



Caracterización de Nanomateriales para Conversión de Energía

Lic. Daniel Gau de León

Instituto de Física y CINQUIFIMA, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República,

Julio Herrera y Reissig 565, C.C. 30, 11000 Montevideo, Uruguay

✉ dgau@fing.edu.uy

Tribunal: Dr. Ricardo Marotti (Orientador)
Dr. Daniel Ariosa (Presidente)
Dr. José Ferrari
Dr. Daniel Perciante
Dra. Fernanda Cerdá
Dr. Ismael Nuñez (Suplente)



UNIVERSIDAD
DE LA REPUBLICA
URUGUAY



Agradecimientos:

A mi familia y amigos quienes me apoyan incondicionalmente. En especial a mi madre y a mi hermana Soledad quienes me apoyaron en momentos particularmente difíciles. A Ricardo Marotti quien me dio la oportunidad de iniciarme en la investigación científica, compartió en todo momento sus conocimientos conmigo y además me enseñó a trabajar de forma seria y responsable. A mis compañeros de laboratorio, en especial a Javier Pereyra, con quienes he compartido gratos momentos y conversaciones estimulantes.

Contenidos:

Agradecimientos:.....	3
1 Resumen del Trabajo:.....	9
2 Introducción:.....	11
3 Fundamentos.....	15
3.1 Introducción:.....	15
3.2 Semiconductores dopados:.....	22
3.3 Respuesta Óptica de Portadores de Carga Libres–Modelo de Drude:.....	24
3.4 Reflexión en superficies metálicas:.....	27
3.4.1 Ecuaciones de Fresnel:.....	28
3.5 Cálculo de Espesores de Películas Delgadas:.....	31
3.6 Corrimiento Moss-Burstein:.....	34
3.7 Cola de Urbach:.....	36
3.8 Puntos Cuánticos y Efectos de Tamaño:.....	37
3.9 Las Distintas Generaciones de Celdas Solares:.....	40
3.10 Montajes Experimentales.....	43
3.10.1 FTIR.....	43
3.10.2 Medidas de Transmitancia UV-VIS.....	43
3.10.3 Medidas de Reflectancia y Transmitancia.....	45
4 Optimización de Respuesta de Superficies Selectivas Nanoestructuradas.....	49
4.1 Introducción:.....	49
4.2 Teoría:.....	49
4.2.1 Propiedades Ópticas de Mezclas:.....	50
4.2.2 Superficies Selectivas:.....	51
4.3 Trabajos Previos:.....	52
4.4 Resultados:.....	57
4.5 Conclusiones:.....	59
4.6 Perspectivas:.....	59
4.7 Apéndice: XPS (X-ray photoelectron spectroscopy):.....	60
5 Respuesta Fotovoltaica de Celdas Solares de Segunda Generación.....	61
5.1 Introducción:.....	61
5.2 Funcionamiento de Celdas Solares de Juntura Única:.....	62
5.3 Modelo Numérico:.....	70

5.4	Experimental:	74
5.4.1	Estructura y preparación de las muestras:.....	74
5.5	Resultados:	75
5.6	Conclusiones:.....	79
5.7	Perspectivas:	80
5.8	Apéndices:	81
5.8.1	Dependencia de la curva J-V con la presión.	81
5.8.2	Métodos de Preparación:	83
6	Propiedades Ópticas de Nanoestructuras de ZnO.	85
6.1	Introducción:.....	85
6.2	Propiedades Ópticas de Nanopilares de ZnO dopados con Cl:	87
6.2.1	Preparación y estudio morfológico de las muestras:.....	87
6.2.2	Caracterización Óptica en el Infrarrojo:	89
	Análisis de las oscilaciones del espectro de Reflectancia entre 1000 y 3000 nm	90
	Análisis de densidad de portadores libres:	90
6.2.3	Caracterización Óptica UV-VIS:	94
6.2.4	Conclusiones:.....	99
6.2.5	Perspectivas:	99
6.3	Propiedades Ópticas de Nanohilos de ZnO Crecidos por Métodos Sonoelectroquímicos:	101
6.3.1	Preparación de las muestras y Morfología:	101
6.3.2	Caracterización Óptica UV-Vis:	103
6.3.3	Conclusiones:.....	106
6.3.4	Perspectivas:	106
7	Propiedades Ópticas de Nanoestructuras de ZnO Sensibilizadas con Puntos Cuánticos.	107
7.1	QDSSC's Sensibilizadas con CdS:.....	109
7.1.1	Preparación de las muestras y morfología:.....	109
7.1.2	Caracterización óptica:.....	112
7.1.3	Propiedades Fotoelectroquímicas:	118
7.1.4	Conclusiones:.....	119
7.2	Propiedades Ópticas de Nanopilares de ZnO Sensibilizados con PbS:	120
7.2.1	Preparación y estructura de las muestras:.....	120
7.2.2	Estudio de Propiedades Ópticas:.....	123

Caracterización de Nanomateriales para Conversión de Energía

7.2.3	Conclusiones:.....	127
7.3	Perspectivas:	128
7.4	Apéndice: Deposición por método SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction).....	129
8	Conclusiones Generales:	132
9	Publicaciones en revistas arbitradas:.....	135
	Anteriores al comienzo de los trabajos de Maestría:	135
	Durante los trabajos de Maestría:	135
	Submetidos a publicación:	135
10	Presentaciones en Eventos:.....	135
11	Referencias	137

1 Resumen del Trabajo:

Los nanomateriales presentan estructuras de dimensiones entre 1 a 100 nm en al menos una dirección espacial. Sus propiedades físicas y químicas los hacen excelentes candidatos para la implementación de dispositivos más eficientes en el aprovechamiento del recurso solar para la generación de energía. Dos de las tecnologías más utilizadas para lograr este cometido son las superficies selectivas (SS) y las celdas solares. Las SS son materiales con una respuesta óptica que maximiza la absorción de la radiación solar y minimiza las pérdidas por radiación infrarroja mayor a 2.5 μm , permitiendo la conversión de la energía solar en energía térmica. Una de las formas de fabricar SS es depositar nanopartículas metálicas en una matriz cerámica dieléctrica nanoporosa. Esta arquitectura permite alcanzar eficiencias de conversión altas, sin embargo su optimización sigue siendo un tema de investigación importante. Para minimizar costos en el proceso de optimización es fundamental simular numéricamente su comportamiento óptico.

Por otro lado el mercado de las celdas solares está actualmente dominado por celdas de Si cristalino. Estas son costosas debido a que se fabrican con cantidades importantes de materiales de alta pureza. Con el objetivo de reducir la cantidad de material utilizado para la fabricación de celdas solares, reduciendo así costos de fabricación, se desarrollaron las celdas de película delgada, también denominadas de segunda generación. Una tecnología de aprovechamiento del recurso solar totalmente madura debe al menos duplicar las eficiencias alcanzadas actualmente por las celdas de primera y segunda generación, limitadas teóricamente a un 33% de eficiencia por el límite de Shockley-Queisser (SQ). Esto requiere del desarrollo de nuevas tecnologías que no presenten esta limitación a las que se denomina usualmente Celdas de Tercera Generación. Desde principios del siglo XXI se han implementado diversos tipos de Celdas de Tercera Generación utilizando nanomateriales, siendo la eficiencia de los dispositivos obtenidos altamente dependiente de su estructura y composición. Por esta razón caracterizarlos resulta fundamental para optimizar su funcionamiento. En particular las técnicas ópticas de caracterización resultan de gran importancia ya que permiten medir parámetros relevantes para el funcionamiento de las celdas de forma no destructiva.

En el presente trabajo de tesis se trabajó con SS y celdas solares desde un enfoque experimental y numérico. En particular se trabajó en la optimización, por métodos numéricos, de SS nanoestructuradas de alúmina nanoporosa con inclusiones metálicas. Este estudio permitió optimizar la eficiencia de conversión de energía variando su perfil de concentración atómica. En una segunda etapa se trabajó en la caracterización eléctrica de celdas solares de segunda generación, desarrollándose una rutina que calcula los parámetros del modelo eléctrico de un solo diodo a partir de una única curva corriente-voltaje. Conocer estos parámetros brinda una importante herramienta para optimizar su funcionamiento. Posteriormente se trabajó en la caracterización óptica de nanoestructuras de ZnO. En primer lugar se caracterizaron nanopilares de ZnO dopados con Cl en las que se probó, utilizando el modelo de Drude, que aumentando la concentración del precursor del Cl durante la preparación se aumenta el dopaje de los nanopilares. Luego se analizó la influencia de la aplicación de ondas de ultrasonido en el crecimiento por métodos electroquímicos de nanohilos de ZnO. Los resultados muestran que la frecuencia y potencia del ultrasonido tienen una gran influencia en el tipo de estructura obtenida. A continuación se realizó la caracterización óptica de nanoestructuras de ZnO sensibilizadas con nanopartículas de CdS y PbS. Los resultados obtenidos fueron correlacionados con micrografías de las muestras y medidas eléctricas. Esto permitió estudiar la influencia de la morfología y los métodos de preparación en las propiedades ópticas de las nanoestructuras.

Work Summary:

Nanomaterials present structures of dimensions between 1 and 100 nm in at least one spatial direction. Their physical and chemical properties make them excellent candidates for the implementation of devices to harvest solar energy. Two of the most used technologies to achieve this goal are selective surfaces (SS) and solar cells. SS are materials with an optical response that maximizes solar absorption and minimizes infrared radiation loss with wavelength above 2.5 μm allowing conversion of solar energy into thermal energy. One of the forms of obtaining a SS is the deposition of metallic nanoparticles in a nanoporous dielectric matrix. This architecture produces high energy conversion efficiencies, however their optimization is still an important research topic. To minimize optimization costs numerical simulations of their optical properties are fundamental.

On the other hand solar cells market is currently dominated by crystal Si cells. These are expensive since they are fabricated using important quantities of high purity materials. To reduce the amount of material used in the fabrication of solar cells, which also allows to reduce costs, thin film solar cells, also called second generation, were developed. A fully developed technology for solar energy harvesting must at least double the currently achieved efficiencies of first and second generation solar cells, theoretically limited to a 33% efficiency by the Shockley-Queisser limit. This requires the development of new technologies not affected by this limit which are called Third Generation Solar Cells. Since the beginning of the 21th century several kinds of Third Generation Solar Cells were implemented using nanomaterials, however the efficiency of the obtained devices strongly depends on structure and composition. This makes characterization of nanomaterials a very important topic in efficiency improvement. In particular optical characterization technics are of great importance since they allow to measure relevant parameters for the performance of solar cells and are non-destructive.

The topics of the present thesis are SS and solar cells studied from an experimental and numerical approach. In particular the optimization of nanostructured SS fabricated using a nanostructured porous alumina with metallic inclusions, was studied from a numerical point of view. This study allowed to optimize the energy conversion efficiency varying the atomic composition profile. In a second stage the topic of work were second generation solar cells, implementing a routine which allows the extraction of the parameters of the one diode electrical model from a single current-voltage curve was implemented. This parameters are a very useful tool to improve the efficiency of solar cells. Next, the optical properties of ZnO nanostructures was studied by spectroscopy methods. First chloride-doped ZnO nanopillars were characterized and, by using the Drude model, it was proved that an increase in the concentration of Cl during the preparation produces an increase in the doping of the nanopillars. Then the influence of ultrasound in the growth process of ZnO nanostructures prepared by electrochemical methods was studied. The results show that frequency and power of ultrasound have a big influence in the obtained nanostructures. Finally the optical characterization of ZnO nanostructures sensitized with CdS and PbS was done. The results were correlated with samples images and electrical measurements. This allowed the study of the influence in the morphology of nanostructures and the preparation methods in the optical properties of nanostructures.

2 Introducción:

El consumo de energía de la humanidad ha aumentado sostenidamente desde sus inicios hasta la actualidad debido a la capacidad adquirida por el hombre de dominar otras fuentes de energía además de la proporcionada por el alimento ingerido¹. La primera fuente de energía que la humanidad fue capaz de dominar fue el fuego, esto le permitió aumentar su capacidad de procesar el alimento y calefaccionarse. Luego la domesticación de animales le permitió utilizar su energía para trabajar la tierra y así producir más alimento del necesario para sobrevivir. Más adelante el hombre aprendió a utilizar el carbón y a construir las primeras máquinas que le permitieron utilizar la energía del viento y de las corrientes de agua. La invención del motor a vapor durante la primera revolución industrial, que primero fue alimentado con madera y posteriormente con carbón, permitió convertir la energía térmica en energía mecánica, posibilitando la propulsión de vehículos grandes como trenes y barcos. Durante el siglo XIX se comenzó a utilizar intensamente el petróleo refinado y sus derivados para alimentar los motores de combustión interna. Este fluido contiene aproximadamente la misma cantidad de energía por unidad de masa que el carbón pero puede transportarse y almacenarse más fácilmente². A partir de la segunda mitad del siglo XX se incorporó además la energía nuclear a la matriz energética mundial. Gracias al dominio de todos estos recursos en el año 2012 el consumo total de energía por parte de la raza humana alcanzó los 549 quads (o cuatrillones de BTUs) lo que equivale a más de 160.000 TWh³. La intensa y sostenida utilización de combustibles fósiles, en los que aun en la actualidad se basa la producción de energía (Figura 1), ha producido un aumento en la concentración de CO₂ en la atmósfera desde 278 partículas por millón (ppm) en la era pre industrial a un número mayor que 400 ppm en la actualidad. Además del CO₂ otros gases de efecto invernadero como el CH₄, N₂O y gases fluorados, también han aumentado su concentración, siendo el total de concentración equivalente a partículas de CO₂ mayor a 480 ppm⁴. Notablemente, el 75% de este aumento se produjo desde el año 1950⁵. La quema de combustibles fósiles además produce otro tipo de contaminantes atmosféricos como el SO_x, NO_x, materiales particulados, componentes orgánicos volátiles y metales pesados². La acumulación de estos contaminantes en la atmósfera está produciendo cambios en el sistema climático del planeta y debido a la complejidad de este sistema los posibles cambios y riesgos son difíciles de evaluar.

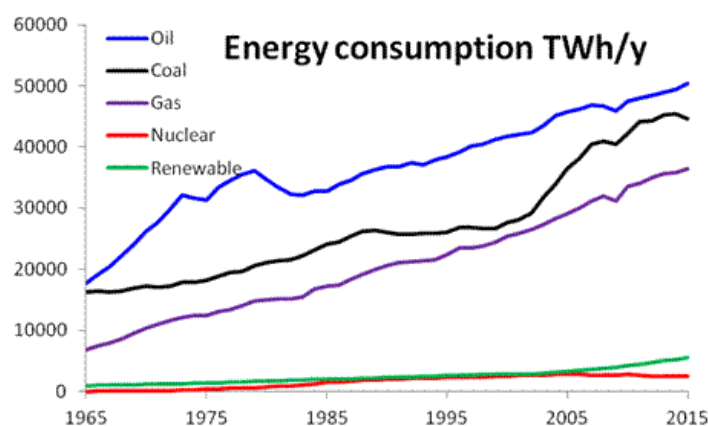


Figura 1: Datos históricos del consumo mundial de las fuentes de energía más importantes.

(Martinburo - Own work, CC BY-SA 4.0,

<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=53803246>)

Además debido a la gran inercia térmica de los océanos el calentamiento producido en la actualidad hace que aunque las emisiones de gases de efecto invernadero se detengan, el tiempo para alcanzar un nuevo equilibrio puede llegar a ser de siglos². Esto hace que la reducción de la emisión de gases de efecto invernadero sea un asunto importante e imperioso.

Los gases de efecto invernadero son producidos prácticamente por todas los sectores de la economía. Por esta razón para disminuir significativamente su emisión se debe atacar el problema con distintos enfoques (Figura 2). Para avanzar en esta dirección se está incrementando la producción de energía a partir de fuentes renovables como la energía eólica y solar, y también se está investigando intensamente en aumentar la eficiencia de las líneas de transmisión que transportan esta energía hacia su lugar de consumo.

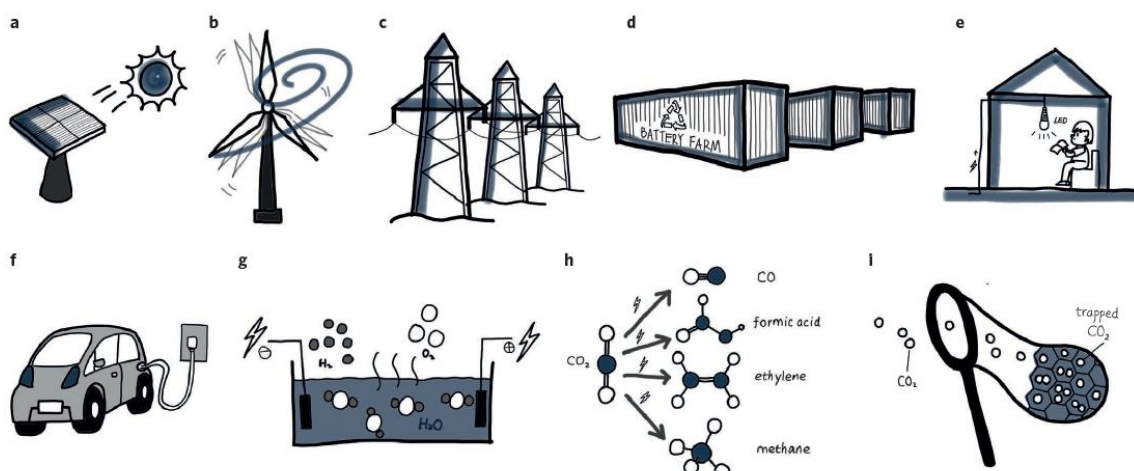


Figura 2: Futuro de las energías renovables. Los avances en ciencias e ingeniería de materiales están incrementando la eficiencia de la generación de energía eléctrica a partir de fuentes de energía limpias y renovables como paneles solares (a), molinos de viento (b) y también se está mejorando la eficiencia de transmisión de la energía producida (c) y las tecnologías para su almacenamiento (d). Una mejora en el manejo de la energía consumida en las edificaciones (e) y un aumento de la cantidad y eficiencia de vehículos eléctricos (f) están disminuyendo la huella de carbono de la población, sobre todo de los países desarrollados. La mejora de los métodos catalíticos y de dispositivos fotoelectroquímicos permite una generación más eficiente de hidrógeno y oxígeno (g) y la conversión del CO₂ en combustibles y químicos (h). Los materiales capaces de capturar el carbono de los procesos industriales (i) producirán una disminución de la cantidad de CO₂ liberado en la atmósfera y podrían permitir capturar el exceso de este gas presente en la atmósfera producto de la actividad humana pasada. Imagen obtenida de referencia ².

Por otro lado también se está poniendo mucho esfuerzo en desarrollar baterías más livianas y capaces de almacenar una mayor cantidad de energía. Estas tecnologías permitirán su utilización en la propulsión de vehículos y en el almacenamiento de energía producida por fuentes renovables que suele ser intermitente⁶. La disminución del costo de las energías renovables también está haciendo que sea rentable la conversión de CO₂ y H₂O en combustibles por métodos catalíticos. Por último, pero no menos importante, se están desarrollando nuevos materiales capaces de capturar el carbono producido por los antiguos métodos de generación de energía y de la actividad industrial. Eventualmente se espera que estas tecnologías alcancen un nivel de desarrollo suficiente para poder también eliminar el exceso de carbono de la atmósfera^{7,8}.

