulación de la curva *IV* se realizó con la misma velocidad de escaneo (100 mVs^{-1}) que se utilizó para la adquisición de los datos experimentales.

En la Figura 5.12 se exponen las curvas simuladas y medidas de $EL(t)$ y $J(t)$, mostrando una buena reproducción de los transitorios en cuanto a tiempos característicos y valor final de la corriente total. Como se indica en la figura, la comparación entre curvas se realiza utilizando tensiones de polarización diferentes (1.10 V para la medición y 1.05 V para la simulación). La diferencia entre las tensiones aplicadas, se debe al efecto de la resistencia serie R_S que existe en la celda solar de laboratorio.

El acercamiento a las curvas medidas desde el simulador requirió no sólo el ajuste de las propiedades iónicas, sino que también, se trabajó con las velocidades de recombinación en las interfaces *ETL/bulk* y *bulk/HTL* ($v_{n,H}$ y $v_{p,E}$). Ambos parámetros permitieron lograr cierto grado de independencia entre los tiempos característicos de $EL(t)$ y $J(t)$. A continuación se mostrará el impacto de las velocidades de recombinación interfacial en las dinámicas.

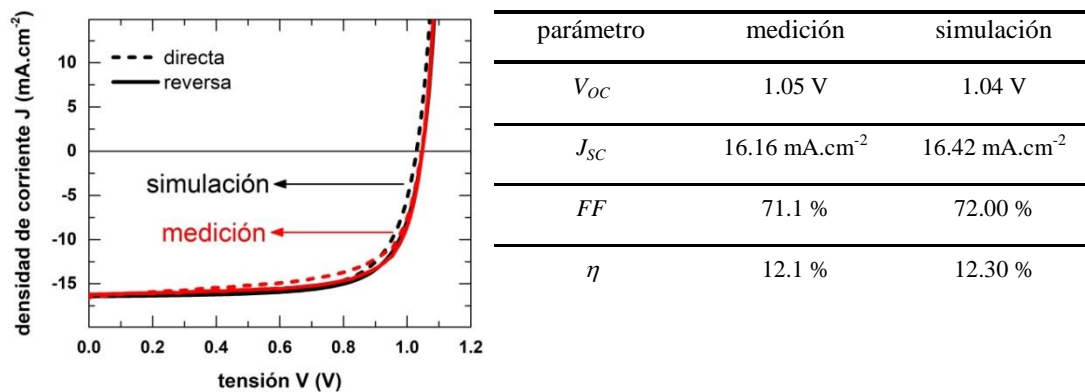


Figura 5.11: Comparación entre las curvas *IV* simulada (curva color negro) y medida (curva color rojo).

Tabla 5.5: Parámetros configurados para la simulación de la CSP utilizada en el análisis de la dinámica de la $EL(t)$ y $J(t)$.

parámetros	valor	
concentración de vacancias N_0	$0.5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$	iones y vacancias iónicas
coef. de difusión de iones D_{inf}	$10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	
energía activación de iones E_A	0.58 eV	
dopaje de la HTL dH	10^{23} m^{-3}	
dopaje de la ETL dE	10^{27} m^{-3}	
espesor del ETL bE	100 nm	
espesor del HTL bH	200 nm	
constante dieléctrica ETL εE	$10 \varepsilon_0$	
constante dieléctrica HTL εH	$3 \varepsilon_0$	capas de transporte e interfaces
coef. de dif. electrones en ETL D_E	$10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	
coef. de dif. huecos en HTL D_H	$10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	
vel. de rec. de elect. en ETL vnE	10^5 ms^{-1}	
vel. de rec. de huecos en ETL vpE	360 ms^{-1}	
vel. de rec. de elect. en HTL vnH	0.1 ms^{-1}	
vel. de rec. de huecos en HTL vpH	10^5 ms^{-1}	
tiempo de vida de elect.	$3 \times 10^{-8} \text{ s}$	
tiempo de vida de huecos	$3 \times 10^{-7} \text{ s}$	
constante de la rec. bimolecular B	$10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	
espesor de perovskita b	160 nm	capa de perovskita
constante dieléctrica de la perovskita ε	$24.1 \varepsilon_0$	
energía de <i>gap</i> de perovskita	1.70 eV	
temperatura T	298 K	

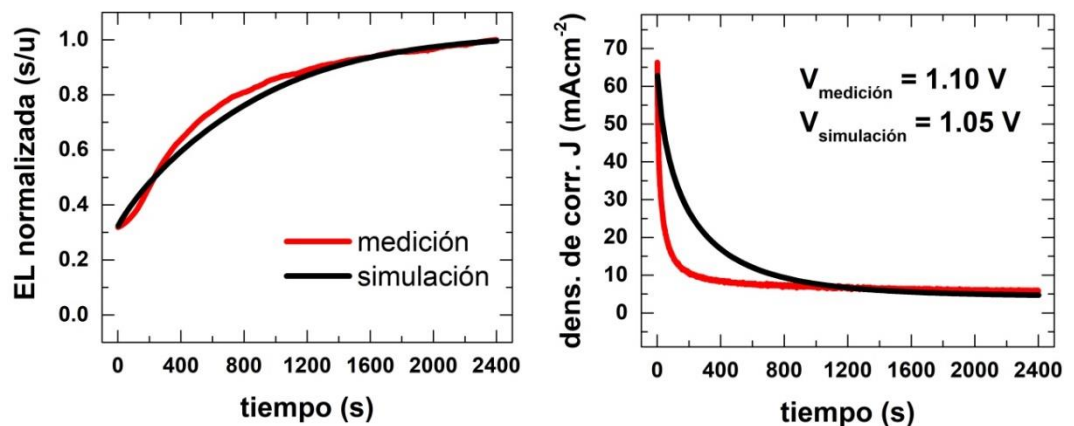


Figura 5.12: Comparación entre las curvas medidas (curva continua de color rojo) y simuladas (curva color negro) de $EL(t)$ y $J(t)$.

5.4.4 Efecto de la recombinación en las interfaces

La Figura 5.13 muestra como es la respuesta tanto de la $EL(t)$ como de la $J(t)$ al modificar las velocidades de recombinación en las interfaces ($v_{n,H}$ y $v_{p,E}$); las curvas se presentan normalizadas para concentrar el análisis sólo en la evolución de la dinámica. Valores bajos de $v_{n,H}$ y $v_{p,E}$ (ambas velocidades en 0.1 ms^{-1}) generan una respuesta rápida de la $EL(t)$ en comparación con la medición, la cual prácticamente sigue la forma del escalón de tensión (curva punteada color verde). Sin embargo, $J(t)$ responde de manera satisfactoria al ser comparada con la medición. Al aumentar el valor de $v_{n,H}$ y $v_{p,E}$ (ambas velocidades en 360 ms^{-1}), si bien $EL(t)$ y $J(t)$ mantienen el comportamiento creciente y decreciente respectivamente, lo hacen a través de una dinámica demasiado lenta (curvas punteadas color azul). Una configuración intermedia (alto valor de $v_{n,H}$ y bajo de $v_{p,E}$) se muestra en las curvas punteadas color marrón, donde se obtienen un mejor ajuste dinámico para la $EL(t)$ comparado con los dos casos anteriores. Sin embargo $J(t)$, al igual que el caso con altos valores de $v_{n,H}$ y $v_{p,E}$ (curva punteada azul) responde de forma lenta. Finalmente, el mejor ajuste de $EL(t)$ y $J(t)$ de manera simultánea, se alcanza al establecer un bajo valor de $v_{n,H}$ y alto de $v_{p,E}$. Esta situación se representa con las curvas continuas color negro, las cuales coinciden con los resultados mostrados en la Figura 5.12.

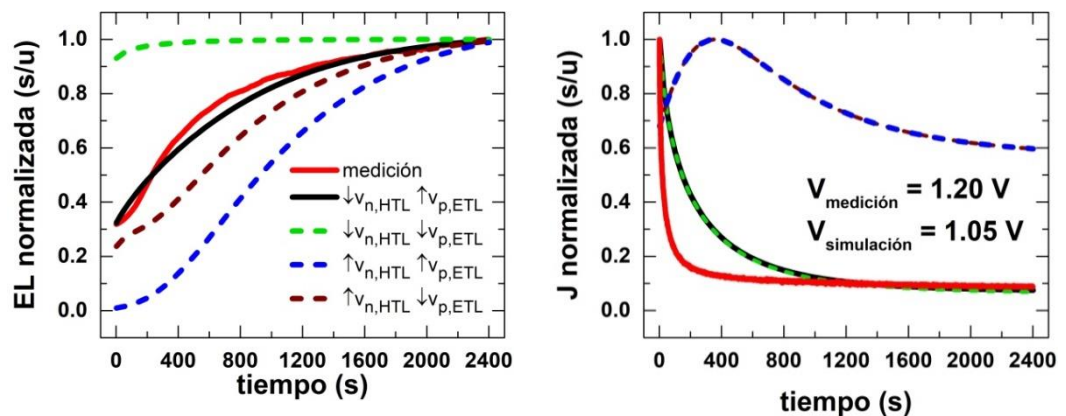


Figura 5.13: Comparación entre los perfiles normalizados de $EL(t)$ y $J(t)$ medidos y simulados utilizando diferentes velocidades de recombinación superficial.

Las curvas presentadas en las Figura 5.12 y 5.13 muestran que, la influencia de los iones es necesaria pero no es suficiente para explicar el comportamiento dinámico de la $EL(t)$ y de la $J(t)$. Las curvas en la Figura 5.13, exhiben la necesidad de un efecto combinado entre la acción de los iones móviles y de la recombinación en las interfaces. La Figura 5.14, muestra la $J(t)$ y todas sus componentes (corrientes debido a la recombinación superficial en las interfaces, corriente de desplazamiento, corriente radiante y no radiante en el *bulk* y corriente de iones). Se hace evidente, al comparar las curvas, que el comportamiento de $J(t)$ (curva continua color negro) se encuentra fuertemente dominado por la recombinación de los electrones en la interfaz *bulk*/HTL (curva punteada color verde). Este resultado concuerda con lo planteado en [103],[104], donde a través de mediciones optoelectrónicas y simulaciones utilizando modelos de arrastre y difusión, se concluye que no solo los iones son los responsables de los efectos transitorios en CSP. Los autores destacan que la recombinación en las interfaces formadas por la perovskita y las capas de transporte de carga, es fundamental para justificar el comportamiento temporal que presentan este tipo de dispositivos.

Si analizamos las dos componentes de corriente de recombinación superficial, con los huecos sobre la unión ETL/*bulk* y electrones sobre la unión *bulk*/HTL como portadores minoritarios, vemos que sí bien $v_{p,E}=360 \text{ ms}^{-1}$ es aproximadamente cuatro órdenes de magnitud mayor que $v_{n,H}=0.1 \text{ ms}^{-1}$, la recombinación en la interfaz ETL/*bulk* es mayor a la corriente de recombinación en la interfaz *bulk*/HTL. De hecho, como se muestra en la Figura 5.14, la corriente de recombinación en la unión *bulk*/HTL es la que prácticamente define la forma de $J(t)$. Para explicar este resultado, en la Figura 5.15 se grafica la evolución de las concentraciones de minoritarios en cada una de las interfaces. A pesar de la diferencia entre las velocidades $v_{p,E}$ y $v_{n,H}$, es el mayor dopaje del ETL ($dE=10^{27} \text{ m}^{-3}$) frente al del HTL ($dH=10^{23} \text{ m}^{-3}$) quien establece que la cantidad de electrones que llegan a la unión *bulk*/HTL y posteriormente recombinan, sea durante todo el intervalo de simulación mayor que la de huecos en la interfaz ETL/*bulk*. Siendo la corriente de recombinación interfacial proporcional al producto de velocidad de recombinación y concentración de portadores minoritarios, se evidencia el dominio de la concentración por sobre las

velocidades. Puede apreciarse que la forma de los perfiles de minoritarios de la Figura 5.15 es idéntica al de las corrientes interfaciales de la Figura 5.14.

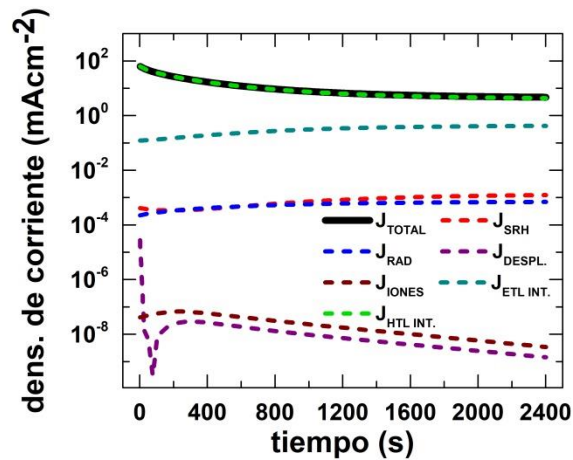


Figura 5.14: Evolución en el tiempo de la densidad de corriente total J y sus componentes ante un escalón de tensión de 1.05 V.

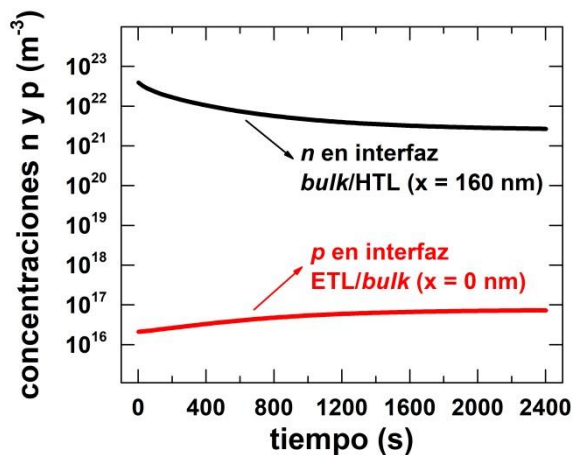


Figura 5.15: Respuesta temporal de la concentración de electrones en la interfaz bulk/HTL (curva color negro) y huecos en la interfaz ETL/bulk (curva color rojo) para un escalón de tensión de 1.05 V de amplitud.

5.4.5 Efecto de los iones en la perovskita

El primer paso en el análisis del efecto de los iones móviles, será comparar el diagrama de bandas y el potencial eléctrico del dispositivo programado con los parámetros de la Tabla 5.5, con una celda *pin* de referencia simulada. El dispositivo de referencia se implementó con capas de transporte de las mismas características que la celda analizada, pero igualando las concentraciones de dopajes del ETL y HTL ($dE=dH=10^{25} \text{ m}^{-3}$), esto elimina en gran parte la asimetría

conservando (según la ec. 5.3) V_{bi} (1.017 V), que depende del producto de los dopajes.

La Figura 5.16 presenta los diagramas de bandas de energía y el potencial eléctrico para ambos dispositivos en condición de equilibrio termodinámico y en polarización. En los resultados de las Figura 5.16d y f, se muestran con líneas llenas el estado inicial y con líneas punteadas el estado final de las bandas de energía y del potencial eléctrico dentro de la perovskita desde que se aplica la tensión de 1.05 V. La diferencia observada en la CSP al comparar los estados iniciales y finales de energía, y potencial eléctrico no se manifiesta en la celda *pin* de referencia, resultado que permite visualizar los efectos de la inclusión de los iones en el análisis. La Figura 5.17 muestra la comparación de las señales de $EL(t)$ y $J(t)$ para la celda tipo *pin* y para la de perovskita con iones. Como era de esperarse, en la primera, las dos magnitudes (EL y J) responden siguiendo al escalón de polarización (alcanzando sus respectivos valores de saturación de forma rápida). Aunque de manera muy tenue, se observa que las curvas correspondientes al dispositivo *pin* presentan un amortiguamiento (no son exactamente un escalón). Este efecto es consecuencia de que el código no permite configurar una concentración iónica N_0 igual a cero. Por este motivo se estableció para el dispositivo *pin* el valor mínimo de N_0 ($N_0=10^{20} \text{ m}^{-3}$), el cual es tres órdenes de magnitud menor que el de la otra celda simulada. A partir de los resultados mostrados en los gráficos de las Figura 5.16 y 5.18, se va a profundizar en el estudio de la dinámica iónica y su vínculo con el comportamiento observado en las señales de $EL(t)$ y de $J(t)$.

A los fines de comprender en mayor profundidad el efecto que genera el movimiento iónico dentro de la perovskita, se estudia a continuación, la evolución temporal del potencial eléctrico $\phi(x,t)$ y de la concentración iónica dentro del *bulk* para el dispositivo implementado con los parámetros de la Tabla 5.5. La Figura 5.18 muestra el perfil de la $EL(t)$ simulado a una tensión de 1.05 V y dividido en tres zonas en función de la velocidad de cambio de la intensidad. Además se presentan los perfiles de $\phi(x,t)$ y de concentración de iónica para cada una de las tres zonas de análisis.

Zona A ($EL_{inicial} < EL(t) < 70\%$ del valor de saturación). En esta zona se dan los cambios más rápidos de la dinámica. El perfil de concentración inicial (curva color negro), muestra que los iones comienzan acumulados sobre la interfaz *bulk*/HTL, generando barreras de potencial (curva de potencial color negro) cerca de las interfaces debido a la distribución de cargas dentro de la perovskita. Las barreras de potencial generadas cerca de las interfaces por la distribución de iones, funcionan como barreras de energía y reducen la cantidad de electrones y huecos que pueden alcanzar la perovskita desde las capas de transporte y recombinar radiativamente, por lo que la intensidad de $EL(t)$ al inicio de la simulación es baja. Los portadores que no alcanzan el *bulk*, recombinan en forma no radiante (recombinación SRH) sobre las interfaces. Debido al potencial aplicado sobre el dispositivo (escalón de 1.05 V), el campo eléctrico resultante permite el movimiento de los iones desde las proximidades del HTL hacia la ETL. El desplazamiento iónico reduce la acumulación de cargas cerca de las interfaces y por lo tanto reduce la altura de las barreras (curvas correspondientes a 25 s, 100 s, 200 s, 300 s y 600 s) permitiendo que más portadores de carga lleguen al *bulk* e incrementado la intensidad de $EL(t)$.