En particular para incrementar la producción de energía por medios renovables el aprovechamiento de la energía solar resulta muy prometedor, ya que se prevé que el Sol siga produciendo energía ininterrumpidamente por unos 5000 millones de años más, y a que la cantidad de radiación solar que llega a la tierra en forma de ondas electromagnéticas en una hora es suficiente para abastecer el consumo de la humanidad durante un año entero. El espectro de esta radiación puede ser modelado aproximadamente como un cuerpo negro a 5250 °C, siendo este espectro también el que llega a las capas altas de la atmósfera de la tierra (espectro amarillo en la Figura 3). Parte de la radiación electromagnética incidente es absorbida por los gases presentes en la atmósfera, principalmente el H₂O, el CO₂ y el O₃. Esto hace que el espectro en la superficie terrestre, espectro rojo de la Figura 3, presente líneas de absorción cuando se lo compara con el de las capas altas de la atmósfera⁹.

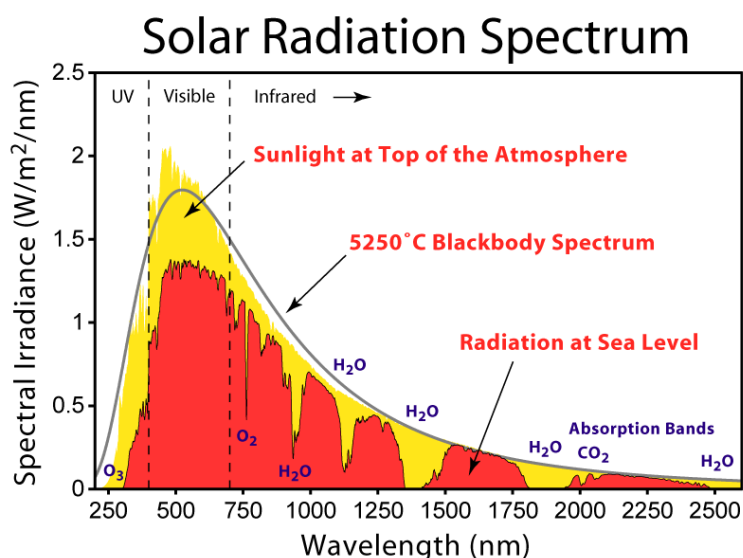


Figura 3: Línea continua: espectro de un cuerpo negro a 5250 C que se aproxima al espectro solar en las capas altas de la atmósfera (amarillo). El espectro en la superficie terrestre si bien mantiene la forma general de los anteriores presenta bandas de absorción producidas por los gases de la atmósfera. Imagen obtenida de www.globalwarmingart.com/wiki.

Dos de las tecnologías más prometedoras que existen en la actualidad para aprovechar este abundante recurso son:

- Celdas solares: permiten la producción de energía fotovoltaica, es decir la producción de energía eléctrica a partir de la energía solar.
- Producción de energía solar-térmica, que engloba a las tecnologías empleadas para convertir la energía solar en energía térmica. Para la producción de energía solar térmica se utilizan superficies selectivas, que se caracterizan por maximizar la absorción de la radiación solar y minimizar las pérdidas de energía por radiación para longitudes de onda mayores a 2.5 μm ¹⁰.

Debido a su gran potencial como dispositivos de aprovechamiento del recurso solar fue que se eligió a este tipo de tecnologías para su estudio en el presente trabajo de tesis. Su funcionamiento y características principales serán desarrollados a lo largo del documento.

Organización del trabajo:

En el capítulo 3 se sintetizan los conceptos necesarios para la comprensión de los trabajos y resultados presentados en los siguientes capítulos. En particular se introduce el concepto de semiconductor y sus características principales, conceptos básicos de óptica, una breve descripción de los conceptos detrás de las celdas solares de tercera generación y los montajes experimentales utilizados para la caracterización de los nanomateriales y su principio de funcionamiento. En el capítulo cuatro se describe el funcionamiento de superficies selectivas y se utiliza un algoritmo para optimizar la respuesta de superficies selectivas compuestas de alúmina nanoporosa con inclusiones metálicas depositadas sobre un sustrato de Aluminio. En el capítulo 5 se describe el funcionamiento de celdas de solares de primera y segunda generación y se definen los parámetros que determinan la eficiencia de la celda. Se discute además el modelo eléctrico de un solo diodo y se describe un algoritmo que permite calcular numéricamente sus parámetros a partir de una única curva de voltaje-corriente. Este modelo es aplicado a celdas solares de segunda generación de TiO_2 y CuInS_2 depositadas sobre un sustrato de vidrio FTO. En el capítulo 6 se estudian las propiedades ópticas de nanoestructuras de ZnO . En particular se estudian los efectos del dopaje de nanopilares con Cl y los efectos de aplicar ultrasonido durante el proceso de crecimiento de las nanoestructuras. Como continuación de la caracterización óptica en el capítulo 7 se estudian las propiedades ópticas de nanoestructuras de ZnO sensibilizadas con nanopartículas de CdS y PbS para su aplicación en celdas solares de tercera generación. En el capítulo 8 se presenta un resumen con los resultados más destacados. Por último en los capítulos 9 y 10 se detallan los trabajos publicados en revistas arbitradas y presentados en congresos.

3 Fundamentos

3.1 Introducción:

Los materiales semiconductores han sido objeto de una intensa investigación desde los inicios del siglo XIX, no solo debido a un interés científico, sino también a la enorme cantidad de aplicaciones que han podido fabricarse a partir de ellos como: diodos rectificadores, transistores, celdas solares, láseres, dentro de muchos otros. Como se explicará más en detalle en las siguientes secciones, puede considerarse que los semiconductores son materiales aislantes con bandas prohibidas (o band gaps) suficientemente estrechos como para permitir que la excitación térmica produzca la transición de una cantidad pequeña de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. La cantidad de electrones que logran hacer esta transición determinan el comportamiento del material, lo que hace a las propiedades de los materiales semiconductores muy dependientes de las impurezas presentes en los cristales. Esta característica hizo que el estudio de los materiales semiconductores fuese muy difícil en las primeras etapas de investigación, y que el estudio sistemático solo fuese posible una vez depurados los métodos de preparación y análisis. A la definición de semiconductor como “aislante con un band gap estrecho” deben agregarse algunas propiedades físicas que caracterizan su comportamiento¹¹:

- Su resistencia disminuye al aumentar la temperatura (al contrario de lo que pasa con los metales).
- Son sensibles a la luz, lo que hace que al ser irradiados su resistividad decrezca.
- Pueden generar contactos rectificadores no óhmicos.
- Presentan efectos termoeléctricos fuertes, es decir un campo eléctrico induce un gradiente de temperatura.
- Su resistividad se encuentra en el intervalo entre 10^{-5} y $10^6 \Omega \text{ cm}$.

Los materiales que presentan estas propiedades son el Si y el Ge (elementos pertenecientes al grupo IV de la tabla periódica), compuestos III-V como el GaAs, GaSb, InP, compuestos IV-VI como el PbS, PbSe, PbTe; compuestos II-VI como el CdSe, CdTe. También se pueden obtener materiales semiconductores a partir de compuestos ternarios como el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y similares.

Una correcta descripción del comportamiento y las propiedades de los sólidos, en particular de los materiales semiconductores, solamente puede lograrse dentro del marco teórico de la mecánica cuántica. Esta teoría postula que los niveles energéticos que los electrones pueden ocupar en un sistema físico, en este caso un sólido, son las soluciones de la ecuación de Schrödinger

$$H\psi = E\psi \quad \text{Ec. 1}$$

Siendo, ψ la función de onda que describe el sistema, E la energía asociada a dicha función de onda y H el Hamiltoniano del sistema que se escribe como la suma de la energía cinética del electrón $\frac{p^2}{2m}$, siendo m la masa del electrón en reposo, y $V(r)$ el potencial de interacción con

el sólido. Es decir

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

Para determinar las propiedades de un sólido el primer paso es determinar los niveles energéticos que satisfacen la ecuación de Schrödinger. El estado del sistema a una temperatura T se obtiene poblando los niveles así hallados de acuerdo a la distribución de Fermi-Dirac correspondiente con esta temperatura. Haciendo esto las propiedades del sistema quedan en principio determinadas. Sin embargo aplicar este método a un sistema específico puede ser particularmente complicado.

Los estados electrónicos de un sólido pueden comprenderse, hasta cierto punto, utilizando un enfoque cualitativo, también llamado aproximación química. Esta consiste en considerar al cristal formado por átomos inicialmente en el infinito y cuyos estados electrónicos, inicialmente discretos, se acoplan al disminuir la distancia que los separa. Al acercarse los electrones que se encuentran orbitando uno de los núcleos comienzan a ser afectados por el potencial del otro núcleo atómico. Esto introduce una perturbación en el potencial que elimina la degeneración como se ilustra en la Figura 4 a. La eliminación de la degeneración se da tanto para el nivel base como para los niveles excitados. El nivel base del sistema, la rama que desciende en la Figura 4, estará ocupada por dos electrones con espines opuestos. Esto causa que la energía del sistema decrezca dando lugar a un enlace covalente. En un cristal con una degeneración N , siendo N del orden del número de Avogadro, al disminuir la distancia entre átomos la degeneración es eliminada y los niveles de energía se mezclan. Las diferencias de energía entre orbitales será muy pequeña, pudiéndose considerar como un continuo, esto representa la aparición de bandas de energía como se ilustra en la Figura 4 b. Podemos decir entonces que las bandas de energía determinan los estados electrónicos permitidos y prohibidos dentro de un sólido. Las bandas de energía que más influyen en las propiedades de un sólido son las formadas por los electrones de valencia de los átomos, que son responsables por la formación de los enlaces. Sin embargo los electrones más cercanos al núcleo también forman bandas que en general se encuentran llenas.

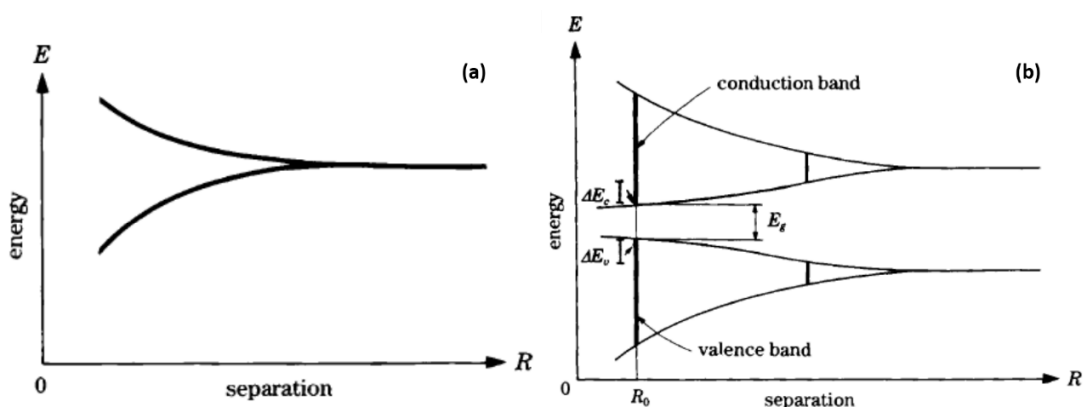


Figura 4: Niveles energéticos en función de la separación (a) en un sistema de dos átomos (b) en un sistema de N átomos (Formación de las bandas de energía). Imagen extraída de referencia¹¹.

En la Figura 4b puede verse además que las bandas de estados permitidos se encuentran separadas por bandas prohibidas. En el caso de que los átomos que forman el cristal sean diferentes, por ejemplo como en el caso del GaAs, se comienza con niveles atómicos no

degenerados, y se obtienen enlaces parcialmente covalentes.

Más formalmente la formación de bandas de energía tiene su origen en la periodicidad del potencial cristalino. En este caso el teorema de Bloch establece que las soluciones de la Ec. 1, llamadas estados de Bloch o funciones de Bloch, en el caso de un potencial periódico $V(x + a) = V(x)$ como el que aparece en un cristal (en este caso unidimensional con período a) son de la forma^{11,12}

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad \text{Ec. 2}$$

cumpléndose además $u_k(x + a) = u_k(x)$. La parte periódica de estas soluciones u_k describe las variaciones de la función de onda dentro de una celda elemental del cristal, mientras que el término exponencial describe las variaciones a distancias largas. Aplicando la Ec. 1 a estas soluciones se obtiene una nueva ecuación que permite determinar $u_k(x)$

$$\left[\left(\hbar k - i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + V(x) \right] u_k(x) = E_k u_k(x)$$

En esta ecuación $k \in \mathbb{R}$ es un parámetro y los valores de x pueden restringirse al intervalo $[0, a)$ ya que $u_k(x)$ es una función periódica. Esta ecuación tiene una forma equivalente a la ecuación de Schrödinger para un átomo, por lo que sus soluciones serán discretas y a la solución asociada a la energía $E_{n,k}(x)$ las llamaremos $u_{n,k}(x)$. Para cada valor de n asociado a una solución al variar k se obtiene una banda de energía, como se ilustra en la Figura 5 para $n = 1, 2, 3$.

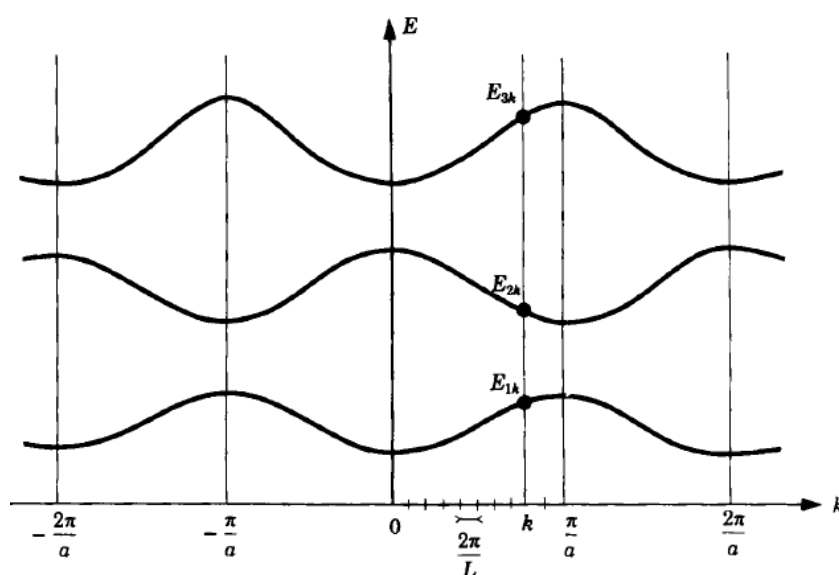


Figura 5: Soluciones de la Ecuación de Schrödinger con un potencial cristalino periódico. El período de las soluciones es $2\pi/a$. Imagen extraída de referencia¹¹.

En caso de no existir una zona de solapamiento entre las bandas con distinto índice n existirán rangos de energía sin estados electrónicos asociados, que son llamados regiones prohibidas o band gaps.

Los números cuánticos n y k que definen un estado electrónico tienen significados distintos. Mientras n es un número entero los valores que puede tomar k están determinados por las condiciones de borde elegidas para el problema. Al considerar las condiciones de borde de Born-von Kármán $\psi(x + L) = \psi(x)$, siendo $L = Na$ el largo del cristal unidimensional y N del orden del número de Avogadro, se obtiene que los valores de k varían de forma cuasi continua en saltos de $2\pi/L$.

Las energías $E_{n,k}$ de los estados de Bloch son funciones periódicas de k , y los estados de Bloch pueden escribirse como:

$$\psi_{n,k}(x) = e^{i(k+l\frac{2\pi}{a})x} u_{n,k+l\frac{2\pi}{a}}(x)$$

Siendo l un número entero.

Debido a la periodicidad de la función $u_{n,k+l\frac{2\pi}{a}}$, $\psi_{n,k}$ también será una función de Bloch para $k' = k + l\frac{2\pi}{a}$. El valor de energía asociada con el estado $E_{n,k}$ será entonces también un autovalor del estado, $|k + \frac{2\pi l}{a}|$ es decir que las energías son periódicas en el espacio de vectores k con período $2\pi/a$. Esta propiedad permite dos formas equivalentes de clasificar los autoestados del Hamiltoniano del cristal. El enfoque reducido, descrito por las curvas gruesas en el intervalo $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ de la Figura 6, en el que para cada valor de k existen soluciones discretas identificadas por el entero n .

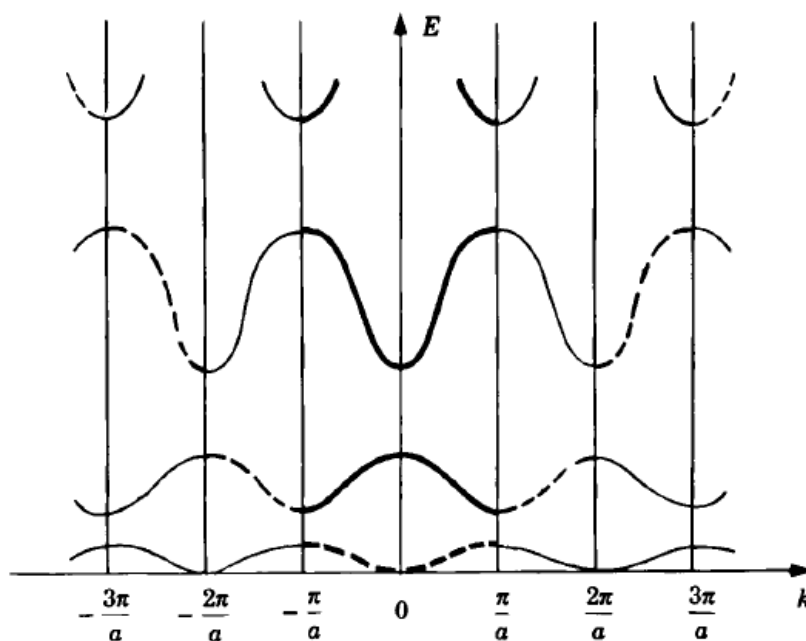


Figura 6: Curvas de dispersión $E(k)$ en un cristal unidimensional. Las curvas con trazo grueso muestran el esquema de zona reducida y las de trazo punteado representan el esquema extendido. Imagen extraída de referencia¹¹.

Por otro lado en el enfoque extendido se retiene solamente una rama de las curvas sucesivas para cada valor de k , la primera en el intervalo $-\frac{\pi}{a} \leq |k| < \frac{\pi}{a}$, la segunda rama en el intervalo $-\frac{\pi}{a} \leq |k| < \frac{2\pi}{a}$ y así sucesivamente. Estas soluciones son representadas en trazo punteado en la Figura 6.

La periodicidad del potencial cristalino tiene otro efecto importante además de la formación de bandas de energía. El movimiento de los electrones en distancias largas, mucho mayores que la constante de la red, está determinado no por su masa en reposo sino por una masa efectiva m^* , que es una magnitud tensorial determinada por la relación de dispersión $E(\vec{k})$ a partir de la expresión

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}$$

siendo α y β las componentes del vector \vec{k} . Puede probarse que un electrón moviéndose dentro de una banda de energía se comporta como una partícula libre con una masa efectiva m^* .

En el diagrama de bandas de un material semiconductor a $T=0$ se denomina banda de valencia a la última banda llena y banda de conducción a la primera banda vacía. Estas dos bandas se encuentran separadas por una energía llamada energía del gap o band gap del material. Las propiedades de los materiales semiconductores se encuentran determinadas por los niveles de energía que se encuentran más próximos al band gap, ΔE_c y ΔE_v en la Figura 4.

Los niveles energéticos de un material pueden determinarse utilizando métodos espectroscópicos, que consisten en irradiar la superficie del material estudiado con un haz de longitud de onda λ (y frecuencia $\nu = c/\lambda$) variable. Si la energía asociada a los fotones de la radiación incidente $h\nu$ es menor que la energía del band gap el haz atravesará el material sin atenuarse, debido a que los fotones no pueden ser absorbidos. Una vez pasado este límite, los fotones pueden ser absorbidos excitando un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. En este caso la intensidad de un haz de luz decrecerá exponencialmente con la distancia recorrida dentro del semiconductor (x) según lo determina la ley de Lambert-Beer

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \tag{Ec. 3}$$

siendo α el coeficiente de absorción del material. Puede probarse que el coeficiente de absorción de un semiconductor es de la forma¹³

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^\gamma \tag{Ec. 4}$$

Siendo γ una constante que depende de la naturaleza de las transiciones electrónicas que determinan la absorción. Las distintas transiciones posibles en un semiconductor se representan en la Figura 7. En primer lugar las transiciones verticales directas entre extremos

(a) se asocian con $\gamma = 1/2$ (b) las transiciones verticales prohibidas con $\gamma = 3/2$ y (c) las transiciones indirectas entre extremos situados en diferentes puntos en la zona de Brillouin con $\gamma = 2$. Estas últimas solo son posibles si en el proceso de absorción además se produce la emisión de un fonón (cuanto de vibración de la red).

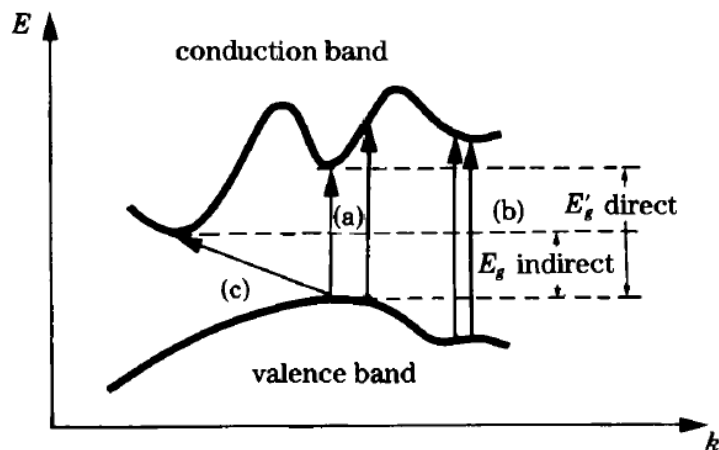


Figura 7: Transiciones ópticas posibles entre la banda de valencia y la banda de conducción. Imagen extraída de referencia¹¹.

En el presente trabajo serán de fundamental importancia las absorciones directas, por lo que una versión simplificada de la deducción del coeficiente de absorción en este caso particular es presentada a continuación. El coeficiente de absorción α puede ser escrito en función de los elementos de la matriz de transiciones ópticas al cuadrado, que llamaremos P_{if} y que definen la probabilidad de ocurrencia de una transición desde un estado inicial i a un estado final f , y de las ocupaciones del estado inicial n_i y el estado final n_f

$$\alpha = A \sum P_{if} n_i (1 - n_f) \quad \text{Ec. 5}$$

La conservación de la energía establece una relación entre las energías de los estados iniciales y finales del electrón y la energía del fotón incidente $h\nu$ (siendo h la constante de Plank)

$$E_f = h\nu + E_i \quad \text{Ec. 6}$$

En la aproximación de primer orden podemos considerar que las bandas son parabólicas es decir que

$$E_f = E_g + \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_e^*} \quad \text{y} \quad E_i = -\frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_h^*}$$

Siendo $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ la llamada constante de Planck reducida, k_i y k_f los vectores de onda de los estados inicial y final respectivamente. Si se desprecia el momento adquirido por los fotones $k_i = k_f = k$ y por lo tanto la Ec. 6 adquiere la forma

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu^*}$$

siendo $\frac{1}{\mu^*} = \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$ el inverso de la masa reducida del sistema, m_e^* y m_h^* las masas reducidas del electrón y del hueco en el material. A partir de la expresión anterior se obtiene

$$k^2 = \frac{2\mu^*(h\nu - E_g)}{\hbar^2}$$

En semiconductores con transiciones permitidas la densidad de estados inicial y final (densidad de estados conjunta que llamaremos n) puede ser calculada a partir de las densidades de estado de las bandas de valencia y de conducción que son respectivamente¹⁴

$$N(E)_v = \frac{(2m_h^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (-E)^{1/2}$$

$$N(E)_c = \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (E - E_g)^{1/2}$$

con la condición que solamente los estados inicial y final con el mismo vector k participen en la transición. Esto da como resultado una expresión para la densidad de estados conjunta

$$n(\nu) = \frac{(2\mu^*)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{para } h\nu > E_g$$

Combinando con los elementos de la matriz óptica se obtiene una expresión para el coeficiente de absorción debido a transiciones interbanda

$$\alpha = \frac{q_e^2 P_{if}^2 (2\mu^*)^{3/2}}{nch^2 m_e^* h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Ec. 7}$$

Siendo q_e la carga del electrón y c la velocidad de la luz en el vacío. Esta relación usualmente

se escribe en la forma simplificada

$$(\alpha h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g) \quad \text{Ec. 8}$$

(Para una deducción más detallada de este resultado consultar^{14,15})

El band gap de un semiconductor se dice que es directo si el estado de mínima energía de la banda de conducción se produce para el mismo valor de k que la máxima energía de la banda de valencia en la zona de Brillouin (Figura 8 a). Si esta igualdad no se cumple el semiconductor se clasifica como indirecto¹⁶ (Figura 8 b). Un electrón que realiza una transición desde la banda de valencia a la banda de conducción, por ejemplo absorbiendo un fotón, se transforma en un portador de carga. Por esta razón la energía del band gap es un parámetro muy importante para determinar la conductividad de un material.

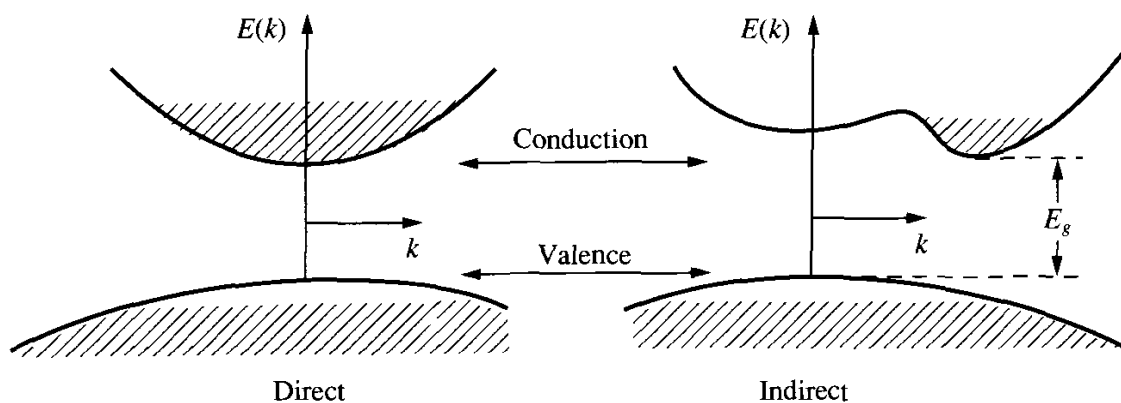


Figura 8: Estructura de bandas de semiconductores directos e indirectos. Figura extraída de ref.¹⁶

3.2 Semiconductores dopados:

Los semiconductores más empleados históricamente para la fabricación de componentes electrónicos son el germanio (Ge) y el silicio (Si), siendo éste último el más empleado en la actualidad por ser mucho más abundante en la naturaleza y poder trabajar a temperaturas mayores. Estos elementos químicos pertenecen al grupo IV de la tabla periódica, por lo que tienen cuatro electrones en su órbita externa, llamados electrones de valencia, que comparten con cuatro átomos adyacentes formando igual número de enlaces covalentes. De esta manera cada átomo posee ocho electrones en su capa externa, formando una red cristalina en la que la unión entre los electrones y sus átomos es muy fuerte haciendo que los electrones no sean capaces de desplazarse fácilmente. Si a una muestra de semiconductor puro (también denominados intrínsecos) del grupo IV se la somete a un proceso controlado de impurificación, en general llamado dopaje, que consistente en introducir átomos de otros elementos del grupo III o del grupo V se produce un aumento en su conductividad ya que se aumenta el número de portadores disponibles para la conducción. El semiconductor obtenido por este proceso se denominará semiconductor extrínseco. Si el dopaje se realiza utilizando impurezas pentavalentes (con cinco electrones de valencia) la impureza utilizará cuatro de sus cinco electrones de valencia para formar los cuatro enlaces covalentes con los átomos de Si vecinos, como se ilustra en la Figura 9 a. El electrón restante al no encontrarse enlazado se

moverá fácilmente por la red cristalina del semiconductor aumentando su conductividad. Por esta razón a estas impurezas se les denomina dadoras de electrones.

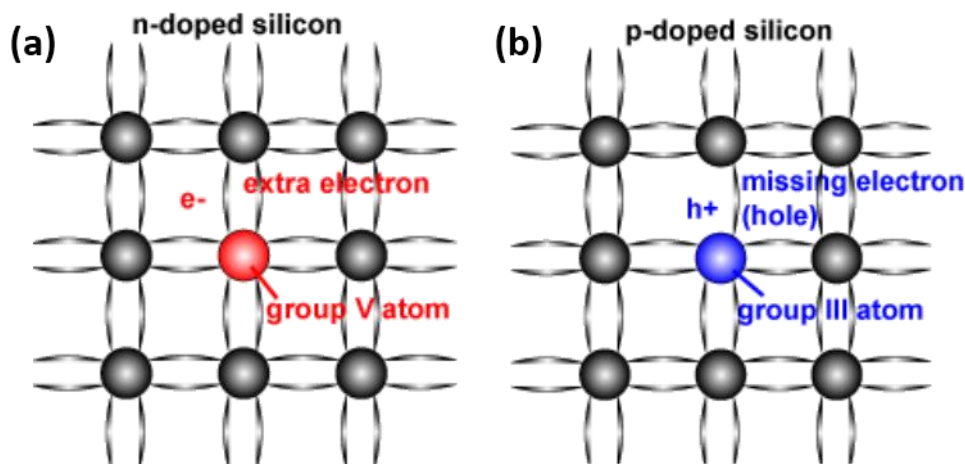


Figura 9: Dopaje de un cristal de Si (a) con impurezas dadoras (elemento del grupo V) (b) con impurezasceptoras (elemento del grupo III).

Si por el contrario en el dopaje se emplean elementos trivalentes los tres electrones de valencia de la impureza se utilizarán para formar enlaces covalentes. A la vacancia de un electrón para formar el enlace restante se le denomina hueco, o simplemente vacancia, y estos aceptan el paso de electrones que no pertenecen a la red cristalina, comportándose así como una carga positiva. Por esta razón a las impurezas trivalentes se les denominaceptoras. Si llamamos N_a y N_d a las concentraciones de las impurezasceptoras y dadoras un *semiconductor tipo p* se construye dopando el semiconductor de forma que $N_a - N_d > 0$. Si esta relación es invertida, obtenemos un semiconductor *con dopaje tipo n*. Una *juntura n-p* se obtiene al poner en contacto una región tipo n con una región tipo p obteniéndose así un semiconductor inhomogeneo en el que las concentraciones de electrones y huecos varían con la posición, incluso en equilibrio termodinámico.

Las impurezas mostradas en la Figura 9 se denominan sustitucionales ya que un átomo del elemento utilizado para el dopaje sustituye a un átomo de Si en la red. Este tipo de impurezas produce estados adicionales dentro del band gap, llamados estados de defecto, que se encuentran cercanos a la banda de conducción para impurezas dadoras (E_d) y cercanos a la banda de valencia en caso de impurezasceptoras (E_a) como se muestra en la Figura 10.

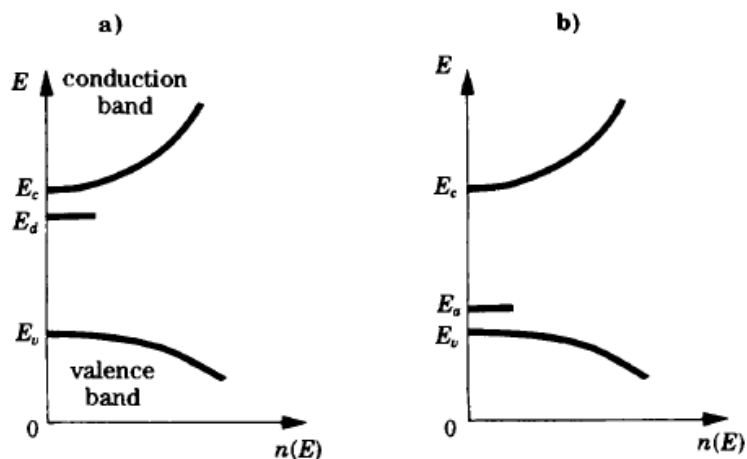


Figura 10: Densidad de estados en el entorno del band gap en la presencia de impurezas (a) dadoras (b)ceptoras. Imagen extraída de referencia ¹¹.

Si ahora se considera una concentración grande de impurezas de forma que se produzca una interacción entre sus orbitales los electrones pasarán a estar deslocalizados dentro del cristal incluso a bajas temperaturas. Esto hace que el material presente conducción eléctrica a cualquier temperatura. La presencia de muchas impurezas dadoras produce entonces un ensanchamiento del nivel E_d haciendo que ya no se encuentren separados de las bandas. Se dice entonces que se forma una banda de impurezas.

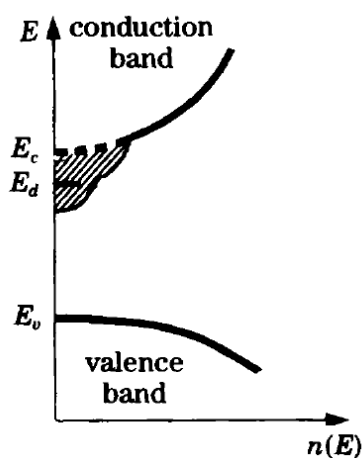


Figura 11: Banda de impurezas formada en el entorno de la banda de conducción por la acumulación de impurezas dadoras. Imagen extraída de referencia ¹¹.

3.3 Respuesta Óptica de Portadores de Carga Libres–Modelo de Drude:

Los efectos de los portadores de carga libre son de gran importancia en el comportamiento óptico de metales y semiconductores con un grado alto de dopaje. El comportamiento óptico de los materiales se encuentra en una función compleja, llamada función dieléctrica, que en su forma más general tiene la forma

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_j \chi_j(\omega) \quad \text{Ec. 9}$$

En la anterior expresión el subíndice j representa los distintos grados de libertad posibles y χ es la susceptibilidad dieléctrica del material, definida como la transformada de Fourier de la función respuesta. El aporte de la presencia de electrones libres a dicha función puede calcularse aplicando la ley de Newton a los electrones moviéndose dentro de la red cristalina bajo la excitación de una onda electromagnética monocromática de amplitud E_0 y frecuencia ω . Consideraremos además que el campo tiene una polarización según la dirección x por lo que el movimiento de los electrones también debe ser en esta dirección. En estas condiciones la ecuación de movimiento de un electrón es

$$m\ddot{x} = qE_0e^{-i\omega t} - b\dot{x}$$

Siendo q y m la carga y la masa del electrón respectivamente y b un término de amortiguamiento introducido para modelar las pérdidas de energía debidas a radiación y colisiones. Despejando de la expresión anterior se obtiene

$$\ddot{x} - \frac{q}{m}E_0e^{-i\omega t} + \gamma\dot{x} = 0$$

Definiendo $\gamma = \frac{b}{m}$ como el coeficiente de amortiguamiento. Dado que la radiación que excita a la partícula tiene polarización en la dirección x , la dependencia de la posición con el tiempo será de la forma

$$x = x_0e^{-i\omega t}$$

La incidencia de la onda electromagnética producirá una separación de cargas positivas y negativas, induciendo así un momento dipolar p dependiente del tiempo

$$p = qx = -\frac{q^2E}{m} \frac{1}{\omega^2 + i\gamma\omega}$$

Por lo tanto la polarización, definida como el momento dipolar por unidad de volumen es

$$P = Np = -\frac{q^2NE}{m} \frac{1}{\omega^2 + i\gamma\omega}$$

siendo N el número de electrones por unidad de volumen. La polarización y la susceptibilidad

se relacionan por la expresión^{14,17}

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad \text{Ec. 10}$$

Combinando estas dos últimas expresiones se obtiene la expresión para la susceptibilidad

$$\chi(\omega) = -\frac{q^2 N}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega^2 + i\gamma\omega}$$

Llamaremos a la cantidad $\sqrt{\frac{q^2 N}{\varepsilon_0 m}}$ la Frecuencia de Plasma ω_p . La relación anterior permite, sustituyendo en la Ec. 9, escribir la función dieléctrica del modelo de Drude como

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad \text{Ec. 11}$$

Separando ahora parte real e imaginaria de la función dieléctrica obtenemos

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad \text{Ec. 12}$$

A partir de la función dieléctrica puede calcularse el índice de refracción complejo, que también será una función de la frecuencia, como¹⁴

$$\hat{n}(\omega) = n(\omega) + iK(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad \text{Ec. 13}$$

La parte real del índice de refracción complejo es el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de fase de la onda en el medio. Por otro lado la parte imaginaria (K), llamada coeficiente de extinción, es la responsable de la atenuación de la onda durante su propagación. En caso de que dicho coeficiente sea distinto de cero la amplitud de la onda se escribe como

$$E = E_0 e^{-\frac{\omega}{c} K z}$$

Y por lo tanto la intensidad de la onda, que es proporcional al cuadrado de la amplitud del campo, se escribe como

$$I(z) = I_0 e^{-2\frac{\omega}{c}Kz}$$

Definiendo el coeficiente de absorción $\alpha = 2\frac{\omega}{c}K(\omega)$ se recupera la expresión antes mencionada de la ley de absorción de Lambert-Beer (Ec. 3).