Zona B (70% del valor de saturación $< EL(t) < 90\%$ del valor de saturación). En esta región se aprecia que los iones completan su movimiento hacia la interfaz ETL/*bulk* y alcanzan una concentración homogénea, eliminando casi por completo las barreras de potencial iniciales. La intensidad de $EL(t)$ disminuye su velocidad de crecimiento, de acuerdo a la disminución de las barreras de potencial. La velocidad de reducción de la altura de las barreras es menor que durante los primeros 600 s de simulación (zona A), resultando que la señal de $EL(t)$ continúe su crecimiento pero de manera más lenta. La reducción de la velocidad de crecimiento de $EL(t)$ es notoria al comparar la evolución de la señal en la zona A y en la zona B sobre el gráfico de $EL(t)$ de la Figura 5.18. Se puede ver que durante los primeros 600 s, la señal crece desde un 30 % aproximadamente del valor máximo hasta un 70 %. Sin embargo, los segundos 800 s (zona B) sólo presentan un crecimiento del 20 %.

Zona C (90% del valor de saturación <math>EL(t) < EL_{final}</math>). El desplazamiento iónico termina de reacomodar los iones sobre el límite entre la perovskita y la ETL (curva azul perteneciente a la concentración de iones de la zona C). Los perfiles de concentración iónica, al igual que el potencial eléctrico, presentan cambios menores que los obtenidos en las zonas A y B. Como consecuencia del poco movimiento iónico en los últimos 1000 s de simulación, el arribo de los portadores de carga a la perovskita se ve poco afectado, este resultado se refleja en que la $EL(t)$ muestra un crecimiento de solo el 10 % en la zona C.

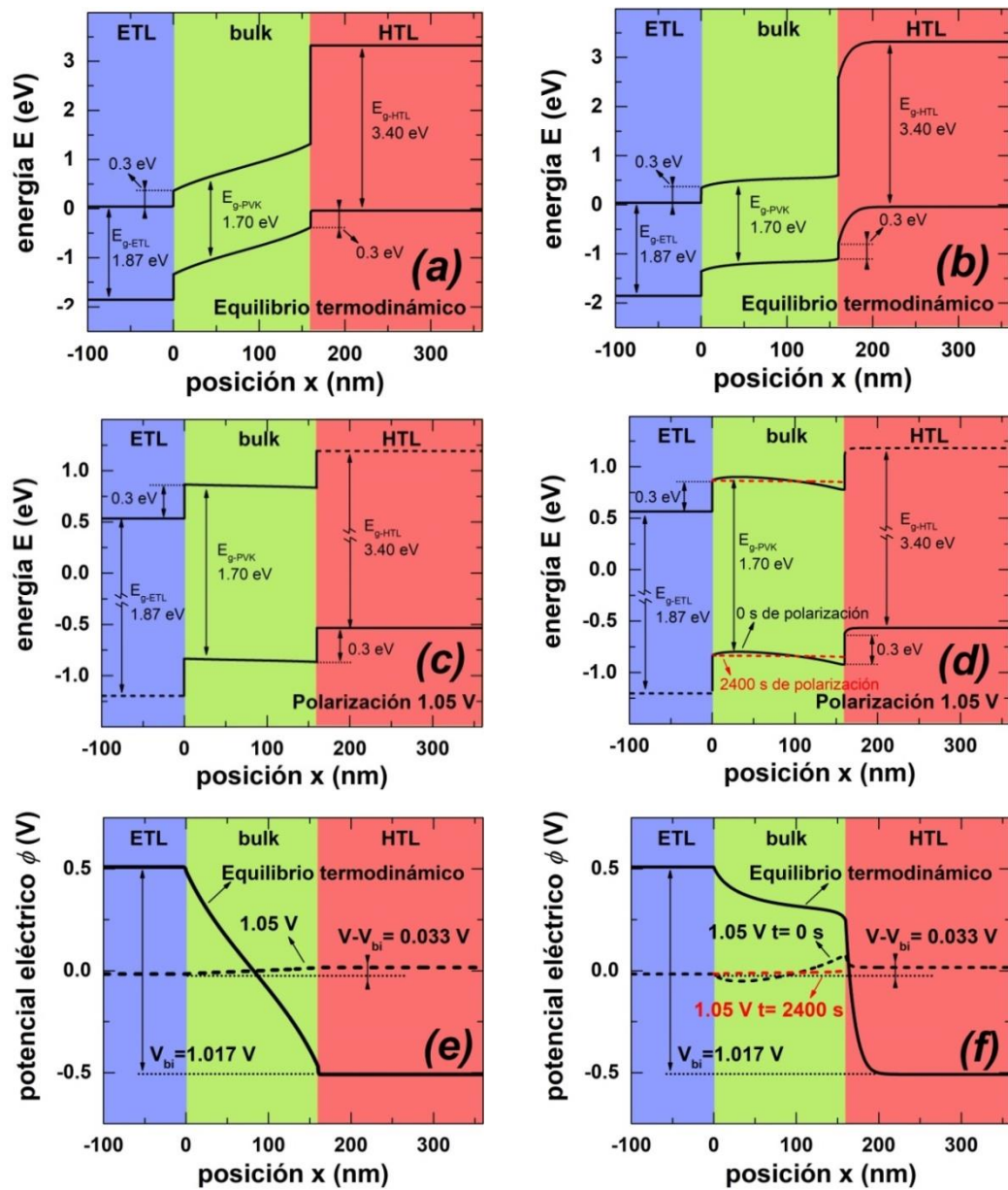


Figura 5.16: Diagramas de banda y perfiles de potencial para una celda pin de referencia y una celda de perovskita con iones en equilibrio termodinámico y en polarización a 1.05 V.

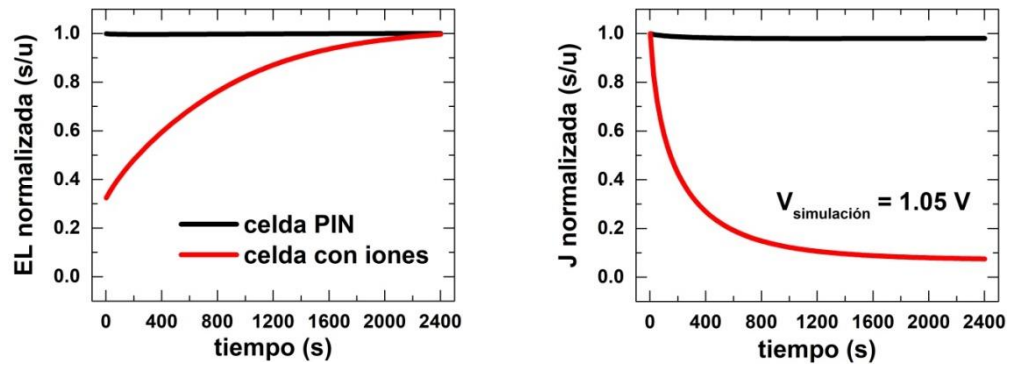


Figura 5.17: Comparación del comportamiento simulado de la EL y de J en la celda tipo pin (curvas color negro) y en la celda de perovskita con iones (curvas color rojo).

En la Figura 5.19 se muestran las concentraciones n , p , P y N_0 en las dos condiciones simuladas (equilibrio termodinámico e inicio de la polarización a 1.05 V). La curva de N_0 posee un valor constante ya que las vacancias catiónicas de la perovskita son consideradas inmóviles. Al comparar la evolución de las concentraciones se puede ver, como era de esperarse, el movimiento de electrones y huecos (n y p) en la perovskita. Sin embargo, el perfil de concentración iónica P debido a sus características dinámicas, no presenta cambios con respecto al equilibrio termodinámico. Este retraso en la respuesta temporal de los iones es el que claramente genera, en función de la distribución de cargas resultante dentro la perovskita, la forma de las barreras de potencial en las cercanías de las interfaces. Puede corroborarse que la curvatura positiva del potencial cerca de la unión ETL/*bulk* corresponde a la densidad de carga negativa en esa zona, dominada por la carga de N_0 y n , el mismo razonamiento (utilizando la carga positiva de P y p) se puede hacer para justificar la curvatura negativa obtenida sobre la unión *bulk*/HTL.