En la Figura 12 se ilustra el comportamiento de la parte real y la parte imaginaria de la función dieléctrica, así como las constantes ópticas, n y K , calculadas a partir de la Ec. 13. En el límite cuando la frecuencia de la radiación incidente tiende a infinito se obtiene que la parte real de la función dieléctrica y el índice de refracción tienden a 1 y la parte imaginaria de dicha función y las pérdidas tienden a cero.

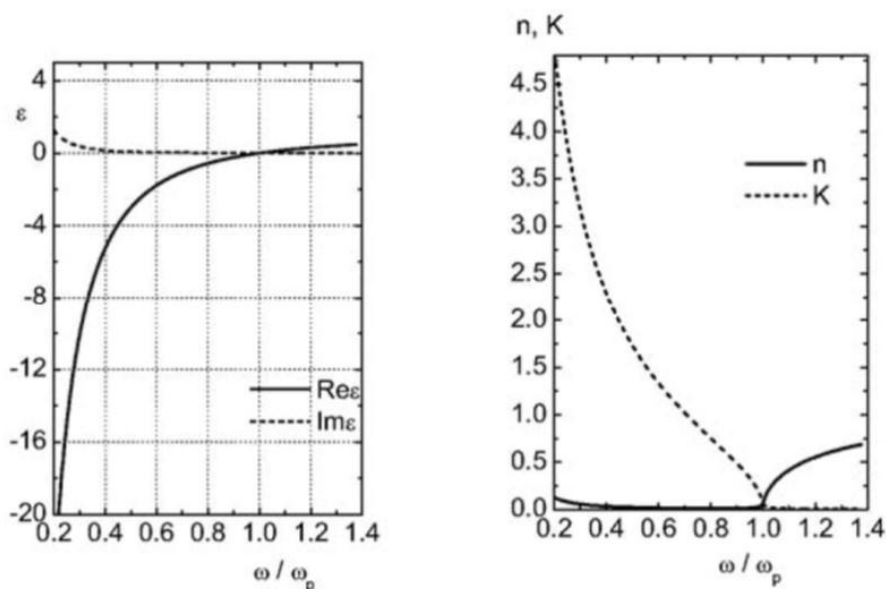


Figura 12: Dependencia de la función dieléctrica y las constantes ópticas del modelo de Drude con la frecuencia. Imagen extraída de referencia ¹⁴.

Este comportamiento es debido a que para frecuencias grandes los electrones no son capaces de interactuar con la radiación incidente. Por lo tanto el comportamiento se aproxima al del vacío. En el extremo opuesto, en que la frecuencia de la radiación es cero, el comportamiento de las constantes ópticas será $\text{Re}(\epsilon) \rightarrow 1 - \frac{\omega_p^2}{4\gamma^2}$, $\text{Im}(\epsilon) \rightarrow \frac{\omega_p^2}{2\omega\gamma}$, $n \approx K \rightarrow \frac{\omega_p}{2\sqrt{\gamma\omega}}$. La tendencia hacia valores infinitamente grandes de n y K puede entenderse como que a frecuencias muy chicas los electrones no oscilarán sino que se alejarán de los núcleos causando una corriente finita y momentos dipolares infinitamente grandes.

3.4 Reflexión en superficies metálicas:

Cuando un haz de luz, de longitud de onda λ e intensidad I_E , incide sobre una superficie se

producen tres procesos: reflexión, absorción y transmisión (Figura 13). Para cuantificar que fracción de la luz incidente es reflejada, absorbida y transmitida se definen las magnitudes

<i>Absorptancia:</i>	$A(\lambda) = \frac{I_A(\lambda)}{I_E(\lambda)}$	$I_A(\lambda)$ =intensidad de luz absorbida.
<i>Reflectancia:</i>	$R(\lambda) = \frac{I_R(\lambda)}{I_E(\lambda)}$	$I_R(\lambda)$ =intensidad de luz reflejada
<i>Transmitancia:</i>	$T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_E(\lambda)}$	$I_T(\lambda)$ =intensidad de luz transmitida

La conservación de la energía en el proceso impone que para cada longitud de onda λ se deba cumplir

$$1 = A(\lambda) + T(\lambda) + R(\lambda). \quad \text{Ec. 14}$$

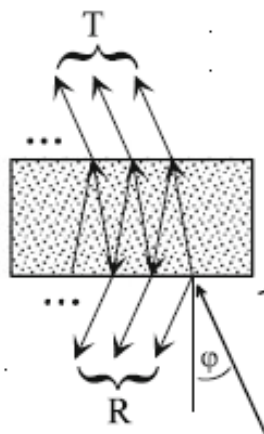


Figura 13: Cuando una onda electromagnética incide sobre un material una parte se refleja, otra se transmite y el resto se absorbe.

3.4.1 Ecuaciones de Fresnel:

Las ecuaciones de Fresnel permiten calcular la reflectancia y la transmitancia de un rayo de luz incidiendo desde un medio 1 a un medio 2, como se ilustra en la

Figura 14, conociendo los índices de refracción de los medios 1 y los estados de polarización de la luz. Estas ecuaciones se derivan a partir de las ecuaciones de Maxwell sin fuentes considerando una onda electromagnética plana que incide sobre una superficie con un ángulo φ , medido respecto de la normal. Consideraremos que la interfaz entre los medios es plana, que los medios 1 y 2 son homogéneos y tienen índices de refracción \hat{n}_1 y \hat{n}_2 respectivamente (que pueden ser complejos). Es de esperar que en el medio 1 se encuentren dos ondas, incidente y reflejada, mientras que en el medio 2 exista solamente una onda transmitida.

Si llamamos ψ al ángulo que forma el rayo transmitido con la normal la relación entre el ángulo φ y el ángulo ψ viene dada por la ley de Snell $\hat{n}_1 \text{sen}(\varphi) = \hat{n}_2 \text{sen}(\psi)$. A partir de las ecuaciones de Maxwell puede probarse que la dirección del campo eléctrico de una onda

electromagnética \vec{E} es normal a la dirección de propagación determinada por el vector \vec{k} . Por lo tanto \vec{E} puede ser representado como la suma de dos componentes, una paralela al plano de incidencia (\vec{E}_p , componente-p) y otra normal a dicho plano (\vec{E}_s , componente-s). Los versores que representan las direcciones s y p se representan en la

Figura 14 b como \hat{e}_s y \hat{e}_p respectivamente.

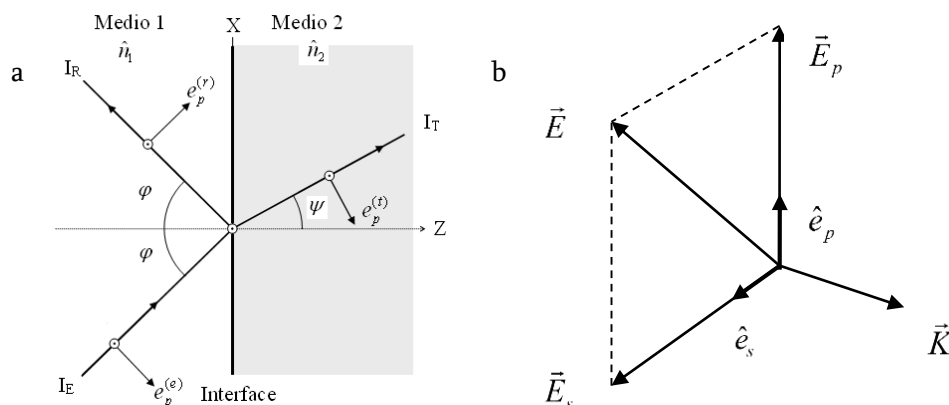


Figura 14: Incidencia de un rayo de luz en la interface entre un medio 1 y un medio 2 con de índices de refracción complejos \hat{n}_1 y \hat{n}_2 respectivamente.

La interfaz tendrá diferentes efectos sobre las componentes s y p del campo incidente, para describirlos se definen los coeficientes de transmisión y reflexión

Coefficientes de reflexión:

$$r_p = \frac{E_p^{(r)}}{E_p^{(e)}} \qquad r_s = \frac{E_s^{(r)}}{E_s^{(e)}}$$

Coefficientes de transmisión:

$$t_p = \frac{E_p^{(t)}}{E_p^{(e)}} \qquad t_s = \frac{E_s^{(t)}}{E_s^{(e)}}$$

En estas definiciones (e), (r) y (t) definen las ondas electromagnéticas incidente, reflejada y transmitida respectivamente. A partir de las ecuaciones de Maxwell se obtienen expresiones para t y r, escritas en función de los índices de refracción de los medios y de los ángulos de incidencia y de transmisión para las componentes s y p del campo eléctrico. Dichas ecuaciones se conocen como ecuaciones de Fresnel y sus expresiones finales son¹⁴

Para la polarización-p:

$$r_p = \frac{\hat{n}_2 \cos(\varphi) - \hat{n}_1 \cos(\psi)}{\hat{n}_2 \cos(\varphi) + \hat{n}_1 \cos(\psi)} \qquad t_p = \frac{2\hat{n}_1 \cos(\varphi)}{\hat{n}_2 \cos(\varphi) + \hat{n}_1 \cos(\psi)}$$

y para la polarización-s:

$$r_s = \frac{\hat{n}_1 \cos(\varphi) - \hat{n}_2 \cos(\psi)}{\hat{n}_1 \cos(\varphi) + \hat{n}_2 \cos(\psi)} \quad t_s = \frac{2\hat{n}_1 \cos(\varphi)}{\hat{n}_1 \cos(\varphi) + \hat{n}_2 \cos(\psi)}$$

Elevando al cuadrado estos resultados se obtienen expresiones para la transmitancia y la reflectancia

$$R = |r|^2 \quad T = 1 - R = \frac{Re(\hat{n}_2 \cos(\psi))}{Re(\hat{n}_1 \cos(\varphi))} |t|^2$$

El coeficiente $\frac{Re(\hat{n}_2 \cos(\psi))}{Re(\hat{n}_1 \cos(\varphi))}$ en la expresión de la transmitancia tiene su origen en el cambio de medio que experimenta la onda electromagnética. En incidencia normal se obtiene que la Reflectancia puede calcularse a partir del índice de refracción complejo como:

$$R = \left| \frac{\hat{n}_1 - \hat{n}_2}{\hat{n}_1 + \hat{n}_2} \right|^2 \quad Ec. 15$$

Consideremos el caso en que una onda electromagnética incide en forma normal desde un medio con $n_1 = 1$ a un medio metálico con índice de refracción complejo $\hat{n}_2 = n + ik$. De la ecuación de Fresnel en incidencia normal obtenemos que el espectro de Reflectancia será de la forma¹⁴

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad Ec. 16$$

En la Figura 15 se muestran los espectros de Reflectancia experimentales de la plata (línea continua), oro (punteado largo) y cobre (punteado corto). En el espectro de la plata se observa una Reflectancia grande en todo el espectro visible, esto es lo que le da un color gris a una muestra de este material iluminada con luz blanca. En el caso del oro se produce absorción en la zona del azul y el violeta lo que hace que este metal presente una apariencia amarilla-anaranjada al ser iluminado con luz blanca. Por último el cobre además es absorbido el color verde lo que produce se característico color rojizo.

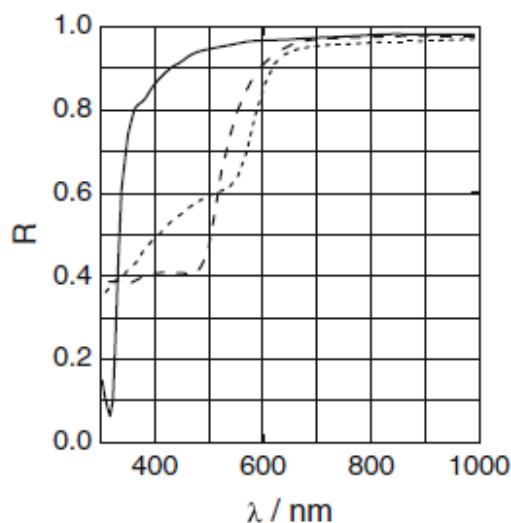


Figura 15: Espectros de Reflectancia experimentales para la plata (línea sólida), el oro (línea punteada larga) y el cobre (línea punteada corta). Imagen extraída de referencia ⁵.

El modelo de Drude predice una reflectancia de aproximadamente 99% en todo el espectro visible para todos los metales que no es lo observado en los resultados experimentales descritos anteriormente. Por otro lado para $\lambda > 650$ nm las Reflectancias son todas muy próximas entre si y se aproximan al 100% indicando que el modelo puede utilizarse para describir la respuesta óptica para longitudes de onda grandes. Las desviaciones observadas son debidas a la respuesta de los electrones ligados que no son considerados en el modelo. La contribución de estas cargas puede ser introducida considerando un modelo de múltiples osciladores.

3.5 Cálculo de Espesores de Películas Delgadas:

Consideraremos que una película es delgada cuando la luz viajando en su interior se comporta como luz coherente. En el caso de una película de espesor d índice de refracción n_2 que se encuentre iluminada por un haz de ancho espectral $\Delta\lambda$ y centro λ esta se comportará como una *película delgada* si se cumple:

$$d \ll \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} \frac{1}{2\pi n_2}$$

En el caso de una onda electromagnética incidiendo en una película delgada, de índice de refracción \hat{n}_2 , que se encuentra entre otros dos medios, de índices de refracción \hat{n}_1 y \hat{n}_3 , como se muestra en la Figura 16, la incidencia de la onda producirá reflexiones y transmisiones múltiples dentro de la película que interferirán de forma coherente. Esta configuración es llamada usualmente de sustrato semi-infinito.

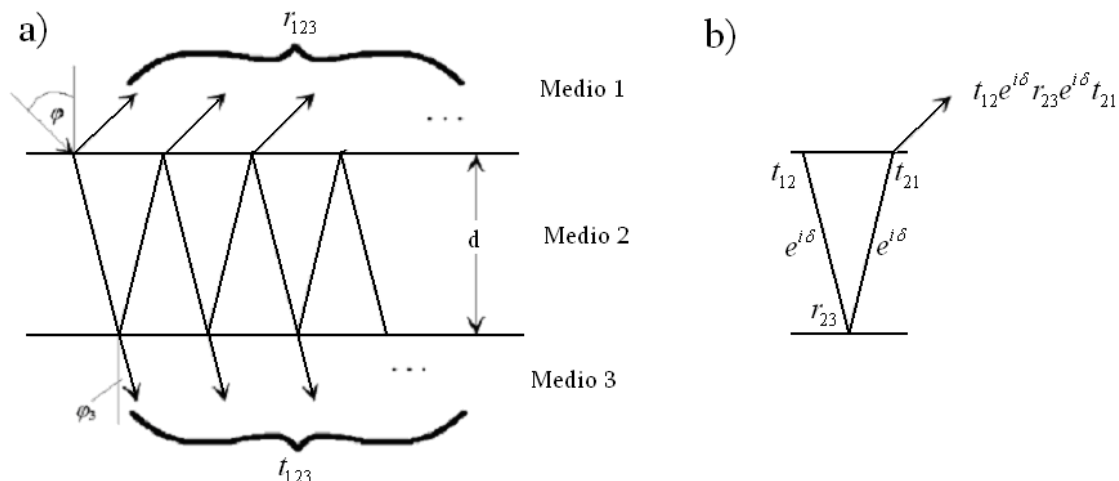


Figura 16: a) Reflexiones múltiples de la onda incidente dentro de una película delgada. b) contribución de la onda que se refleja dentro de la película una sola vez al coeficiente de reflexión de la película. Imagen adaptada extraída de referencia ¹⁴.

Si consideramos que r_{ij} y t_{ij} representan los coeficientes de reflexión y transmisión cuando la luz pasa del medio i al medio j ($i, j = 1, 2, 3$) y llamamos 2δ a la variación de fase, posiblemente compleja, en una reflexión completa entonces el coeficiente de reflexión entre el medio 1 y 3 se escribe como

$$r_{123} = r_{12} + t_{12}e^{i\delta}r_{23}e^{i\delta}t_{21} + t_{12}e^{i\delta}r_{23}e^{i\delta}r_{21}e^{i\delta}r_{23}e^{i\delta}t_{21} + \dots$$

Que utilizando una serie geométrica puede reescribirse como:

$$r_{123} = r_{12} + \frac{t_{12}r_{23}t_{21}e^{2i\delta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\delta}} \tag{Ec. 17}$$

Un análisis similar al anterior nos da como resultado para el coeficiente de transmisión de la película:

$$t_{123} = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\delta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\delta}} \tag{Ec. 18}$$

La fase δ introducida por la propagación de la onda dentro del medio puede calcularse geoméricamente a partir de la Figura 16 b obteniéndose

$$\delta = 2\pi v d \sqrt{n_2^2 - \sin^2(\varphi)} \quad \text{Ec. 19}$$

siendo $v = \lambda^{-1}$. En medios que producen atenuación de la onda incidente el índice de refracción se vuelve complejo al igual que δ , esto hace que el factor $e^{i\delta}$ describa un amortiguamiento de la onda dentro de la película.

Para el caso de amortiguamiento despreciable los coeficientes de Fresnel y δ son reales. Por lo tanto la transmitancia y la reflectancia toman la forma:

$$T = \frac{\frac{n_3 \cos(\varphi_3)}{n_1 \cos(\varphi)} t_{12}^2 t_{23}^2}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12} r_{23} \cos(2\delta)} \quad \text{Ec. 20}$$

$$R = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12} r_{23} \cos(2\delta)}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12} r_{23} \cos(2\delta)} \quad \text{Ec. 21}$$

El caso de sustrato semi-infinito, si bien es irreal, permite entender el comportamiento oscilatorio encontrado en los espectros de reflectancia de las películas delgadas, llamado patrón de interferencia. De la Ec. 19 vemos que δ es proporcional al número de onda, esto hace que el espectro de reflectancia $R(\lambda)$ tenga oscilaciones debidas a los términos trigonométricos presentes en la Ec. 21.

Otro aspecto importante de la Ec. 21 es que puede deducirse una expresión para el espesor de la película, d , a partir del patrón de interferencia presente en el espectro de reflectancia. Los extremos de dicho patrón corresponderán con los extremos del término $\cos(2\delta)$. Esto equivale a decir que el argumento del término coseno sea un múltiplo de π . Si llamamos j al orden de un extremo particular podemos escribir:

$$2\delta = 4\pi v d \sqrt{n_2^2 - \sin^2(\varphi)} = j\pi \quad \text{con } j = 0,1,2,3 \dots \quad \text{Ec. 22}$$

Por lo tanto el extremo correspondiente al orden j se encuentra a la frecuencia

$$v_j = \frac{j}{4d \sqrt{n_2^2 - \sin^2(\varphi)}}$$

En general el orden correspondiente a un determinado máximo no es conocido, por lo que el espesor de la película no puede determinarse directamente. Sin embargo si se consideran dos extremos distintos, correspondientes a las frecuencias v_j y $v_{j+\Delta j}$, puede determinarse el espesor de la película a partir de la diferencia entre dichas frecuencias, ya que

$$d = \frac{\Delta j}{4(v_{j+\Delta j} - v_j)\sqrt{n_2^2 - \text{sen}^2(\varphi)}} \quad \text{Ec. 23}$$

3.6 Corrimiento Moss-Burstein:

Al calcular la estructura de bandas se considera que todos los estados a los que un electrón puede hacer una transición se encuentran libres. En un semiconductor real esto no es cierto, lo que produce desviaciones entre lo predicho por la teoría y lo obtenido experimentalmente. Estas desviaciones, conocidas como efecto Moss-Burstein, son debidas a¹²

1. **Cambios en la función de distribución:** Un semiconductor degenerado se define como aquel en el que el nivel de Fermi está situado dentro de la banda de conducción o de la banda de valencia. En el caso particular de un semiconductor degenerado tipo-n el nivel de Fermi está dentro de la banda de conducción por lo que los estados correspondientes al mínimo de esta banda se encuentran ocupados. Esto provoca que la energía necesaria para producir una transición desde la banda de valencia hacia la banda de conducción sea mayor que la del band gap. Es decir que se produce un aumento en la energía del borde de absorción óptico como se ilustra en la Figura 17.

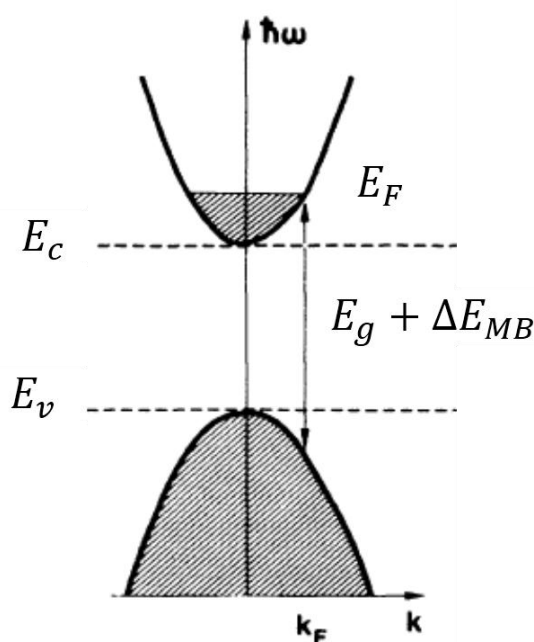


Figura 17: Diagrama de bandas de un semiconductor degenerado.

A temperaturas bajas el primer nivel de energía libre dentro de la banda de conducción es el que tiene una energía E_F . En la aproximación de bandas parábolicas esta energía corresponde con un vector de onda

$$k = \sqrt{\frac{2m_e^*}{\hbar^2} (E_F - E_c)}$$

El valor de energía en la banda de valencia correspondiente con este k es

$$E = E_v - \frac{m_e^*}{m_h^*} (E_F - E_c)$$

Por lo tanto el aumento en el valor del band gap es

$$\Delta E_{MB} = (E_F - E_c) \left(1 + \frac{m_e^*}{m_h^*} \right)$$

La energía de Fermi se relaciona con la densidad de electrones libres n a través de la expresión¹²

$$n = N_c F_{1/2} \left(\frac{E_F - E_c}{kT} \right)$$

Siendo $F_{1/2}$ la integral de Fermi y N_c la densidad de estados en la banda de conducción. Cuando se cumple además la condición $E_F - E_c \gg kT$ la integral de Fermi puede ser aproximada por el valor

$$F_{1/2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{E_F - E_c}{kT} \right)^{3/2}$$

Si además se toma como valor para N_c el de la densidad de estados en el borde de la banda de conducción

$$N_c = 2 \left(\frac{m_e^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

Se obtiene una expresión para el corrimiento del borde de absorción igual a

$$\Delta E_{MB} = \frac{\hbar^2}{8m_e^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} \left(1 + \frac{m_e^*}{m_h^*} \right) = \frac{\hbar^2}{8\mu^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} \quad \text{Ec. 24}$$

Siendo μ^* la masa reducida del sistema

2. Renormalización de Band Gap.

Cuando la densidad de portadores en un semiconductor es alta además del aumento en el valor del band gap por efecto Moss-Burstein se produce también una disminución en este parámetro causada por el cambio en la naturaleza y la intensidad de interacción de los portadores de carga y el cristal del semiconductor. Este efecto es llamado Renormalización de Band Gap y sus efectos se consideran utilizando una corrección fenomenológica¹⁸

$$\Delta E_g = \Delta E_{MB} - B \left[\frac{n - n'}{n'} \right]^\gamma \quad \text{Ec. 25}$$

Siendo ΔE_{MB} el corrimiento por efecto Moss-Burstein, B y γ parámetros de ajuste que dependen del semiconductor y n' la concentración de electrones a la que comienza la reducción del band gap. Esta corrección debe ser considerada para densidades de electrones $n > n'$.

3.7 Cola de Urbach:

Idealmente en la dependencia del coeficiente de absorción con la energía de los fotones incidentes $E = h\nu$ se debe observar un aumento brusco a partir de E_g como se ilustra en la Figura 18. Sin embargo en materiales reales el aumento observado, llamado cola de Urbach, es suave y puede modelarse por una función exponencial¹⁹

$$\alpha(E) = \alpha_0 e^{\frac{E - E_g}{E_0}}$$

En esta expresión E_0 es llamado parámetro de ensanchamiento, y representa una medida empírica del ensanchamiento del borde de absorción. Se atribuye a transiciones entre las colas de las bandas por debajo de los bordes, originadas en el desorden presente en los cristales reales respecto del cristal perfecto. Dichos defectos pueden provenir de la presencia de átomos utilizados para dopar el semiconductor y la incertidumbre generada en las bandas de energía provenientes de las vibraciones de la red.

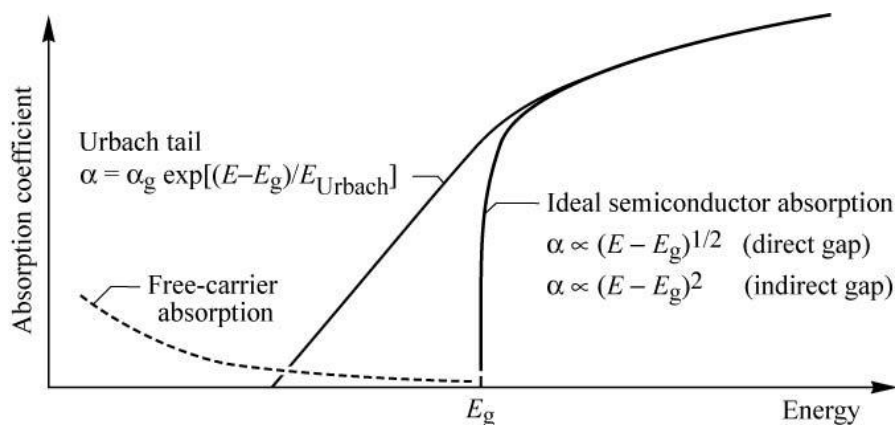


Figura 18: Dependencia de α con la energía para un semiconductor. Teóricamente se predice un aumento abrupto de α a partir de E_g , mientras que experimentalmente se obtiene un aumento suave.

Debido a que la estimación del parámetro de ensanchamiento obtenida con el modelo exponencial puede estar influenciada por una relación señal-ruido grande de la medida y por la región dónde se hace el ajuste puede utilizarse un segundo método para el cálculo del parámetro de Urbach. Este consiste en ajustar los datos experimentales α vs $h\nu$ por una función sigmoideal^{20,21}.

$$\alpha = \frac{\alpha'}{1 + e^{\frac{E_U - h\nu}{E_0}}}$$

Siendo α' una absorción constante y E_U es otro parámetro, llamado foco de Urbach, que puede ser asimilado a la energía del band gap²². Esta curva tiende al modelo exponencial para el límite $h\nu \ll E_U$, pero satura para un valor límite α' cuando $h\nu \gg E_U$. Esto permite modelar correctamente las inflexiones de las absorciones.

3.8 Puntos Cuánticos y Efectos de Tamaño:

Los puntos cuánticos (QD's) son nanocristales formados por materiales semiconductores con un tamaño que es del orden de la longitud de onda de de Broglie de los electrones. Esto hace que exhiban comportamientos cuánticos, más específicamente los excitones (pares electrón-hueco que se mantienen correlacionados debido a interacción Coulombiana) formados dentro de un QD se encuentran confinados en las tres direcciones espaciales. Se caracterizan además porque sus propiedades electrónicas se encuentran entre las que tienen los semiconductores bulk y las que tienen los átomos del semiconductor. Las propiedades de los QD dependen fuertemente de su tamaño, en particular su band gap - llamaremos así a la mínima energía necesaria para la formación de un éxciton, si bien en general no existen bandas de energía en QD's aislados - aumenta al disminuir su tamaño. La magnitud de dicho cambio depende de las masas efectivas (m^*) de los electrones dentro del QD.

De acuerdo con uno de los principios de la mecánica cuántica el comportamiento de los electrones dentro de un QD está determinado por su función de onda. Esta se obtiene

resolviendo la ecuación de Schrödinger (Ec. 1). Los QD de un tamaño de algunos nanómetros se comportan como pozos de potencial tridimensionales, estando los electrones confinados en su interior. Por lo tanto el espectro electrónico dentro de un QD es un conjunto discreto de valores. Resolviendo la Ecuación de Schrödinger para una caja tridimensional, modelo de confinamiento más sencillo posible, de dimensiones L_x, L_y, L_z (el potencial es cero dentro de la caja, por lo que el electrón se comporta como una partícula libre, e infinito fuera de ella por lo que la posibilidad de encontrarlo fuera de la caja es cero) se obtiene que la función de onda para los electrones en dicha caja es²³:

$$\psi_{n_x n_y n_z} = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right)$$

Siendo las energías permitidas del sistema los valores

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2 \pi^2}{2m} \left[\left(\frac{n_x}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z}\right)^2 \right]$$

Y el vector de onda

$$\vec{K} = \frac{n_x \pi}{L_x} \hat{x} + \frac{n_y \pi}{L_y} \hat{y} + \frac{n_z \pi}{L_z} \hat{z}$$

Si se considera a los puntos cuánticos como partículas esféricas de radio R un cálculo similar al anterior utilizando un pozo de potencial esférico, es decir $V = 0$ si $r \leq R$, $V = \infty$ si $r > R$, muestra que el corrimiento en la energía del nivel superior de la banda de valencia (HOMO) y el nivel inferior de la banda de conducción (LUMO) varían con respecto a los bordes de la banda de valencia y de conducción del material bulk como $1/R^2$. Esto provoca que al disminuir el tamaño del QD el band gap del punto cuántico aumente, como se ilustra en la Figura 19 a. Esta variación produce también un corrimiento hacia el azul del espectro de Absorción. El corrimiento del valor del band gap hacia energías mayores al disminuir el tamaño de los QD's se conoce usualmente como efectos de confinamiento cuántico o efectos de tamaño.

El tamaño de un QD puede calcularse a partir del ensanchamiento de los picos en un patrón de difracción de rayos X, utilizando la fórmula de Scherrer

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Ec. 26}$$

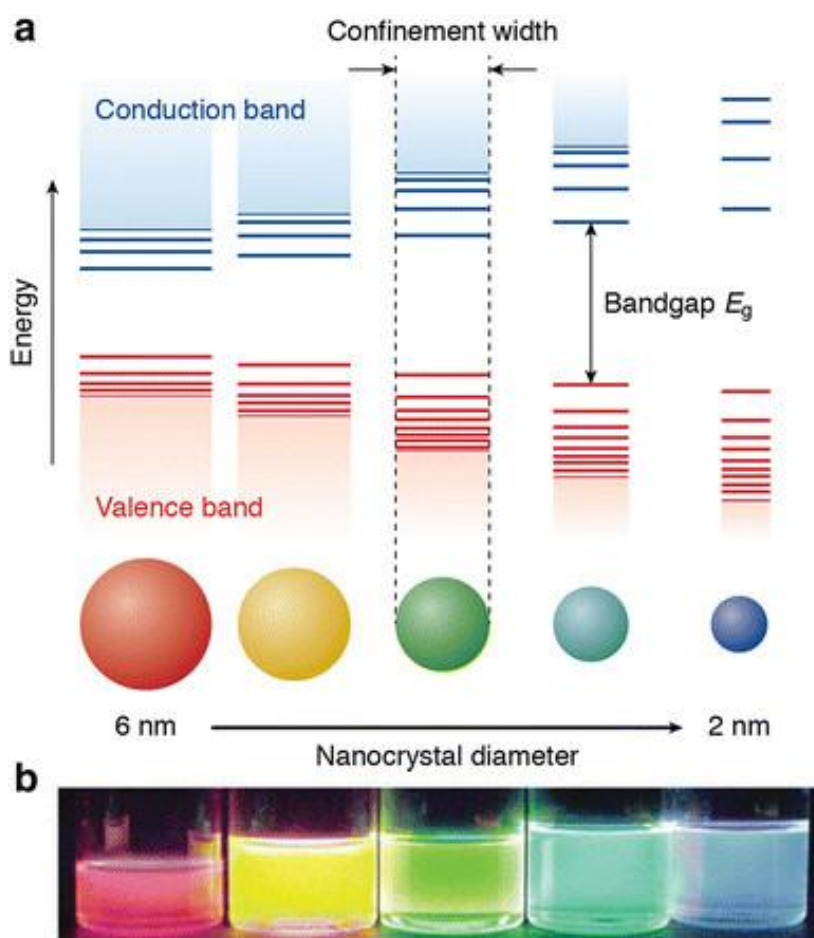


Figura 19: (a) Representación esquemática de los efectos de confinamiento cuántico: el band gap de los QD's (o más precisamente la diferencia entre los niveles HOMO y LUMO) del nanocrystal aumenta al disminuir el tamaño mientras que en los bordes de las bandas aparecen niveles discretos de energía. Al disminuir el tamaño de los QD's también se obtiene un aumento en la separación entre los niveles de energía en los bordes de las bandas (b) Fotografía de QD's coloidales de CdSe de diferentes tamaños iluminados con una lámpara UV en oscuridad.

En esta expresión $D(= 2R)$ es el tamaño medio de los dominios cristalinos, que pueden ser de un tamaño menor o igual que los tamaños de grano, K es un factor de forma con un valor cercano a 1 y que depende de la forma de los dominios cristalinos, λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, β es el ensanchamiento del pico (Full Width at Half Maximum) luego de sustraer el ancho instrumental y θ es el ángulo de Bragg al que se produce la difracción.

Otra forma de calcular el tamaño de los puntos cuánticos en QD's de semiconductores con un band gap chico es utilizando el Modelo Hiperbólico de Bandas (HBM por sus siglas en Ingles) que da una relación entre la energía del band gap de los puntos cuánticos y su radio^{24,25}

$$E_{QD} = \sqrt{E_{Bulk}^2 + \frac{2\hbar^2 E_{Bulk} \pi^2}{R^2} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)}$$

Donde E_{QD} es la energía del band gap, E_{Bulk} es el valor del band gap del material bulk, R es el radio de los puntos cuánticos, m_e^* y m_h^* son las masas efectivas del electrón y el hueco en el material. Despejando de esta ecuación se obtiene:

$$R = \sqrt{\frac{2\hbar^2 E_{Bulk} \pi^2}{E_{QD}^2 - E_{Bulk}^2} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)} \quad \text{Ec. 27}$$

3.9 Las Distintas Generaciones de Celdas Solares:

El primer reporte de una celda solar, fabricada en base a silicio cristalino, data del año 1954²⁶. Este descubrimiento estimuló el cálculo de la eficiencia máxima que este tipo de dispositivos podía alcanzar y su dependencia con el band gap del material semiconductor a partir del cual se fabricaran. En el año 1961 Shockley y Queisser encontraron una solución a este problema²⁷. El resultado de sus cálculos para la eficiencia máxima de celdas de juntura única, iluminada con radiación solar AM1.5, en función del band gap del semiconductor (o más precisamente de su borde de absorción, que en general es menor que E_g) se muestran en la Figura 20 b como una curva continua. En esta figura también se muestran las eficiencias más altas obtenidas experimentalmente hasta el momento en función del borde de absorción del material semiconductor a partir del cual fueron fabricadas. Los resultados teóricos muestran que la eficiencia máxima de una celda solar de juntura única se alcanza utilizando semiconductores con un band gap de 1.34 eV y es de aproximadamente 33.7 %. Esta cota es usualmente conocida como límite de Shockley-Queisser (SQ). Una forma de sobrepasar esta cota es concentrar la luz solar sobre la superficie de la celda solar utilizando medios ópticos. La eficiencia máxima calculada bajo iluminación concentrada en función de la energía del band gap del semiconductor utilizado se muestra en una línea punteada en la Figura 20. Otra de las ventajas que da la utilización de luz concentrada es que permite disminuir el área de las celdas.

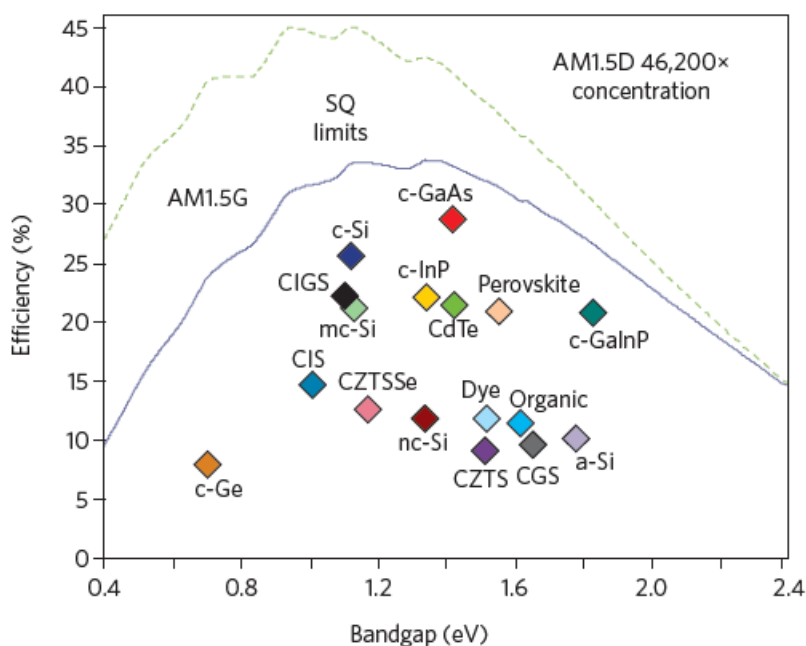


Figura 20: Eficiencia de una celda solar de unión única en función del band gap del semiconductor a partir del cual es fabricada bajo iluminación AM1.5 (trazo continuo) y utilizando luz solar concentrada (Trazo punteado). Mayores valores experimentales obtenidos hasta el momento para los distintos materiales semiconductores (\diamond). Imagen obtenida de referencia²⁸.