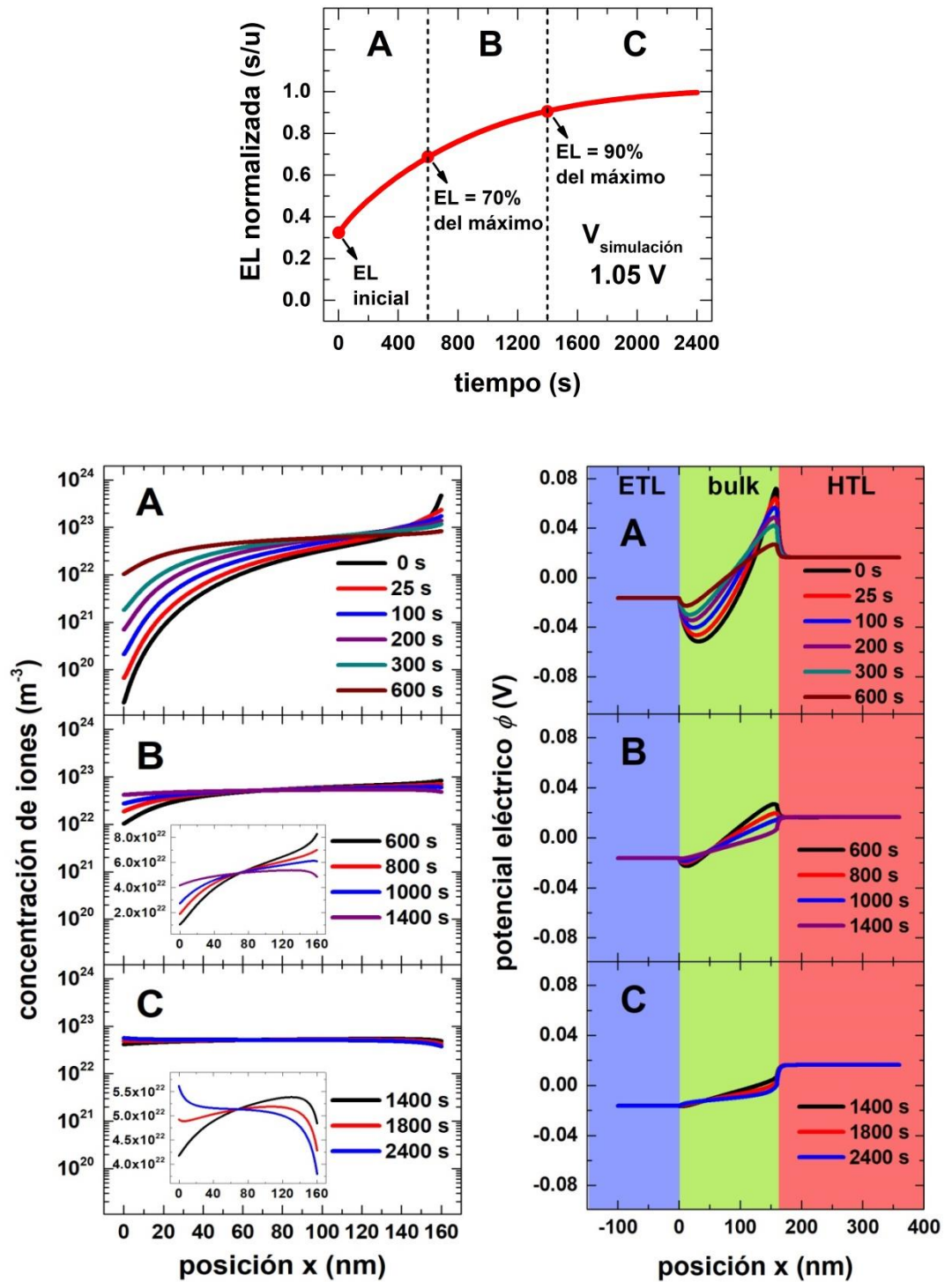


Figura 5.18: Perfil de $EL(t)$ simulado dividido en tres regiones en función de la velocidad de cambio de la intensidad. Las curvas en función de la posición muestran la evolución de la concentración de iones y del potencial eléctrico en función de la posición dentro del dispositivo y del tiempo para cada región.

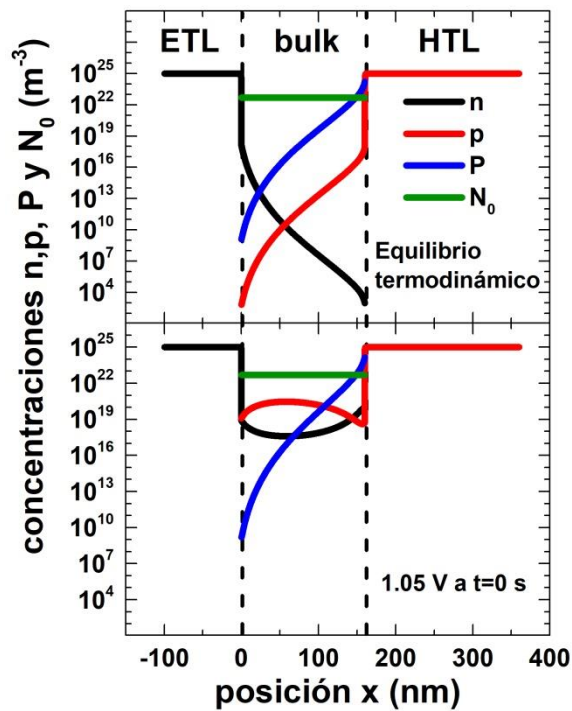


Figura 5.19: Curvas de concentración n , p , P y N_0 en equilibrio termodinámico y en el inicio de la polarización de la celda solar con capas de transporte simétricas.

5.4.6 $J(t)$ y $EL(t)$ a diferentes tensiones de polarización

En esta sección, se muestra la evolución de los perfiles simulados de $EL(t)$ y de $J(t)$ al incrementar la tensión de polarización y se los compara con las mediciones realizadas en las CSP de laboratorio. La Figura 5.20 expone la comparación entre la medición y la simulación, se puede ver que debido al efecto de R_S en la CSP, las tensiones de polarización (medición y simulación) son diferentes. Como se explicó con anterioridad, para determinar un punto de comparación, se modificó la tensión del simulador hasta que los valores de $J(t)$ en estado estacionario coincidan con los medidos. Las curvas de $EL(t)$ en la Figura 5.20, presentan una buena correlación entre la medición y la simulación para las tres tensiones. Por otro lado, los gráficos correspondientes a $J(t)$, muestran que en los tres casos las corrientes medidas poseen una dinámica más rápida que las simuladas. Esta diferencia en la velocidad en los perfiles de $J(t)$ se aprecia mejor en la Figura 5.21, la cual exhibe las curvas normalizadas haciendo foco en la dinámica de las mismas. Se ve que las corrientes medidas alcanzan la estabilidad alrededor de los 500 s, mientras que las simuladas lo hacen a partir de los 1500 s aproximadamente. La Figura 5.21 muestra también, como era de esperarse, el

aumento de $J(t)$ al incrementar el valor de la tensión aplicada. Los resultados de las simulaciones, determinan que la obtención de respuestas más rápidas para $J(t)$ generan también un aumento en la velocidad de la $EL(t)$. Este hecho supone que, el alcance del modelo físico utilizado no permite desacoplar lo suficiente las dinámicas de ambas magnitudes para lograr un mejor grado de correlación en $J(t)$, manteniendo la forma de los perfiles de $EL(t)$. Será motivo de futuros trabajos optimizar el modelo físico para lograr un mejor ajuste entre las simulaciones y las mediciones.

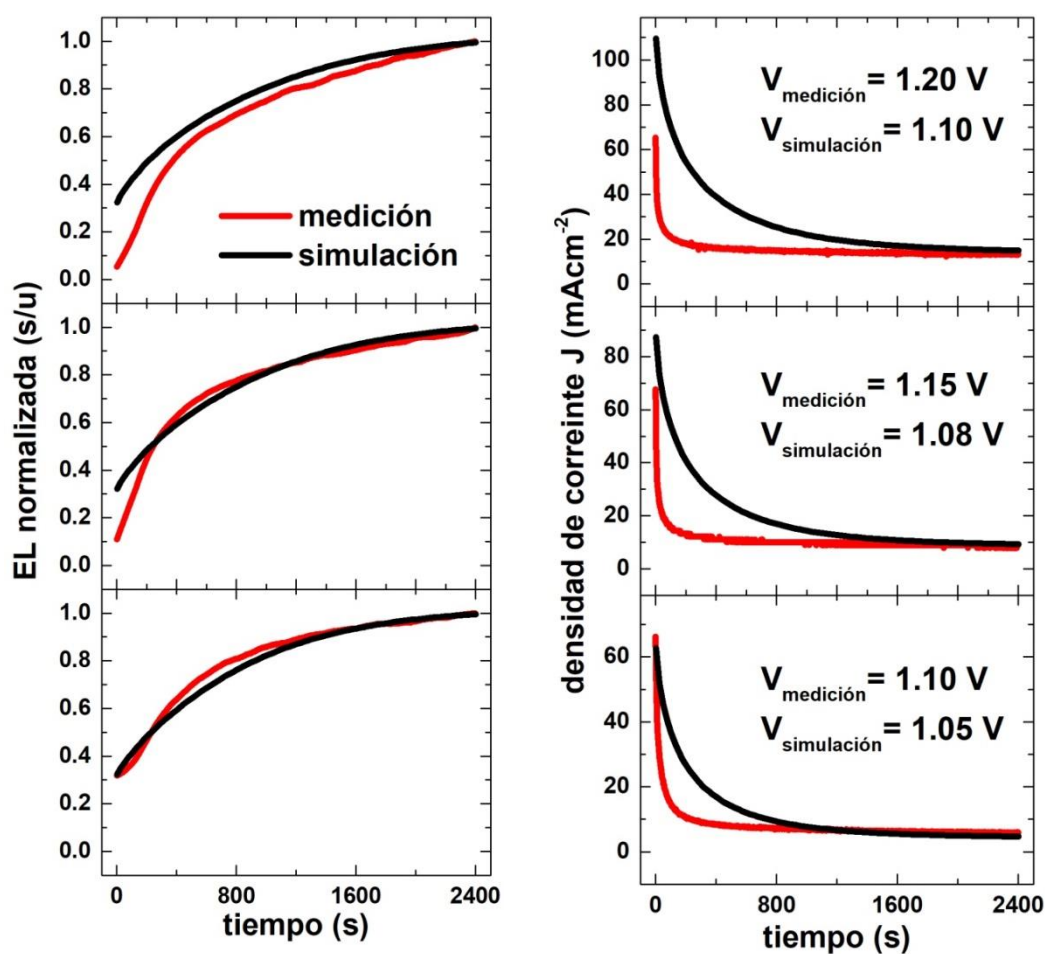


Figura 5.20: Comparación de los perfiles de $EL(t)$ y de $J(t)$ medidos y simulados para diferentes tensiones de polarización.