Al poco tiempo del descubrimiento de estos dispositivos resultó claro que debían ser sustituidos por una nueva generación, que requirieran una menor cantidad de material para su fabricación. Esta nueva generación de celdas es llamada de segunda generación y se basa en películas delgadas de materiales semiconductores⁹. La eficiencia de las celdas solares de segunda generación está limitada por los mismos principios que los de primera generación, por lo tanto tienen el mismo límite máximo de eficiencia. Una tecnología de aprovechamiento del recurso solar totalmente madura debe al menos duplicar las eficiencias de las celdas de primera y segunda generación. Esto implica el desarrollo de nuevas tecnologías que no estén limitadas por el límite SQ. Estas nuevas tecnologías son las denominadas celdas de tercera generación. Algunos de los enfoques propuestos hasta la fecha para alcanzar esta meta son^{9,28}:

- **Celdas Tándem o Multijuntura:** Se utilizan múltiples junturas p–n depositadas una sobre la otra de forma que el band gap de los semiconductores utilizados disminuya en la dirección en la que incide la luz. Puede probarse teóricamente que una celda ideal de infinitas junturas alcanza una eficiencia de 68% bajo iluminación AM1.5 y de 86% utilizando luz solar concentrada⁹. En la actualidad este tipo de celdas han sido implementadas habiéndose alcanzado una eficiencia de 38.8% en una celda de 5 junturas con iluminación sin concentrar²⁹ y de 46% en una celda de cuatro junturas utilizando luz solar concentrada a 508 soles³⁰. Este tipo de celdas tienen la desventaja de ser extremadamente costosas y difíciles de fabricar.
- **Celdas Multibanda:** En esta aproximación se intenta aprovechar los fotones solares con energías menores a la energía del band gap formando una banda intermedia entre la banda de conducción y la banda de valencia. En teoría esto puede ser logrado

utilizando defectos en un material semiconductor host³¹. Si bien este enfoque resulta atractivo, los avances experimentales para la implementación de este tipo de celdas han sido escasos.

- **Manipulación de la longitud de onda de los fotones:** Una de las principales razones por las que el límite de SQ se aleja tanto de la eficiencia ideal del 100% es que muchos de los fotones incidentes tienen una energía mayor que la del band gap del semiconductor utilizado. Este exceso de energía es desperdiciado, ya que se traslada a la red en forma de calor. Una de las maneras de evitar este problema es manipular la luz solar antes de la absorción. Uno de los enfoques más exitosos es la utilización de concentradores luminiscentes. Moléculas dye o puntos cuánticos dentro de una matriz dieléctrica absorben la radiación solar y la re emiten en una dirección aleatoria a energías menores en una banda muy estrecha cerca del borde de absorción del semiconductor que compone la celda solar. Una fracción importante de la radiación re emitida alcanzará la celda, por reflexión interna total, en la que será absorbida con una gran eficiencia para generar portadores de carga. Utilizando este diseño se han alcanzado eficiencias mayores a 7%³².
- **Celdas de Portadores Calientes:** Esta propuesta consiste en aprovechar el exceso de energía de los portadores generados por la absorción de fotones con una energía mayor que la energía del band gap, denominados portadores calientes, antes de que esta sea transferida a la red por emisión de fonones. Este proceso permite aumentar el fotovoltaje de las celdas si los portadores calientes son capturados por contactos eléctricos a la celda solar con funciones de trabajo adecuadas.
- **Generación de múltiples pares electrón-hueco por Ionización de Impacto.** Basan su funcionamiento en la creación de más de un par electrón-hueco, por el proceso denominado ionización de impacto, al absorber fotones con energías mayores a dos veces la energía del band gap del semiconductor. Esto permite la generación de un número mayor de portadores de carga a partir del exceso de energía de los portadores calientes.

Los materiales nanoestructurados (también denominados nanomateriales), definidos como aquellos que presentan una longitud menor a 100 nm en al menos una dimensión espacial, son buenos candidatos para permitir la implementación de celdas solares de tercera generación^{33,34}. Los nanomateriales presentan propiedades diferentes a los materiales bulk o películas delgadas del mismo material, debido a que poseen una relación superficie/volumen mayor y a que pueden exhibir efectos de cuantización debido al confinamiento. La utilización de nanomateriales para la producción de energía fotovoltaica presenta básicamente dos beneficios. En primer lugar permite reducir la cantidad de material utilizado en la fabricación de las celdas, debido a que las nanoestructuras son capaces de reducir las pérdidas por reflexión y utilizar técnicas de atrapamiento de luz (light trapping). Si además se utilizan nanoestructuras cilíndricas (nanohilos, nanopilares, etc) pueden fabricarse junturas p-n radiales, haciendo que la dirección de colección de portadores sea perpendicular a la dirección de absorción de la luz. Esto permite reducir el tiempo de colección de los portadores de carga generados y por lo tanto relajar los requisitos de la pureza de los materiales utilizados en la fabricación de la celda³³. Otra aproximación es la utilización de puntos cuánticos. La variación del tamaño de estos nanocristales permite ajustar su band gap por efectos de confinamiento

cuántico y la dinámica de relajación de los portadores generados por la absorción de fotones con energía mayor que la del band gap³⁵. En segundo lugar las celdas solares nanoestructuradas ofrecen una camino importante hacia celdas con eficiencia mayor que la dada por el límite SQ ya que tienen un límite teórico máximo de $\approx 42\%$ bajo iluminación solar AM1.5³⁶.

3.10 Montajes Experimentales

3.10.1 FTIR

Uno de los equipos utilizados para medir espectros de Reflectancia en el infrarrojo fue el espectrómetro Shimadzu IR Prestige-21 (FTIR Fourier Transform Infrared Spectrometer) equipado con el módulo SRM-8000A (Figura 21). Este permite medidas en el intervalo entre 1300 y 25000 nm. (El mencionado equipo se encuentra en el Laboratorio de Biomateriales de la Facultad de Ciencias. Se agradece a Santiago Botasini y Eduardo Mendez por permitir su utilización.).



Figura 21: Espectrómetro Shimadzu IR Prestige-21 (FTIR) y módulo SRM-8000.

Esta técnica permite obtener el espectro infrarrojo de una muestra mediante la transformada de Fourier de un interferograma (señal medida por el detector del FTIR). La instalación del accesorio SRM-8000A permite medir el espectro de Reflectancia especular de la muestra colocada en la parte superior del módulo. A partir del espectro de Reflectancia obtenido experimentalmente puede calcularse la Transmitancia de la muestra utilizando las relaciones de Kramers-Kronig¹⁴.

3.10.2 Medidas de Transmitancia UV-VIS

Para las medidas de Transmitancia en el UV cercano y visible (desde 200 a 850 nm) se utilizó el montaje experimental mostrado en la Figura 22. Este consta de una fuente de luz, en el caso representado un simulador solar, con el que se excita la muestra analizada. La luz transmitida es recogida por una fibra óptica acoplada a un espectrómetro Ocean Optics Flame-S-UV-VIS-ES conectado a una PC que permite adquirir el espectro de transmitancia utilizando el software SpectraSuite. Una posible modificación a este montaje es colocar entre la muestra y la fibra óptica una esfera integradora para aumentar la intensidad de la luz que se acopla a la

fibra óptica y por lo tanto que llega al espectrómetro mejorando así la intensidad de la señal. En ambas configuraciones el montaje tiene la ventaja de ser sencillo y de proporcionar medidas de forma rápida.



Figura 22: Montaje utilizado para medir la transmitancia de muestras entre 200 y 850 nm.

El funcionamiento del espectrómetro se ilustra en la Figura 23. La luz entra a través de un conector (1) **SMA 905** que permite un posicionamiento adecuado de la fibra óptica y la instalación de una rendija de diámetro variable (2) entre 5 y 200 μm . Esta característica permite modificar la resolución de la medida, ya que a menor diámetro de la rendija instalada la medida tendrá una mayor resolución, pero a costa de una disminución de la cantidad de luz que se acopla al sistema. La luz de entrada puede ser filtrada instalando un filtro para limitar su ancho de banda o para balancear el color (3). En las medidas realizadas en el presente trabajo este filtro no fue utilizado. Luego de pasar la rendija la luz es reflejada en el espejo colimador (4) saliendo como un haz colimado hacia la red de difracción (5) instalada por el fabricante de forma de fijar la longitud de onda inicial a la que el espectrómetro comienza a medir (en este caso 200 nm). Luego de pasar por la red de difracción la luz es reflejada en el espejo (6) que refleja los primeros armónicos de la luz incidente hacia el plano en el que se realiza la detección. Antes de la detección la luz es enfocada en la superficie de los detectores por una lente cilíndrica (7), permitiendo aumentar la eficiencia de colección de luz. El detector de luz (8) consiste en una cámara CCD Toshiba TCD1304AP de 3648 píxeles en la que se instalan además filtros (9) para las posibles componentes de segundo y tercer orden de la señal de entrada. Como ventana de los detectores (10) se utiliza una ventana de cuarzo que minimizar la absorción en el ultravioleta.



Figura 23: Diagrama interno del espectrómetro Ocean Optics Flame-S-UV-VIS-ES.

La señal de salida del espectrómetro es registrada utilizando el software SpectraSuite (Figura 24) que permite adquirir y guardar los datos medidos. Este permite además regular el tiempo de integración de la medida (Integration Time) y el número de medidas que se promedian en una adquisición (Scans to Average). Al realizar una medida estos parámetros se ajustan de forma de maximizar la amplitud de la señal adquirida (evitando saturación) y promediando una cantidad necesaria de medidas para disminuir el ruido de la señal.

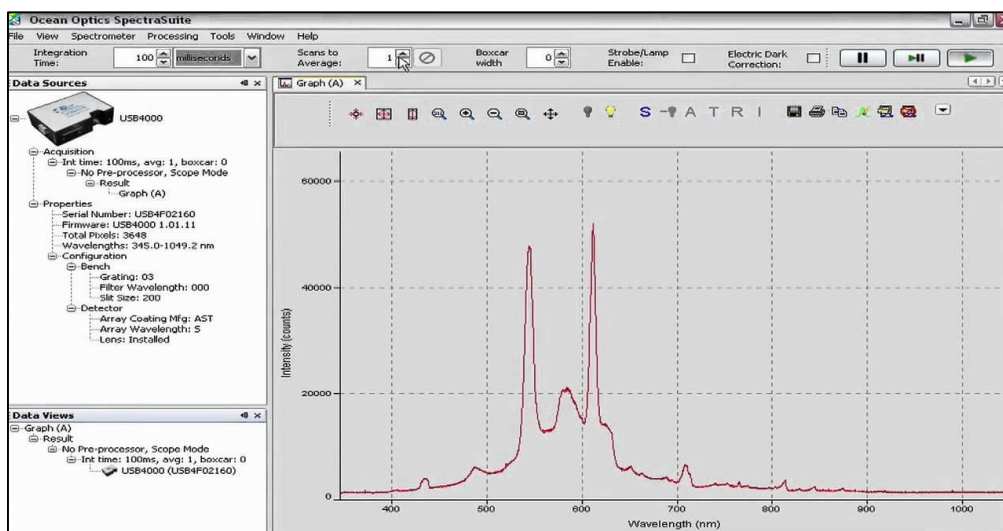


Figura 24: Captura de pantalla del software SpectraSuite.

3.10.3 Medidas de Reflectancia y Transmitancia.

Para medir espectros de Reflectancia y Transmitancia también se utilizó el montaje esquematizado en la Figura 25. En esta configuración la luz emitida por una fuente incide en un monocromador Oriol 77250 que consiste en dos rendijas alineadas, una red de difracción y dos espejos dispuestos como en la Figura 26 (configuración Ebert-Fastie). La luz que entra al monocromador incide por medio de un sistema óptico sobre una red de difracción que la

descompone, siendo cada longitud de onda reflejada en un ángulo distinto. Estas componentes son nuevamente reflejadas hacia la rendija de salida en la que, idealmente, solo incidirá una longitud de onda que puede ser variada con la posición de la red de difracción. Esto permite excitar la muestra con las distintas longitudes de onda que componen la radiación incidente de forma alternada. La variación de la posición de la red de difracción, que originalmente está pensada para ser manual, se encuentra automatizado utilizando un motor de paso y un controlador

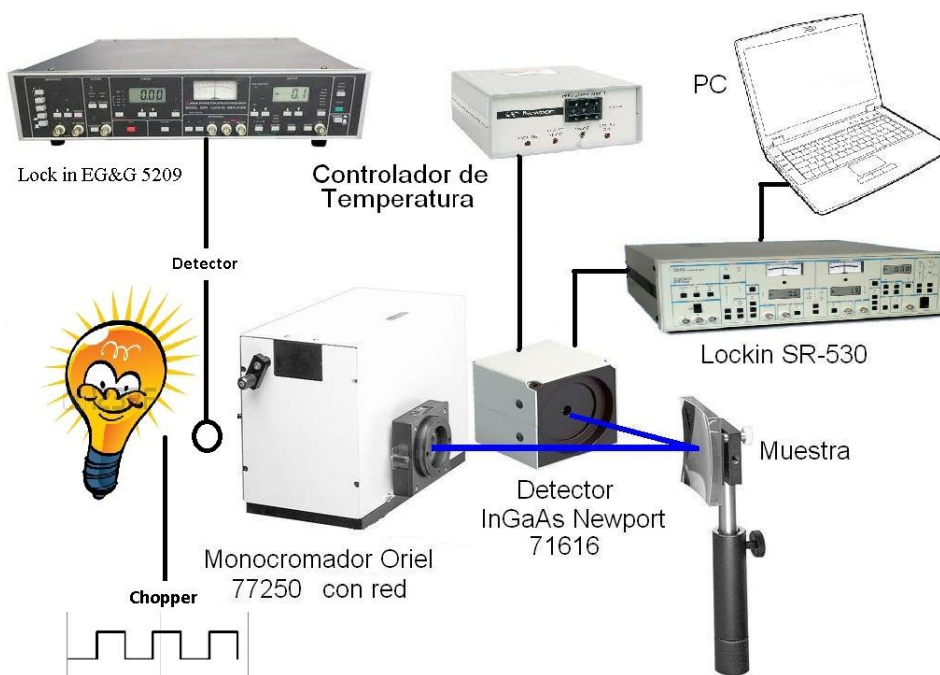


Figura 25: Montaje experimental utilizado para medir Reflectancia y Transmitancia en el visible y el infrarrojo cercano.

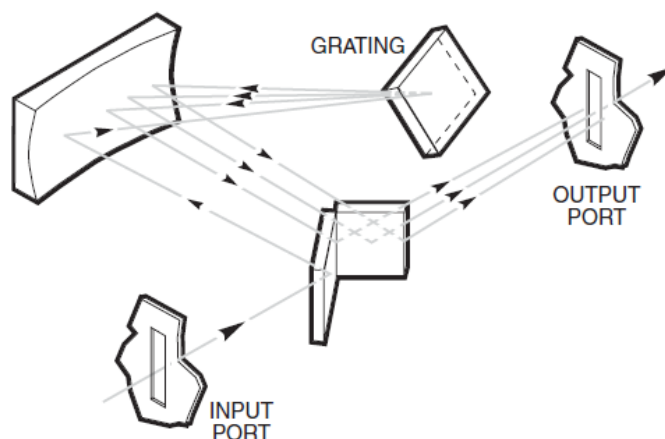


Figura 26: Configuración óptica del monocromador Oriel 77250, con diseño Ebert-Fastie: dos rendijas alineadas y una red de difracción fuera de plano.

Previo a la entrada al monocromador la luz de la fuente es modulada, a una frecuencia que no sea un múltiplo de la frecuencia de la red eléctrica, utilizando un Chopper SRS-SR540. La

señal de salida es la respuesta de una muestra luego de un proceso de transmisión o de reflexión a la excitación con luz de una longitud de onda determinada. Esta consiste en una señal de voltaje o corriente, dependiendo del detector utilizado, y tendrá la frecuencia impuesta por el Chopper. Para medirla se utilizó un amplificador lock-in (SR-530). Este multiplica la señal de entrada por la frecuencia escogida para el Chopper, y la integra en un tiempo especificado (tiempo de integración). Esto resulta en una señal de corriente continua en la que la contribución de cualquier señal que no tenga la frecuencia impuesta por el chopper es cercana a cero. Este sistema de medida, denominado detección sincrónica, permite medir señales con una relación señal/ruido muy pequeña. Un segundo amplificador lock-in EG&G 5209 se utiliza para monitorear la intensidad de la fuente de luz también basándose en el sistema de detección sincrónica. Este montaje experimental tiene la ventaja de ser muy versátil ya que puede ajustarse para medir en distintas zonas del espectro simplemente cambiando la fuente de luz, la red de difracción del monocromador y el detector utilizado. Además algunos detectores pueden ser enfriados utilizando un controlador de temperatura, lo que permite mejorar aún más la relación señal ruido de la medida.

4 Optimización de Respuesta de Superficies Selectivas Nanoestructuradas

4.1 Introducción:

Se denomina energía solar-térmica a las tecnologías empleadas para convertir la energía solar en energía térmica. Para la producción de este tipo de energía se utilizan superficies selectivas, que son materiales caracterizados por maximizar la absorción de la radiación solar y minimizar las pérdidas de energía por radiación para longitudes de onda mayores a $2.5 \mu\text{m}$ ¹⁰. Los primeros recubrimientos selectivos fueron propuestos por Tabor en el año 1957³⁷. A partir de este trabajo se ha investigado el comportamiento selectivo de diversos materiales como por ejemplo recubrimientos de cromo negro (black chrome)³⁸, absorbentes multicapa Cr/Cr_xO_y/Cr₂O₃³⁹, pigmentos inorgánicos⁴⁰ y materiales cermet⁴¹ (por ejemplo Ni-Al₂O₃). Estos últimos, fabricados a partir de una matriz cerámica dieléctrica nanoporosa con nanopartículas metálicas embebidas, son actualmente unos de los más estudiados⁴². Para lograr un aprovechamiento óptimo de la radiación solar incidente es preciso modelar el comportamiento óptico esperado de las superficies selectivas. Esto permite diseñar materiales sin tener que fabricarlos, procesos que son complejos y costosos⁴³.

4.2 Teoría:

Para un cuerpo se definen la potencia de emisión (P) como la energía que este emite por unidad de tiempo y por unidad de área y la emitancia (E) como el cociente entre su potencia de emisión P_c y la potencia de emisión de un cuerpo negro P_B (determinada por la ley de Planck) a una temperatura y longitud de onda determinadas⁴⁴. Es decir

$$E(\lambda) = \frac{P_c(\lambda)}{P_B(\lambda)}$$

Este concepto así como el de Absorptancia $A(\lambda)$ introducido en la sección 3.4 pueden generalizarse para considerar una zona del espectro electromagnético integrando en el intervalo de interés. Se definen así la Emitancia Térmica (ϵ_T) y la Absorptancia Solar (α_S) como

$$\alpha_S = \frac{\int_0^{+\infty} A(\lambda) I_S(\lambda) d\lambda}{\int_0^{+\infty} I_S(\lambda) d\lambda}$$

$$\epsilon_T = \frac{\int_0^{+\infty} E(\lambda) P_B(\lambda) d\lambda}{\int_0^{+\infty} P_B(\lambda) d\lambda}$$

Siendo $I_S(\lambda)$ la intensidad del espectro solar en función de la longitud de onda (ASTM G173-03 AM1.5 global).