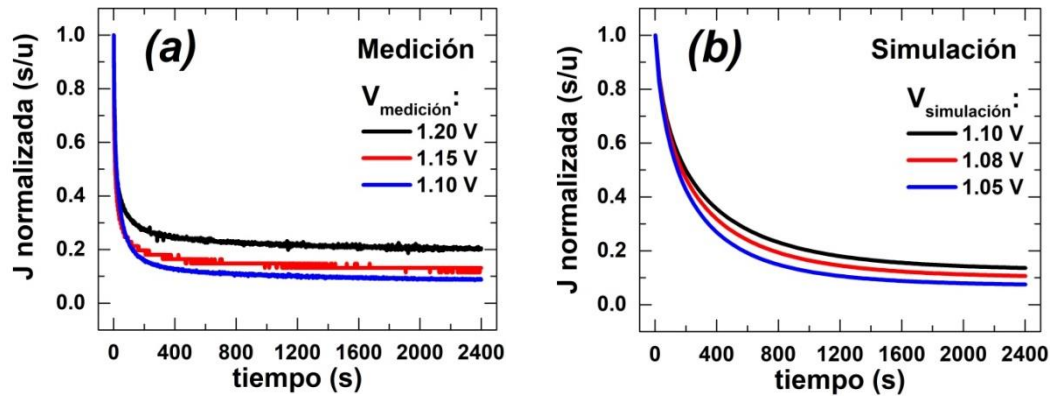


Figura 5.21: Curvas de $J(t)$ normalizadas correspondientes a la medición (a) y a la simulación (b) para diferentes tensiones de polarización.

5.4.7 Celda solar de perovskita MAPI

En el capítulo 4 se presentó el comportamiento temporal de la $EL(t)$ y de la $J(t)$ en celdas MAPI. La Figura 5.22 muestra el comportamiento típico de estas dos magnitudes. A diferencia de las celdas con perovskita doble catión, la $EL(t)$ presenta un intervalo de crecimiento hasta alcanzar un máximo (EL_{MAX}). Luego de EL_{MAX} , la señal decrece hasta un nivel estacionario. Por otro lado, $J(t)$ muestra un comportamiento creciente al inicio de la medición hasta alcanzar un valor de saturación. El intervalo de crecimiento de la señal de $EL(t)$, al igual que en las celdas doble catión y como muestran las simulaciones expuestas en las secciones anteriores de este capítulo, se justificó a través de la aparición y posterior reducción de la barrera de potencial en las cercanías de las interfaces entre el *bulk* y las capas de transporte de cargas (modelo *wiggly band*). Sin embargo, la reducción de la intensidad de $EL(t)$ luego de alcanzar el máximo, se explica a través de la generación de nuevos defectos (posiblemente vacancias [87]) debida a la polarización, los cuales actúan como nuevos centros de recombinación no radiante. El efecto conjunto de los dos fenómenos (el establecimiento y reducción de las barreras de potencial y, la generación de nuevos centros de recombinación no radiante) podrían ser los fenómenos subyacentes en el comportamiento temporal medido en las celdas de MAPI.

La limitación que tiene el código utilizado se encuentra en la no implementación de la generación de nuevos defectos en función del tiempo, siendo este efecto el generador del intervalo de decrecimiento de $EL(t)$. Por esta razón, no es posible

establecer las condiciones de simulación correspondientes a las hipótesis planteadas en el capítulo 4. Será objetivo de futuros trabajos, extender el modelo físico utilizado para alcanzar perfiles simulados compatibles con los obtenidos en celdas MAPI.

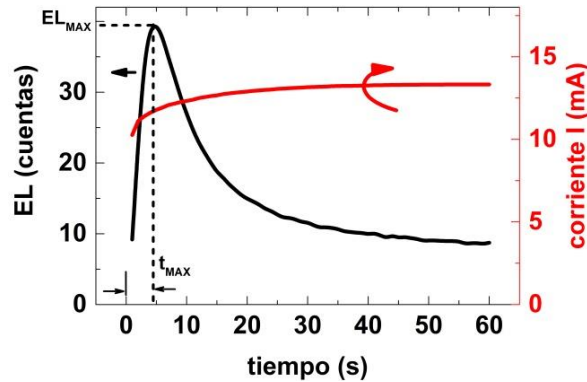


Figura 5.22: Curva típica de intensidad de EL en función del tiempo (eje-y izquierdo) y corriente inyectada (eje-y derecho) para una celda solar de perovskita tipo MAPI.

5.5. Conclusiones

En este capítulo se realizó la simulación de una celda solar de perovskita utilizando el código de MATLAB *IonMonger*. A través de las simulaciones se estudiaron los fenómenos físicos que intervienen y que definen la dinámica de la $EL(t)$ y de la $J(t)$ medidas en las celdas solares de laboratorio doble catión $FACsPb(BrI)_3$ presentadas en el capítulo 4.

El análisis temporal de la electroluminiscencia mostró que la acumulación inicial de iones en zonas cercanas al HTL, a través del establecimiento de barreras de potencial próximas a las capas de transporte, es la causante de que la intensidad de $EL(t)$ inicie en valores bajos. El efecto del campo eléctrico aplicado, que resulta en una difusión de los iones positivos hacia la ETL, reduce y elimina las barreras, lo que permite que la $EL(t)$ crezca al ritmo que se desplazan los iones hasta su punto de reposo. Este resultado está de acuerdo con el modelo de *wiggly band* presentado por Belisle *et. al* en [89] y utilizado en [104] para explicar el comportamiento inicialmente creciente de $EL(t)$ en celdas tipo MAPI. Por otro lado, como los portadores de carga que no llegan a la perovskita recombinan de

forma no radiante en los límites entre el *bulk* y las capas de transporte, los valores de las velocidades de recombinación SRH en las interfaces también se tornan importantes a la hora de establecer la dinámica de $J(t)$. De acuerdo a los parámetros requeridos en las simulaciones para obtener el comportamiento observado en los experimentos, principalmente la velocidad v_{nH} , y por lo tanto la corriente de recombinación de electrones en la unión perovskita/HTL, define el comportamiento temporal de $J(t)$ (ver Figura 5.14).

La configuración utilizada en la recombinación de las interfaces permitió en cierto grado mantener el comportamiento de la $EL(t)$, el cual depende fuertemente del desplazamiento de los iones dentro del *bulk* y por otro, incrementar la velocidad de $J(t)$ logrando los resultados mostrados en la Figura 5.12. A través de la evolución del potencial eléctrico dentro de la perovskita, se estudió el efecto de los iones sobre la $EL(t)$ y la $J(t)$. La forma asimétrica que presentó el potencial eléctrico al inicio de la simulación en la Figura 5.18 (diferencias entre los anchos de las barreras de potencial), motivó realizar un análisis para determinar la causa principal de este comportamiento.

Por un lado, los parámetros utilizados arrojaron un excelente ajuste de la respuesta fotovoltaica, del grado de histéresis de la celda y de los perfiles de $EL(t)$ para diferentes tensiones de polarización. Sin embargo, las curvas medidas de $J(t)$ mostraron, para todas las tensiones, una respuesta más rápida que la simulación. Este resultado llevó a concluir que el modelo físico utilizado no permite desacoplar lo suficiente las dinámicas de $EL(t)$ y de $J(t)$. Por este motivo, será el objetivo en futuros trabajos optimizar el modelo usado para obtener una mejor correlación en $J(t)$ manteniendo los resultados que se presentaron para la curva IV y la $EL(t)$. El análisis de las simulaciones, mostró que el efecto del desplazamiento iónico es un elemento necesario pero no suficiente para justificar la evolución temporal de los perfiles de $EL(t)$ y de $J(t)$ medidos en el laboratorio. Los resultados exponen la necesidad de la existencia de un efecto combinado entre la acción de los iones móviles y de la recombinación en las interfaces para justificar la dinámica de ambas magnitudes.

Capítulo 6

Conclusiones generales

Los métodos experimentales de caracterización aplicados tanto en *films* como en CSP y utilizados de forma complementaria con el proceso de simulación numérica mostraron, en conjunto, ser una herramienta muy útil para avanzar con la comprensión de los fenómenos físicos y constructivos que intervienen en el comportamiento optoelectrónico de este tipo de dispositivos. Los resultados obtenidos en este trabajo, revelaron la compleja interacción existente entre la migración de vacancias iónicas y la recombinación superficial generada por las interfaces establecidas entre la perovskita y las capas de transporte de cargas.