En equilibrio térmico la energía absorbida y emitida por un cuerpo deben igualarse, por lo que de acuerdo con el principio de balance detallado $A(\lambda) = E(\lambda)$. En un cuerpo opaco además $T = 0$, por lo que la conservación de la energía (Ec. 14 del capítulo 3) implica que $A(\lambda) = E(\lambda) = 1 - R(\lambda)$, siendo R la reflectancia definida en la sección 3.4. En este caso las expresiones para la absorptancia solar y la emitancia térmica toman la forma:

$$\alpha_S = \frac{\int_0^{+\infty} (1 - R(\lambda)) I_S(\lambda) d\lambda}{\int_0^{+\infty} I_S(\lambda) d\lambda}$$

$$\epsilon_T = \frac{\int_0^{+\infty} (1 - R(\lambda)) P_B(\lambda) d\lambda}{\int_0^{+\infty} P_B(\lambda) d\lambda}$$

Por lo tanto para calcular α_S y ϵ_T de un cuerpo basta con obtener su reflectancia $R(\lambda)$.

4.2.1 Propiedades Ópticas de Mezclas:

Frecuentemente se trabaja con materiales compuestos que son mezclas de otros materiales. Es natural asumir que las propiedades ópticas de la mezcla serán una combinación de las propiedades de cada uno de los materiales que lo forman. Si V es el volumen total del material considerado y V_j la fracción volumétrica de cada material que forma al compuesto se define el factor de llenado como $p_j = \frac{V_j}{V}$, debiéndose cumplir además $\sum_j p_j = 1$. En el caso de que el material compuesto esté formado de inclusiones embebidas dentro de un material huésped puede probarse que la constante dieléctrica ϵ del material resultante es¹⁴

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon_h + (\epsilon - \epsilon_h)L} = \sum_j p_j \frac{\epsilon_j - \epsilon_h}{\epsilon_h + (\epsilon_j - \epsilon_h)L}$$

Siendo ϵ_h y ϵ_j las funciones dieléctricas del material host y de las inclusiones respectivamente y L es el llamado factor de depolarización que depende de la geometría de las inclusiones. Cuando la función dieléctrica efectiva actúa también como material host $\epsilon = \epsilon_h$, por lo que la función dieléctrica del material compuesto se calcula como

$$0 = \sum_j p_j \frac{\epsilon_j - \epsilon}{\epsilon + (\epsilon_j - \epsilon)L} \quad \text{Ec. 28}$$

Este es el llamado modelo de Bruggeman o de medio efectivo.

4.2.2 Superficies Selectivas:

Las superficies selectivas se caracterizan por tener una reflectancia cercana a cero hasta 2500 nm, que es considerado el límite del espectro solar, donde presentan un escalón que idealmente debe alcanzar el 100%¹⁰. Esta forma particular del espectro de reflectancia, (forma típica en azul y forma ideal en rojo en Figura 27), hace que una parte importante de la radiación solar incidente sea absorbida (absorptancia solar alta) mientras que la radiación infrarroja sea reflejada (emitancia térmica baja).

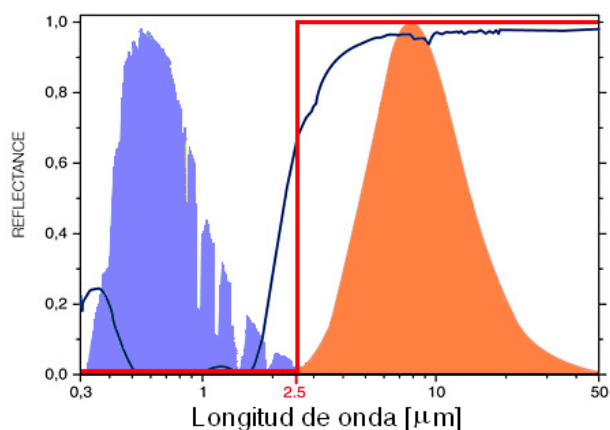


Figura 27: Espectros normalizados de Radiación Solar (violeta), radiación de un cuerpo negro a 100 C (anaranjado) y reflectancia de una superficie selectiva ideal (rojo) y típica (azul).

Una de las principales aplicaciones de las superficies selectivas son los colectores solares. Estos dispositivos se construyen recubriendo un tubo metálico con una superficie selectiva y colocando en su interior un fluido. La superficie selectiva permite que la energía de la radiación solar incidente se transmita al fluido como energía térmica y que esta energía no pueda ser radiada nuevamente al ambiente, produciéndose así un calentamiento del fluido. Para caracterizar el comportamiento de las superficies selectivas se define la Función de Mérito PC (por “Performance Criteria” que es la denominación en inglés) como $PC = \alpha_S - 0.5\epsilon_T$ ⁴⁵.

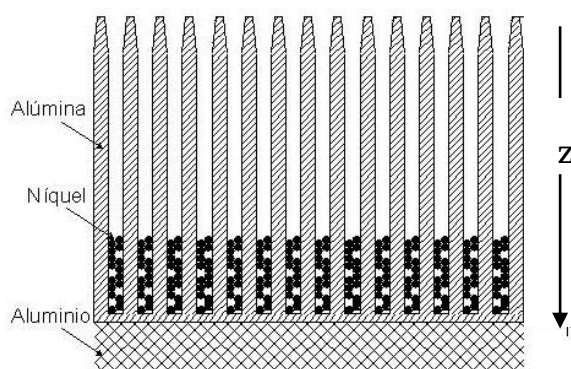


Figura 28: Estructura de la superficie selectiva del tipo cermet.

De los materiales investigados para obtener superficies selectivas los materiales cermet, fabricados depositando nanopartículas metálicas en una matriz dieléctrica son unos de los más

utilizados. Las inclusiones metálicas producen una absorción solar alta debido a transiciones interbanda y efectos de resonancias. La deposición del material cermet sobre un metal forma una superficie selectiva con absorptancia solar alta y emitancia térmica baja⁴⁴. Valores típicos de estos parámetros son 82% y 7% respectivamente⁴⁶, y la absorptancia puede aumentarse hasta 97% utilizando tratamientos antirreflejo nanoestructurados⁴². La composición y por lo tanto las propiedades ópticas de los materiales cermet dependen de la profundidad medida desde la superficie, marcada como coordenada z en la Figura 28. Para optimizar la respuesta óptica de estos materiales (aumento de absorptancia a longitudes de onda cortas y disminución de la emitancia en el IR) se suelen utilizar modelos de capas con un índice de refracción constante. Sin embargo los análisis estructurales muestran que su estructura es más compleja que una mera acumulación de capas^{47,48}. Un enfoque más realista es considerar una composición atómica que varía continuamente con la profundidad.

4.3 Trabajos Previos:

En un primer trabajo⁴⁹ realizado por integrantes del Grupo de Física del Estado Sólido del IFFI se implementó una rutina de Matlab para calcular la Reflectancia de superficies selectivas a partir de un perfil de composición atómica que varía continuamente con la profundidad (z), mostrado en la Figura 29-a, obtenido experimentalmente por XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, ver sección 4.7 para una breve descripción de esta técnica) en una muestra con la composición mostrada en la Figura 28. Las propiedades ópticas del material compuesto se calculan para cada z utilizando el modelo de Bruggeman (sección 4.2.1) a partir de propiedades ópticas tabuladas (ϵ_j) de los materiales que forman la mezcla (Al_2O_3 , Al e inclusiones metálicas) y de sus fracciones volumétricas $p_j(z)$. Estas últimas fueron calculadas a partir del perfil de composición atómica considerando que cada material tiene la misma densidad ρ_j que en el material bulk. El espectro de reflectancia se calcula numéricamente, utilizando un algoritmo de diferencias finitas, resolviendo las ecuaciones diferenciales que gobiernan la propagación de una onda electromagnética en un medio con una composición que depende de la profundidad⁴⁸. Los resultados obtenidos numéricamente fueron validados comparando con medidas realizadas en una muestra de alúmina nanoporosa impregnada con nanopartículas de Ni por métodos electroquímicos.

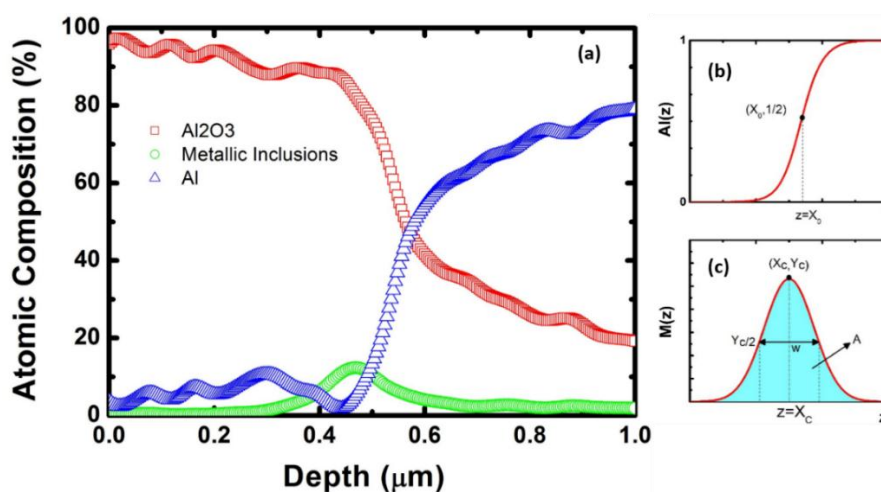


Figura 29: a) Perfiles de composición atómica de una superficie selectiva obtenidos por XPS b) Curva de Boltzman. c) Curva Gaussiana

En una segunda etapa la antes mencionada rutina se utilizó para estudiar la dependencia de PC con la composición atómica del material. Para esto se simularon perfiles de composición atómica basadas en el perfil obtenido por XPS antes mencionado. Estos resultados revelan que el perfil de las inclusiones metálicas es localizado y simétrico en z , por lo que fue modelado por una función Gaussiana.

$$M(z) = \frac{A}{w} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(-\frac{2(z - X_c)^2}{w^2}\right) \quad \text{Ec. 29}$$

Con este modelo (Ec. 29) el perfil de inclusiones estará localizado entorno de X_c , tendrá un espesor w y el contenido total de inclusión metálica estará determinado por el área total bajo la curva A (Figura 29c).

La concentración de Al debe ser muy baja cerca de la superficie y aumentar continuamente hasta un 100% en el sustrato. Por esta razón el perfil de concentración de Al fue ajustado utilizando una función de Boltzmann (Ec. 30)

$$Al(z) = \left[1 + \exp\left(-\frac{z - X_0}{d}\right)\right]^{-1} \quad \text{Ec. 30}$$

En esta expresión el centro, definido como el punto en el que se alcanza $\frac{1}{2}$ de la concentración máxima, se produce en $z = X_0$ y la variación desde el máximo al mínimo se produce en un espesor del orden de d (Figura 29-b). Los parámetros obtenidos al ajustar el perfil de concentración atómica de la Figura 29-a con estos modelos dieron como resultado $X_c = 500nm$, $w = 150nm$, $A = 20nm$, $X_0 = 530nm$ y $d = 30nm$. El perfil de alúmina nanoporosa es ajustado para que la suma de los factores de llenado de los tres elementos sea igual a uno.

Variando los parámetros X_c , A y w se generaron numéricamente los perfiles de concentración mostrados en las Figura 30a-c. En primer lugar para estudiar la influencia del espesor de la capa de alúmina se modificaron los parámetros X_c y X_0 de forma que su diferencia permanezca constante e igual a $d=30$ nm (Figura 30-a) que es el valor obtenido de los ajustes del perfil de XPS. La influencia de la cantidad de inclusión metálica depositada se estudió de dos formas: 1) manteniendo la profundidad a la que se deposita la capa de inclusión metálica constante, pero variando la cantidad de inclusión depositada variando solamente el parámetro A Figura 30-b. 2) Variando el espesor de la capa de inclusión metálica w , pero de forma de mantener el máximo del perfil de concentración igual para todos los perfiles (Figura 30-c) manteniendo el cociente A/w constante. Los espectros de reflectancia obtenidos numéricamente utilizando estos perfiles simulados se muestran en las Figura 30 d-f, y los valores de PC calculados a partir de ellos en los insets correspondientes. Puede observarse que en todos los casos las reflectancias simuladas presentan buena selectividad. Las oscilaciones presentes en las longitudes de onda cercanas a la transición son debidas a efectos de interferencia, efecto que tiene una gran importancia en el comportamiento selectivo del material⁴⁶. Los resultados obtenidos muestran que el valor de PC puede aumentarse incrementando el espesor de la capa

de alúmina, siendo este aumento no monótono debido a los efectos de interferencia antes mencionados, y también incrementando el contenido de inclusión metálica por los dos métodos considerados.

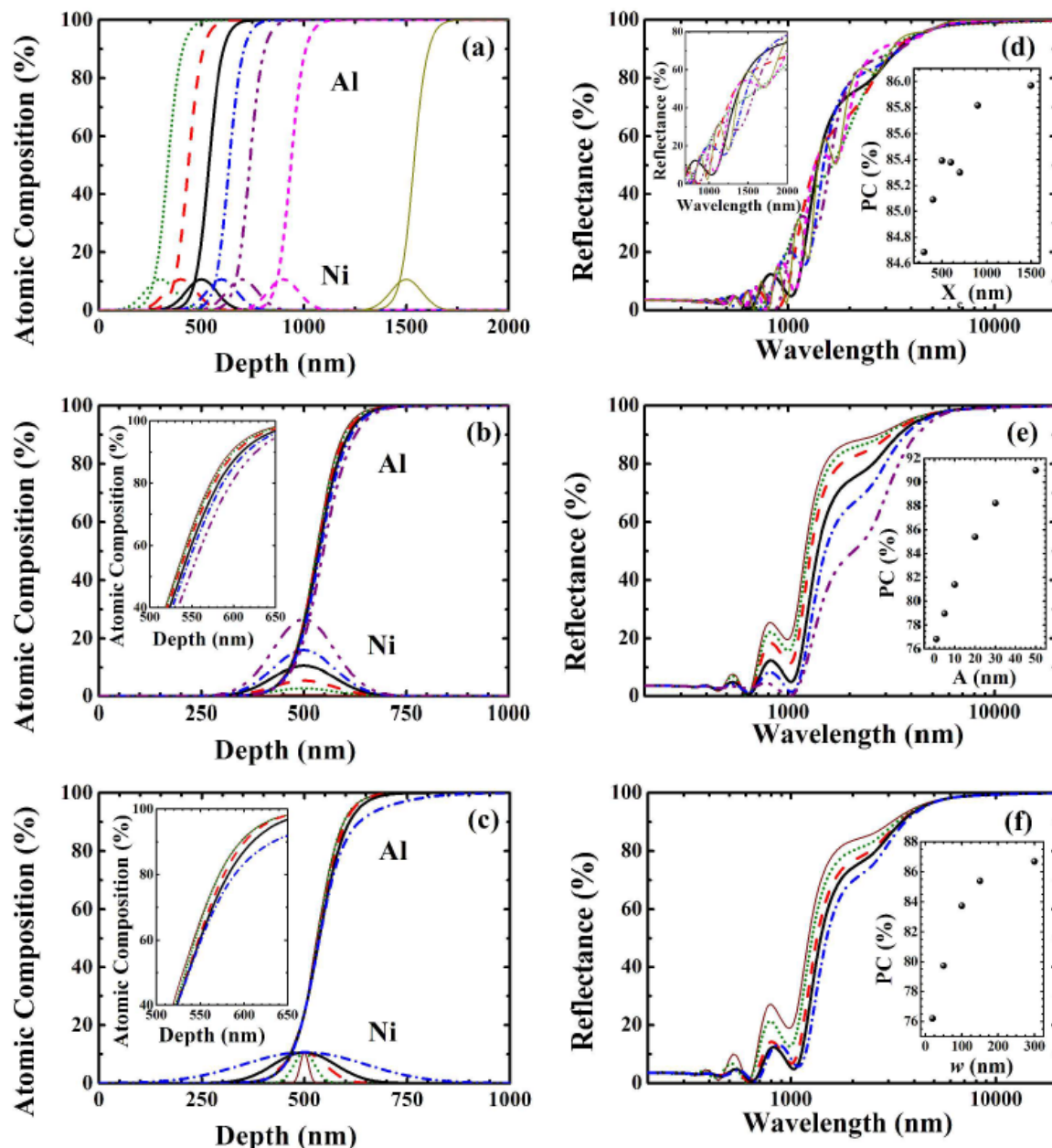


Figura 30: Perfiles generados numéricamente y reflectancias calculadas a partir de ellos. Los valores de los parámetros utilizados son (a) (d) $X_c=300, 400, 500, 600, 700, 900$ y 1000 nm (b) (e) $A=1, 5, 10, 20, 30, 50$ nm (c) (f) $w=20, 50, 100, 150, 200$ nm. (Insets d-f: PC calculados a partir de los espectros de Reflectancia correspondientes) Imagen extraída de referencia ⁵¹.

Los resultados obtenidos numéricamente en este trabajo fueron parcialmente verificados experimentalmente estudiando la dependencia de PC y el espesor de la capa de alúmina nanoporosa con los parámetros de control de la preparación de superficies selectivas nanoestructuradas, con la estructura mostrada en la Figura 28, preparadas en tres etapas.

1. Tratamiento térmico para disminuir el estrés del sustrato de aluminio.

2. Anodización para producir una capa de Al_2O_3 nanoporosa sobre el sustrato de Al
3. Impregnación por electrodeposición de las inclusiones metálicas en la matriz de alúmina nanoporosa.

El espesor de la capa de alúmina es controlado por el tiempo del proceso de anodización, y las variables de control del proceso de impregnación son el tiempo y el voltaje utilizado durante la electrodeposición.

A partir de las medidas de Reflectancia de las muestras (consultar detalles experimentales en⁵¹) se calculó su espesor, utilizando la Ec. 23 del capítulo 3, α_s y ϵ_T a partir de los cuales se calculó PC. Los resultados obtenidos se muestran en las Figura 31 a-c. En primer lugar se comprobó que el espesor de la capa de alúmina aumenta con el tiempo de anodizado Figura 31 a. Sin embargo PC no muestra una clara dependencia con este parámetro lo que puede deberse a los efectos de interferencia responsables del comportamiento observado en el inset de la Figura 30-d. Los resultados mostrados en la Figura 31 b muestran que como consecuencia de la dependencia del proceso de impregnación con el potencial aplicado, el espesor de la capa de alúmina nanoporosa decrece, con lo que decrece también el valor de PC. En las muestras analizadas también es posible que exista una variación en la forma del perfil de inclusión metálica. Los resultados de la Figura 31 c prueban que la dependencia dominante es con el contenido de inclusión metálica, ya que para un espesor prácticamente constante de la capa de Al_2O_3 se produce un aumento de PC con el tiempo de impregnación, que se espera aumente el contenido de inclusión metálica en la superficie selectiva.