La caracterización mediante la técnica de SSPG en *films* de perovskita de doble catión FACsPb(BrI)₃, exhibió de forma repetible longitudes de difusión superiores a los 1000 nm. El valor de la longitud de difusión obtenido, fue aproximadamente un orden de magnitud mayor que el espesor de la capa de perovskita utilizada en las celdas solares. Este resultado sugiere que la recombinación a través de estados de defectos en las interfaces es el mecanismo de recombinación dominante en las celdas solares de FACsPb(BrI)₃ estudiadas. La observación concuerda con las simulaciones numéricas realizadas en el capítulo 5 para celdas doble catión, donde fue necesario establecer a la recombinación superficial en la interfaz con la capa

HTL como dominante para reproducir los transitorios de intensidad de EL y de corriente inyectada obtenidos de forma experimental en el capítulo 4.

Los experimentos de EL transitoria aplicados en CSP de MAPI y doble catión, utilizando diferentes tensiones de polarización, posibilitaron la caracterización de las dinámicas de cada tipo de celda solar. Las celdas con perovskita MAPI mostraron transitorios de EL no monótonos, con un aumento inicial de la intensidad de EL hasta un valor máximo EL_{MAX} en tiempos entre 1 s y 10 s, y un decaimiento final hasta el estado estacionario alcanzado entre 30 s y 60 s. Los tiempos característicos obtenidos para los dispositivos de MAPI, sugieren que las dinámicas iónicas dentro de la capa de perovskita son las que gobiernan el comportamiento de la $EL(t)$. Se aplicó el modelo de *wiggly band* para justificar el intervalo de crecimiento de la $EL(t)$, utilizando la interacción entre la migración iónica en la perovskita con la recombinación superficial en las interfaces de la celda como fenómenos limitantes del transporte de cargas en el inicio de la medición. Por otro lado, el fenómeno de generación de nuevas vacancias iónicas (nuevos centros de recombinación no radiante) se sugirió como el responsable del decaimiento de la intensidad de $EL(t)$ desde el máximo hasta el estado estacionario. Las características de los transitorios de EL se relacionaron con la tensión de vacío V_{OC} medida bajo iluminación AM 1.5. Se obtuvo una correlación no sólo entre V_{OC} y los valores estacionarios de $EL(t)$, sino también con los correspondientes al pico máximo de intensidad. La correlación con el estado estacionario sugiere que aunque la influencia del movimiento iónico domina el comportamiento de este tipo de celdas solares, es posible conectar la electroluminiscencia con las características de la celda como generador de energía. De acuerdo a los resultados obtenidos aquí, la electroluminiscencia sigue entonces siendo un método relevante para ensayar celdas y paneles de perovskitas en búsqueda de pérdidas en un simple ensayo de polarización y observación con una cámara CCD.

Las CSP doble catión, contrariamente a las celdas de MAPI, exhibieron transitorios de EL monótonamente crecientes durante todo el intervalo de

medición, alcanzado un estado de saturación alrededor de los 2500 s. En función de la evolución temporal de la EL y de la corriente inyectada, se estimó que tanto la distribución como la migración iónica dentro de la perovskita son dominantes en las dinámicas adquiridas. Sin embargo, la ausencia de una región de decaimiento en la señal de $EL(t)$ permitió suponer que el fenómeno de generación de nuevos defectos (generación de centros de recombinación no radiante) no presenta un efecto preponderante en estos dispositivos. También en éste tipo de celdas se observó una correlación entre el valor estacionario de la electroluminiscencia y V_{OC} de la celda, aplicándose las mismas conclusiones mencionadas para las celdas de MAPI, aunque los tiempos de caracterización (del orden de una hora) podrían resultar prohibitivos, dependiendo del ensayo que se requiera realizar.

Complementariamente con los métodos experimentales, se realizó la simulación de una CSP doble catión aplicando el modelo de arrastre y difusión para portadores libres e incorporando dos especies iónicas: vacancias iónicas móviles e iones inmóviles. Mediante el análisis del potencial eléctrico en el inicio de la simulación, se mostró que la acumulación iónica en zonas próximas a las capas de transporte genera el establecimiento de barreras de potencial, el cual limita el ingreso de portadores de carga a la perovskita para recombinar radiativamente. El campo eléctrico aplicado produce el desplazamiento de las vacancias iónicas móviles, reduciendo y eliminando las barreras de potencial iniciales, y permitiendo que la $EL(t)$ crezca al ritmo que se desplazan las vacancias hasta su distribución estacionaria. Este resultado está de acuerdo con la hipótesis planteada en el capítulo 4 para justificar el comportamiento de la $EL(t)$ medida en CSP doble catión. Debido a que los portadores que no alcanzan a ingresar a la perovskita recombinan de forma no radiante en las interfaces de la celda solar, la recombinación superficial se torna determinante para la dinámica de la corriente y, en consecuencia, la electroluminiscencia. Los parámetros que se han encontrado para poder reproducir cualitativamente los transitorios observados mediante la simulación, apuntan a que el efecto combinado entre la difusión de vacancias móviles y la recombinación superficial en las interfaces gobierna los comportamientos dinámicos observados en la $EL(t)$ y la corriente inyectada.

6.1. Posibles líneas de investigación a futuro

Los resultados alcanzados en esta tesis a través de procesos experimentales y de simulación, mostraron que la comprensión de la acción conjunta que existe entre la difusión iónica y la recombinación superficial es fundamental para explicar el comportamiento optoelectrónico en este tipo de dispositivos. A los fines de profundizar sobre este resultado, se plantea la realización de más experimentos de $EL(t)$ dependientes de la temperatura en CSP MAPI utilizando diferentes capas de transporte y contacto, que permitan ponderar en mayor grado la influencia de la recombinación superficial en los transitorios, y compararlos con nuevas simulaciones. El objetivo de esta nueva etapa de medición, será investigar si los máximos observados están relacionados con el cambio de fase cristalina o si son una consecuencia de las propiedades de las interfaces en la celda solar. Por otro lado, con el objetivo de avanzar en forma experimental con el efecto de la recombinación en las interfaces observado en la simulación de celdas doble catión, se proyecta realizar mediciones de $EL(t)$ en este tipo de dispositivos utilizando diferentes capas de transporte de carga. Además, en función de la correlación encontrada entre los valores estacionarios de V_{OC} con la electroluminiscencia, se planifica explorar el comportamiento transitorio de V_{OC} que presentan estos dispositivos debido al proceso de pre-acondicionamiento y analizar la posible correlación con los transitorios de $EL(t)$. El vínculo establecido con el grupo de investigación del Dr. Uli Würfel, posibilitará la realización de esta nueva etapa de experimentos de $EL(t)$ en CSP doble catión.

Los parámetros utilizados en la simulación de la CSP doble catión, arrojaron un excelente ajuste de la respuesta fotovoltaica, del grado de histéresis de la celda y de los perfiles de $EL(t)$ para diferentes tensiones de polarización. Sin embargo, las curvas medidas de corriente mostraron una respuesta más rápida que la obtenida por simulación. Este resultado sugiere que el modelo físico aplicado no permite desacoplar lo suficiente las dinámicas de $EL(t)$ y de $J(t)$. Por este motivo, será el objetivo en futuros trabajos optimizar el modelo aplicado para obtener una mejor

correlación en $J(t)$ manteniendo los resultados que se presentaron para la curva IV y la $EL(t)$.

Además, se plantea ampliar el modelo desarrollado por Courtier [18],[102] incorporando la generación de vacancias iónicas mediante campo eléctrico. Esta modificación posibilitaría la realización de simulaciones complementarias a las mediciones de $EL(t)$ y $J(t)$ en CSP de MAPI del capítulo 4, y avanzar en la comprensión del proceso de generación de nuevos centros de recombinación no radiante en la celda solar [87].

El sistema de medición de SSPG desarrollado abre la posibilidad de extender el proceso de caracterización a *films* fabricados con otros tipos de perovskita. Durante la realización del trabajo no fue posible aplicar la técnica en *films* de MAPI debido a la alta velocidad de degradación que presentaron las muestras. Sin embargo, sería deseable realizar mediciones bajo condiciones que retarden la degradación (por ejemplo en *films* encapsulados), y así obtener la longitud de difusión en este material [63],[106]. Otro de los ensayos necesarios es la caracterización por curvas de tensión-corriente en *films*, que permiten determinar parámetros de transporte de portadores mayoritarios (como la movilidad), e investigar las posibles influencias del transporte iónico sobre los mismos [107].

Bibliografía

- [1]. BP, BP Statistical Review of World Energy June 2020, 2020. <https://www.bp.com>.
- [2].Photovoltaics Report - Fraunhofer ISE [WWW Document], n.d. URL <https://www.ise.fraunhofer.de/en/publications/studies/photovoltaics-report.html> (accessed 10.21.20).
- [3].M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A.W.Y. Ho-Baillie, *Prog Photovolt Res Appl* **26**, 3 (2018).
- [4].M.A. Green, *Nat Energy* **1**, 15015 (2016).
- [5].A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
- [6].M.S.Jamal, M.S. Bashar, A.K.M. Hasan, Z.A. Almutairi, H.F. Alharbi, N.H. Alharthi, M.R. Karim, H. Misran, N. Amin, K.B. Sopian, and Md. Akhtaruzzaman, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **98**, 469 (2018).
- [7].M. Jeong, I.W. Choi, E.M. Go, Y. Cho, M. Kim, B. Lee, S. Jeong, Y. Jo, H.W. Choi, J. Lee, J.-H. Bae, S.K. Kwak, D.S. Kim, and C. Yang, *Science* **369**, 1615 (2020).
- [8].National Renewable Energy Laboratory (NREL) research cell record efficiency chart. <http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>, 2019.
- [9].T. Leijtens, K. Bush, R. Cheacharoen, R. Beal, A. Bowring, and M.D. McGehee, *J. Mater. Chem. A* **5**, 11483 (2017).
- [10].H.J. Snaith, A. Abate, J.M. Ball, G.E. Eperon, T. Leijtens, N.K. Noel, S.D. Stranks, J.T.-W. Wang, K. Wojciechowski, and W. Zhang, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1511 (2014).
- [11].C. Li, S. Tscheuschner, F. Paulus, P.E. Hopkinson, J. Kießling, A. Köhler, Y. Vaynzof, and S. Huettner, *Adv. Mater.* **28**, 2446 (2016).

- [12].S. Meloni, T. Moehl, W. Tress, M. Franckevičius, M. Saliba, Y.H. Lee, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, U. Rothlisberger, and M. Graetzel, *Nat Commun* **7**, 10334 (2016).
- [13].S. Akin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 39998 (2019).
- [14].M. Yan, T. Xiang, X. Yu, J. Xiao, W. Li, Z. Ku, F. Huang, J. Zhong, Y. Peng, and Y. Cheng, *Materials Science in Semiconductor Processing* **115**, 105129 (2020).
- [15].D. Aidarkhanov, Z. Ren, C.-K. Lim, Z. Yelzhanova, G. Nigmatova, G. Taltanova, B. Bapstayev, F. Liu, S.H. Cheung, M. Balanay, A. Baumuratov, A.B. Djurišić, S.K. So, C. Surya, P.N. Prasad, and A. Ng, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **215**, 110648 (2020).
- [16]. K. Taretto, *Celdas Solares: Teoría, Ensayo y Diseño* (Nueva Librería, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2015).
- [17].S.E.J. O’Kane, G. Richardson, A. Pockett, R.G. Niemann, J.M. Cave, N. Sakai, G.E. Eperon, H.J. Snaith, J.M. Foster, P.J. Cameron, and A.B. Walker, *J. Mater. Chem. C* **5**, 452 (2017).
- [18].N.E. Courtier, J.M. Cave, A.B. Walker, G. Richardson, and J.M. Foster, *J Comput Electron* **18**, 1435 (2019).
- [19].J. Nelson, *The Physics of Solar Cells* (Imperial College Press, London, United Kingdom, 2003).
- [20].S.M. Sze and M.-K. Lee, *Semiconductor Devices: Physics and Technology* (Wiley-Interscience, Hoboken, United States of America, 2012).
- [21].M. Goerlitzer, N. Beck, P. Torres, J. Meier, N. Wyrsh, and A. Shah, *Journal of Applied Physics* **80**, 5111 (1996).
- [22].S. Yang, W. Fu, Z. Zhang, H. Chen, and C.-Z. Li, *J. Mater. Chem. A* **5**, 11462 (2017).
- [23].N.J. Jeon, J.H. Noh, W.S. Yang, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S.I. Seok, *Nature* **517**, 476 (2015).
- [24].Z. Li, M. Yang, J.-S. Park, S.-H. Wei, J.J. Berry, and K. Zhu, *Chem. Mater.* **28**, 284 (2016).
- [25].Y.H. Park, I. Jeong, S. Bae, H.J. Son, P. Lee, J. Lee, C.-H. Lee, and M.J. Ko, *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1605988 (2017).
- [26].P. Zhao, W. Yin, M. Kim, M. Han, Y.J. Song, T.K. Ahn, and H.S. Jung, *J. Mater. Chem. A* **5**, 7905 (2017).

- [27].M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **9**, 1989 (2016).
- [28].T. Duong, H.K. Mulmudi, H. Shen, Y. Wu, C. Barugkin, Y.O. Mayon, H.T. Nguyen, D. Macdonald, J. Peng, M. Lockrey, W. Li, Y.-B. Cheng, T.P. White, K. Weber, and K. Catchpole, *Nano Energy* **30**, 330 (2016).
- [29].M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J.-Y. Seo, A. Ummadisingu, S.M. Zakeeruddin, J.-P. Correa-Baena, W.R. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, and M. Gratzel, *Science* **354**, 206 (2016).
- [30].M. Era, T. Hattori, T. Taira, and T. Tsutsui, *Chem. Mater.* **9**, 8 (1997).
- [31].N. Kitazawa, K. Enomoto, M. Aono, and Y. Watanabe, *Journal of Materials Science* **39**, 749 (2004).
- [32].S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J.P. Alcocer, T. Leijtens, L.M. Herz, A. Petrozza, and H.J. Snaith, *Science* **342**, 341 (2013).
- [33].Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5, <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.
- [34].P. Calado, D. Burkitt, J. Yao, J. Troughton, T.M. Watson, M.J. Carnie, A.M. Telford, B.C. O'Regan, J. Nelson, and P.R.F. Barnes, *Phys. Rev. Applied* **11**, 044005 (2019).
- [35].B. Blank, T. Kirchartz, S. Lany, and U. Rau, *Phys. Rev. Applied* **8**, 024032 (2017).
- [36].Q. Wang, Y. Shao, H. Xie, L. Lyu, X. Liu, Y. Gao, and J. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 163508 (2014).
- [37].J. Kim, S.-H. Lee, J.H. Lee, and K.-H. Hong, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1312 (2014).
- [38].N.E. Courtier, J.M. Cave, J.M. Foster, A.B. Walker, and G. Richardson, *Energy Environ. Sci.* **12**, 396 (2019).
- [39].P. Kung, M. Li, P. Lin, Y. Chiang, C. Chan, T. Guo, and P. Chen, *Adv. Mater. Interfaces* **5**, 1800882 (2018).
- [40].G. Yang, H. Tao, P. Qin, W. Ke, and G. Fang, *J. Mater. Chem. A* **4**, 3970 (2016).
- [41].W. Ming, D. Yang, T. Li, L. Zhang, and M.-H. Du, *Adv. Sci.* **5**, 1700662 (2018).
- [42].Zimmermann, E. Zimmermann, K.K. Wong, M. Müller, H. Hu, P. Ehrenreich, M. Kohlstädt, U. Würfel, S. Mastroianni, G. Mathiazhagan, A. Hinsch, T.P. Gujar, M. Thelakkat, T. Pfadler, and L. Schmidt-Mende, *APL Materials* **4**, 091901 (2016).
- [43].C. Li, A. Guerrero, Y. Zhong, and S. Huettner, *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 193001 (2017).

- [44].C. Aranda, A. Guerrero, and J. Bisquert, *ACS Energy Lett.* **4**, 741 (2019).
- [45].T. Chen, Z. Sun, M. Liang, and S. Xue, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 245 (2020).
- [46].J. Idígoras, L. Contreras-Bernal, J.M. Cave, N.E. Courtier, Á. Barranco, A. Borrás, J.R. Sánchez-Valencia, J.A. Anta, and A.B. Walker, *Adv. Mater. Interfaces* **5**, 1801076 (2018).
- [47].D. Ritter, E. Zeldov, and K. Weiser, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 791 (1986).
- [48].U. Rau, D. Abou-Ras, and T. Kirchartz, *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells* (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2011).
- [49].J.S. Blakemore, *Semiconductor Statistics* (Courier Corporation, Chelmsford, Massachusetts, United States of America, 2002).
- [50].I. Balberg, A.E. Delahoy, and H.A. Weakliem, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 992 (1988).
- [51].D. Ritter, K. Weiser, and E. Zeldov, *Journal of Applied Physics* **62**, 4563 (1987).
- [52].T. Fuyuki, H. Kondo, T. Yamazaki, Y. Takahashi, and Y. Uraoka, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 262108 (2005).
- [53].A. Helbig, T. Kirchartz, R. Schaeffler, J.H. Werner, and U. Rau, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 979 (2010).
- [54].T. Kirchartz, U. Rau, M. Kurth, J. Mattheis, and J.H. Werner, *Thin Solid Films* **515**, 6238 (2007).
- [55].T. Kirchartz and U. Rau, *Journal of Applied Physics* **102**, 104510 (2007).
- [56].T. Kirchartz, A. Helbig, W. Reetz, M. Reuter, J.H. Werner, and U. Rau, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **17**, 394 (2009).
- [57].J.A. Giesecke, M. Kasemann, and W. Warta, *Journal of Applied Physics* **106**, 014907 (2009).
- [58].D. Hinken, K. Bothe, K. Ramspeck, S. Herlufsen, and R. Brendel, *Journal of Applied Physics* **105**, 104516 (2009).
- [59].U. Rau, B. Blank, T.C.M. Müller, and T. Kirchartz, *Phys. Rev. Applied* **7**, 044016 (2017).
- [60].D. Ritter, E. Zeldov, and K. Weiser, *Journal of Non-Crystalline Solids* **97–98**, 571 (1987).
- [61].L. Kopprio, C. Longeaud, and J. Schmidt, *Semicond. Sci. Technol.* **34**, 045010 (2019).
- [62].C. Longeaud, F.J. Ramos, A. Rebai, and J. Rousset, *Sol. RRL* **2**, 1800192 (2018).

- [63].I. Levine, S. Gupta, T.M. Brenner, D. Azulay, O. Millo, G. Hodes, D. Cahen, and I. Balberg, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 5219 (2016).
- [64].N. Soleimanioun, M. Rani, S. Sharma, A. Kumar, and S.K. Tripathi, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **191**, 339 (2019).
- [65].J. Tauc, *Materials Research Bulletin* **3**, 37 (1968).
- [66].T. Kirchartz and U. Rau, *Journal of Applied Physics* **102**, 104510 (2007).
- [67].Urbach, F. Urbach, *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953).
- [68].Y. Zhou, Y.-H. Jia, H.-H. Fang, M.A. Loi, F.-Y. Xie, L. Gong, M.-C. Qin, X.-H. Lu, C.-P. Wong, and N. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1803130 (2018).
- [69].K. Nagaya, S. Fujimoto, H. Tampo, S. Kim, M. Nishiwaki, Y. Nishigaki, M. Kato, H. Shibata, and H. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 093901 (2018).
- [70].Y. Hirate, H. Tampo, S. Minoura, H. Kadowaki, A. Nakane, K.M. Kim, H. Shibata, S. Niki, and H. Fujiwara, *Journal of Applied Physics* **117**, 015702 (2015).
- [71].J. Li, H. Du, J. Yarbrough, A. Norman, K. Jones, G. Teeter, F.L. Terry, and D. Levi, *Opt. Express* **20**, A327 (2012).
- [72].Minoura, S. Minoura, K. Kodera, T. Maekawa, K. Miyazaki, S. Niki, and H. Fujiwara, *Journal of Applied Physics* **113**, 063505 (2013).
- [73].J.P. Nicholson, *J. Appl. Phys.* **88**, 4693 (2000).
- [74].E. Sauvain, A. Shah, and J. Hubin, in *Conference Record of the 21th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 1990), pp. 1560–1563.
- [75].D.J. Kubicki, D. Prochowicz, A. Hofstetter, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, and L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 14173 (2017).
- [76].W. Beyer and H. Mell, *Journal of Non-Crystalline Solids* **198**, 466 (1996).
- [77].A. Helbig, T. Kirchartz, R. Schaeffler, J.H. Werner, and U. Rau, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 979 (2010).
- [78].Z. Hameiri, A. Mahboubi Soufiani, M.K. Juhl, L. Jiang, F. Huang, Y.-B. Cheng, H. Kampwerth, J.W. Weber, M.A. Green, and T. Trupke, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **23**, 1697 (2015).
- [79].W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **8**, 995 (2015).
- [80].R.S. Sanchez, V. Gonzalez-Pedro, J.-W. Lee, N.-G. Park, Y.S. Kang, I. Mora-Sero, and J. Bisquert, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2357 (2014).

- [81].E. Bandiello, J. Ávila, L. Gil-Escrig, E. Tekelenburg, M. Sessolo, and H.J. Bolink, *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 18614 (2016).
- [82].O.A. Jaramillo-Quintero, R.S. Sanchez, M. Rincon, and I. Mora-Sero, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1883 (2015).
- [83].K.K. Wong, A. Fakhruddin, P. Ehrenreich, T. Deckert, M. Abdi-Jalebi, R.H. Friend, and L. Schmidt-Mende, *J. Phys. Chem. C* **122**, 10691 (2018).
- [84].Tsai, H. Tsai, R. Asadpour, J.-C. Blancon, C.C. Stoumpos, O. Durand, J.W. Strzalka, B. Chen, R. Verduzco, P.M. Ajayan, S. Tretiak, J. Even, M.A. Alam, M.G. Kanatzidis, W. Nie, and A.D. Mohite, *Science* **360**, 67 (2018).
- [85].S. Ravishankar, O. Almora, C. Echeverría-Arrondo, E. Ghahremanirad, C. Aranda, A. Guerrero, F. Fabregat-Santiago, A. Zaban, G. Garcia-Belmonte, and J. Bisquert, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 915 (2017).
- [86].B. Wu, K. Fu, N. Yantara, G. Xing, S. Sun, T.C. Sum, and N. Mathews, *Adv. Energy Mater.* **5**, 1500829 (2015).
- [87].C. Li, A. Guerrero, S. Huettner, and J. Bisquert, *Nat Commun* **9**, 5113 (2018).
- [88].M. Wang, J. Bian, Y. Feng, Y. Zhang, H. Liu, and Y. Shi, *Materials Science in Semiconductor Processing* **80**, 131 (2018).
- [89].R.A. Belisle, W.H. Nguyen, A.R. Bowring, P. Calado, X. Li, S.J.C. Irvine, M.D. McGehee, P.R.F. Barnes, and B.C. O'Regan, *Energy Environ. Sci.* **10**, 192 (2017).
- [90].W. Tress, N. Marinova, O. Inganäs, Mohammad.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, and M. Graetzel, *Adv. Energy Mater.* **5**, 1400812 (2015).
- [91].Y. Shi, Y. Xing, Y. Li, Q. Dong, K. Wang, Y. Du, X. Bai, S. Wang, Z. Chen, and T. Ma, *J. Phys. Chem. C* **119**, 15868 (2015).
- [92].T.C.M. Müller, B.E. Pieters, T. Kirchartz, R. Carius, and U. Rau, *Phys. Status Solidi C* **9**, 1963 (2012).
- [93].R.L. Milot, G.E. Eperon, H.J. Snaith, M.B. Johnston, and L.M. Herz, *Adv. Funct. Mater.* **25**, 6218 (2015).
- [94].N. Onoda-Yamamuro, T. Matsuo, and H. Suga, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **51**, 1383 (1990).
- [95].F. D. Pérez-del-Rey, B. Dänekamp, C. Dreessen, M. Sessolo, P.P. Boix, and H.J. Bolink, *Adv. Mater.* **31**, 1902692 (2019).
- [96].S.X. Tao, X. Cao, and P.A. Bobbert, *Sci Rep* **7**, 14386 (2017).
- [97].G. Richardson, S.E.J. O'Kane, R.G. Niemann, T.A. Peltola, J.M. Foster, P.J. Cameron, and A.B. Walker, *Energy Environ. Sci.* **9**, 1476 (2016).

- [98].N.E.Courtier (2019), Modelling ion migration and charge carrier transport in planar perovskite solar cells. University of Southampton, Doctoral Thesis, 217pp.
- [99].R. Gottesman, E. Haltzi, L. Gouda, S. Tirosh, Y. Bouhadana, A. Zaban, E. Mosconi, and F. De Angelis, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2662 (2014).
- [100].C. Caddeo, A. Filippetti, and A. Mattoni, *Nano Energy* **67**, 104162 (2020).
- [101].M.T. Neukom, A. Schiller, S. Züfle, E. Knapp, J. Ávila, D. Pérez-del-Rey, C. Dreessen, K.P.S. Zanoni, M. Sessolo, H.J. Bolink, and B. Ruhstaller, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 23320 (2019).
- [102].N.E. Courtier, G. Richardson, and J.M. Foster, *Applied Mathematical Modelling* **63**, 329 (2018).
- [103].S. van Reenen, M. Kemerink, and H.J. Snaith, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3808 (2015).
- [104].P. Calado, A.M. Telford, D. Bryant, X. Li, J. Nelson, B.C. O'Regan, and P.R.F. Barnes, *Nat Commun* **7**, 13831 (2016).
- [105].M. Córdoba, W. Herrera, A. Koffman-Frischknecht, N. Correa, M.D. Perez, and K. Taretto, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53**, 115501 (2020).
- [106].G.W.P. Adhyaksa, L.W. Veldhuizen, Y. Kuang, S. Brittman, R.E.I. Schropp, and E.C. Garnett, *Chem. Mater.* **28**, 5259 (2016).
- [107].F. Ventosinos, A. Koffman-Frischknecht, W. Herrera, M. Senno, J. Caram, M.D. Perez, and J.A. Schmidt, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53**, 415107 (2020).

Publicaciones

El contenido referido a celdas con perovskita MAPI del capítulo 4, se publicó en dos etapas. Resultados y conclusiones preliminares se presentaron en la publicación titulada “*Time dependent electroluminescence in planar and mesoporous methylammonium lead iodide solar cells*” en la 36th *European PV Solar Energy Conference and Exhibition 2019* junto con los autores W. Herrera, A Koffman-Frischknecht, M.D. Pérez y K. Taretto.

Finalmente, los resultados definitivos, se presentaron en la publicación titulada “*Electroluminescence transients and correlation with steady-state solar output in solution-prepared CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells using different contact materials*” en *Journal of Physics D: Applied Physics* junto con los autores W. Herrera, A Koffman-Frischknecht, N. Correa, M.D. Pérez y K. Taretto.

Los resultados de las mediciones (capítulo 4) y simulaciones (capítulo 5) referidas a celdas solares de perovskita FACsPb(BrI)₃, se publicaron en la conferencia nanoGe edición 2020 junto con M. Unmüsig (Fraunhofer ISE, Friburgo, Alemania), U. Würfel (Fraunhofer ISE, Friburgo, Alemania) y K. Taretto.

Una extensión de los resultados del capítulo 5 se halla en preparación para su publicación.