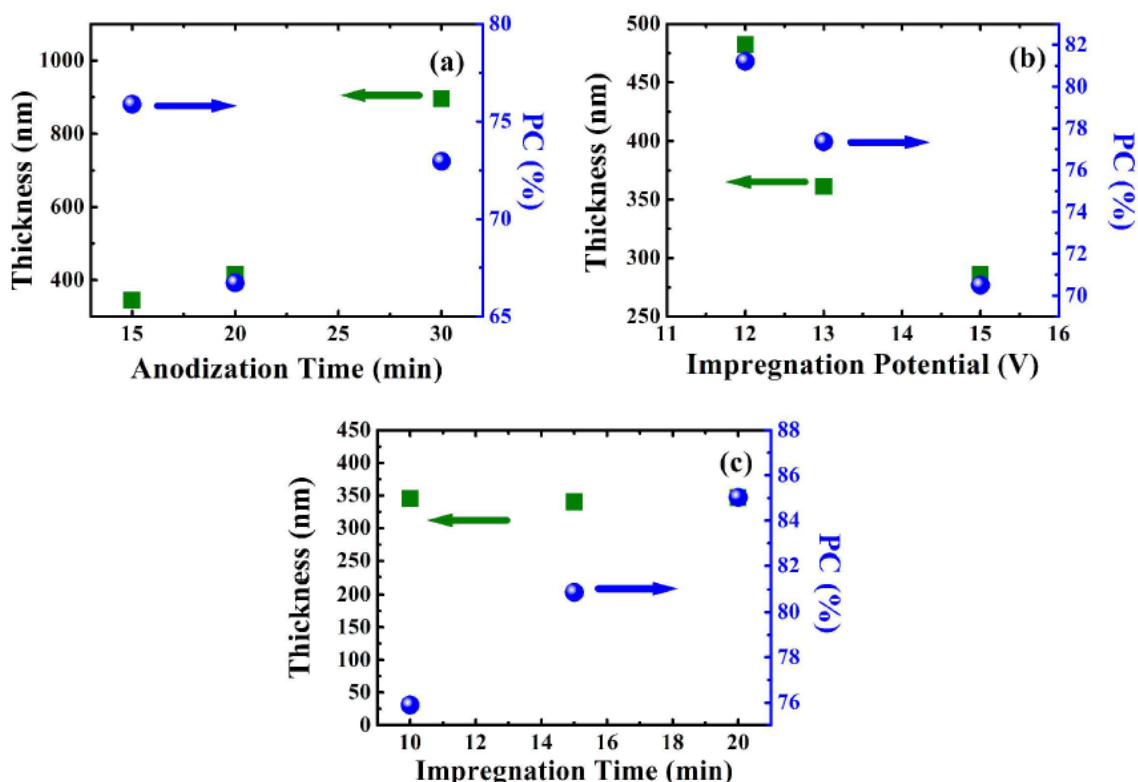


Figura 31: Valores obtenidos experimentalmente de PC (círculos) y espesor de la capa de alúmina nanoporosa (cuadrados) en función de parámetros de preparación (a) tiempo de anodizado (b) Potencial de impregnación (c) tiempo de impregnación. Imagen extraída de referencia⁵¹.

Por último se estudió la influencia del tipo de inclusión metálica utilizado en las superficies selectivas. En este caso en las simulaciones se utilizó el perfil de composición atómica obtenido experimentalmente, pero se variaron las propiedades ópticas de las inclusiones metálicas. En la Figura 32-a se muestran los resultados obtenidos para las Reflectancia considerando inclusiones metálicas de Co, Ni, Cu, Ag y Au (ordenados de menor a mayor en su peso molecular). En todos los casos se obtiene una buena selectividad y también se observa que a medida que el peso molecular de las inclusiones aumenta el comportamiento tipo escalón de los espectros se vuelve más abrupto. Esto provoca un aumento en α_s , excepto para el caso del Ni, y una disminución en ϵ_T , excepto para el caso del Au, como se muestra en la Figura 32 b. Puede concluirse entonces que para pesos moleculares mayores en líneas generales se obtiene un aumento de la selectividad. Este resultado también fue verificado, de forma parcial, experimentalmente en muestras preparadas con distinto tipo de inclusiones⁵¹.

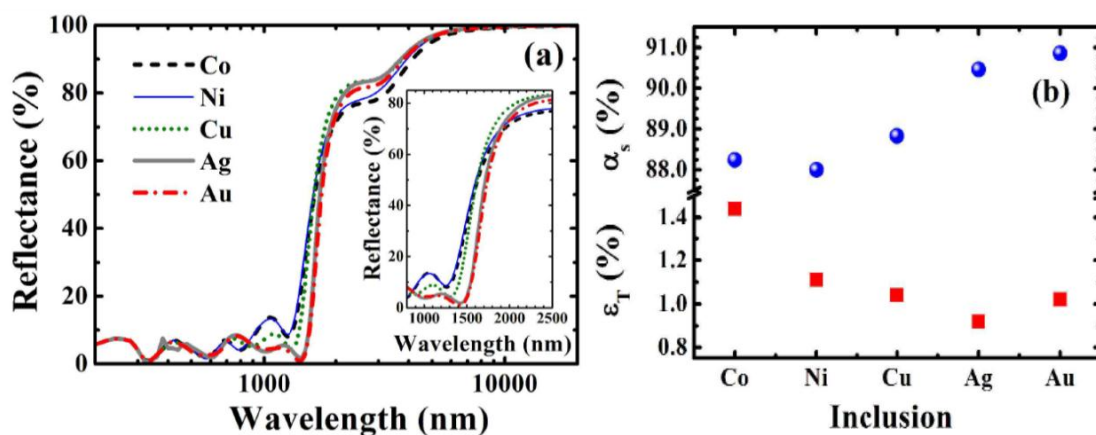


Figura 32: (a) Reflectancias simuladas para diferentes inclusiones metálicas (Inset: Detalle de la reflectancia en el entorno del aumento abrupto de R) (b) Valores calculados de α_s y ϵ_T para las distintas reflectancias (elementos ordenados de menor a mayor según su peso molecular.)

4.4 Resultados:

Como continuación del trabajo de las secciones anteriores se generaron nuevos perfiles de composición atómica para determinar cuál es el valor máximo de PC que puede obtenerse con cada una de las modificaciones antes consideradas. Los nuevos perfiles son mostrados en las Figura 33 a-c, las reflectancias calculadas a partir de ellos en las Figura 33 d-f, y los valores de PC en los insets correspondientes.

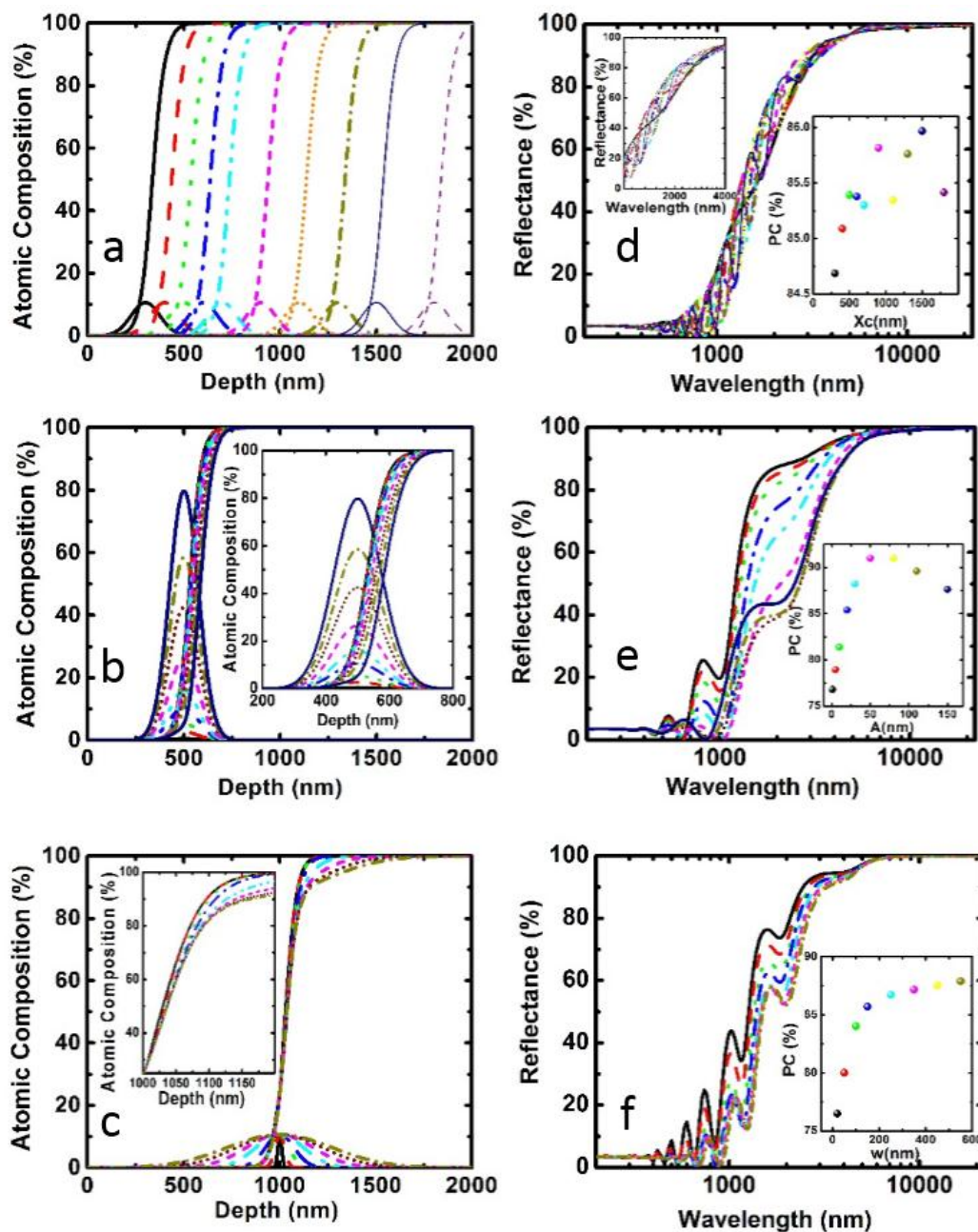


Figura 33: Perfiles generados numéricamente y Reflectancia calculada a partir de ellos para estudiar la influencia del espesor de la capa de alúmina nanoporosa (a) (d) y la cantidad de la inclusión metálica (b) (e) y (c) (f) en el espectro de reflectancia. Los valores de los parámetros utilizados son (a) (d) $X_c = 300, 400, 500, 600, 700, 900, 1100, 1300, 1500, 1800$ nm (b) (e) $A = 1, 5, 10, 20, 30, 50, 80, 110, 150$ nm (c) (f) $w = 20, 50, 100, 150, 250, 350, 450, 550$ nm. (Insets d-f: PC calculados a partir de los espectros de Reflectancia correspondientes).

En estas figuras se observan dos tendencias similares a las obtenidas anteriormente. En primer lugar se observa un aumento no monótono de PC al aumentar el espesor de la capa de alúmina, y un aumento monótono al variar el espesor de la capa de inclusión metálica manteniendo el cociente A/w constante. Sin embargo se observa un efecto de saturación al variar el parámetro A , es decir que el máximo de PC se obtiene para un valor de 50 nm a partir del cual el valor de este parámetro comienza a disminuir como puede verse en el inset de la Figura 33-e.

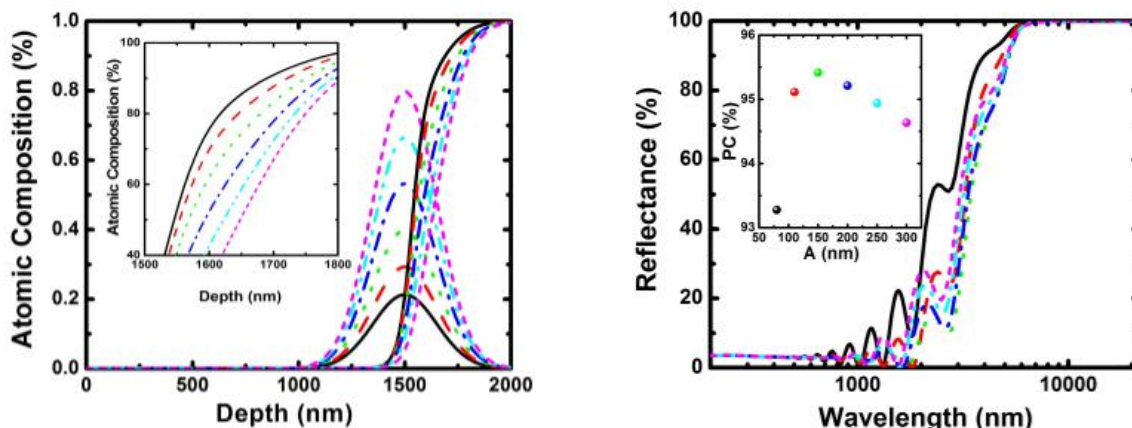


Figura 34: (a) Perfiles de composición atómica utilizados para optimizar el valor de PC (b) Reflectancias calculadas a partir de los perfiles (inset derecho) Calores de PC calculados a partir de las Reflectancias. Parámetros utilizados: $X_c=1500$, $A=80, 110, 150, 200, 250, 300$

Para buscar el perfil de concentración óptimo, que maximice el valor de PC, se generaron nuevos perfiles tomando el espesor de alúmina que maximiza PC (1500 nm) y a esta profundidad se aumentó el valor de A como se muestra en la Figura 34a, es decir se aumenta el contenido de inclusión metálica. Los resultados obtenidos (Figura 34 b) al considerar inclusiones de Ni muestran que también se produce un efecto de saturación. Este comportamiento se observó también al considerar como inclusiones metálicas Cu y Ag. Los valores máximos de PC obtenidos con este método fueron de 95.4, 94,7 y 95.1 al considerar inclusiones de Ni, Cu y Ag respectivamente.

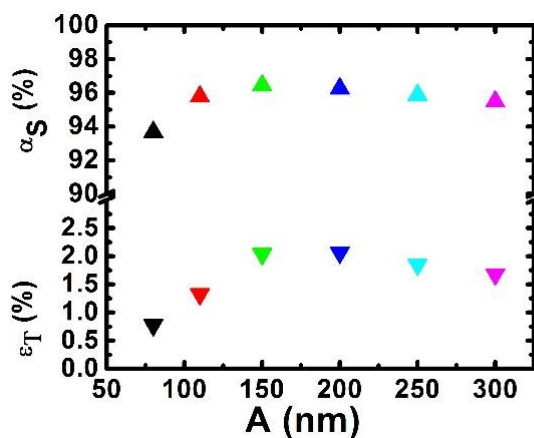


Figura 35: Emitancia térmica y absorptancia solar en función del contenido de inclusión metálica (A) utilizando como espesor de la capa de alúmina el valor que maximiza PC.

Es preciso destacar que el aumento en PC en todos los casos es consecuencia de un aumento de la absorptancia solar, ya que se produce también un aumento de la emitancia térmica como se muestra en la Figura 35. Sin embargo el aumento del primero de estos parámetros es más importante que el segundo, dando como resultado un incremento neto de PC.

4.5 Conclusiones:

Se utilizó un algoritmo, previamente desarrollado, basado en el modelo de medio efectivo de Bruggeman para la simulación de las propiedades ópticas de superficies selectivas nanoestructuradas. Este algoritmo fue aplicado a superficies selectivas de Al_2O_3 nanoporosa con inclusiones metálicas con perfiles de concentración simuladas. Esto permitió probar que la función de mérito $PC = \alpha_S - 0.5\epsilon_T$, siendo α_S la absorptancia solar y ϵ_T la emitancia térmica, depende fuertemente de 1) el espesor de la capa de Al_2O_3 de la superficie selectiva, siendo esta dependencia no monótona 2) la cantidad de inclusión metálica depositada. En este último caso los resultados indican que para una profundidad determinada existe una concentración que maximiza el valor de PC. Combinando estos resultados se obtuvo el perfil de concentración que maximiza el rendimiento de la superficie selectiva. Esta tendencia se verificó para inclusiones metálicas de Ni, Cu y Ag.

4.6 Perspectivas:

Si bien los resultados obtenidos son buenos una de las posibles formas de continuarlo es considerar en las simulaciones perfiles de concentración atómica diferentes del obtenidos por XPS. Por ejemplo para investigar el efecto de considerar varias distribuciones de inclusiones metálicas depositadas a distintas profundidades.

4.7 Apéndice: XPS (X-ray photoelectron spectroscopy):

La técnica XPS (Figura 36) permite por medios espectroscópicos medir la composición de un material. El espectro XPS se obtiene irradiando la muestra con un haz de Rayos X mientras que se mide la energía cinética y el número de electrones que son emitidos por el material. Dichos electrones corresponden a una capa de la superficie de un espesor de 1 a 10 nm. Para eliminar interferencias del ambiente se debe utilizar ultra alto vacío. Para obtener la composición de un material en función de la profundidad se alterna el proceso XPS con un decapado que remueve parte de la superficie de la muestra

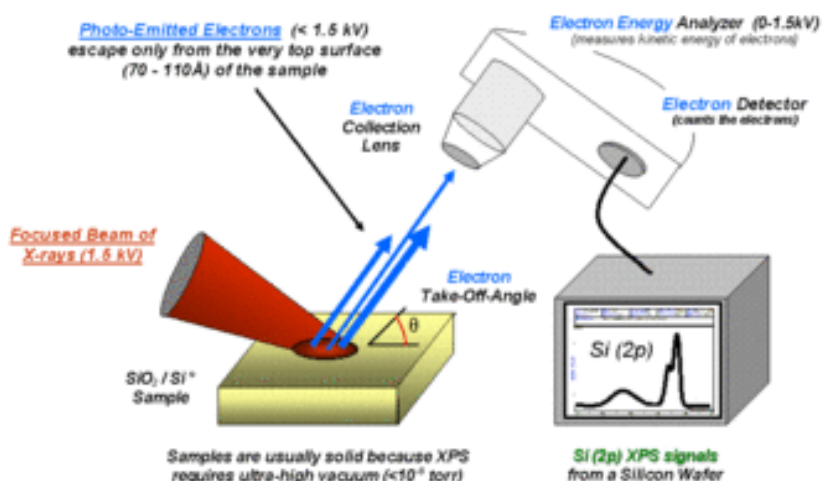


Figura 36: Diagrama de la técnica XPS.

5 Respuesta Fotovoltaica de Celdas Solares de Segunda Generación

5.1 Introducción:

Las celdas solares son dispositivos electrónicos, fabricados a partir de materiales semiconductores, utilizados para convertir la energía solar en energía eléctrica. Debido a lo extendido del espectro solar su eficiencia en la conversión de energía está limitada por varios factores. La energía mínima que debe tener un fotón para producir la transición de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor es igual a la energía del band gap E_g . Los fotones con energías menores que E_g no serán absorbidos, mientras que los fotones con energías mayores que este límite no pueden convertir la totalidad de su energía en energía eléctrica debido a efectos de termalización con la red del semiconductor. Estas pérdidas hacen que solamente un 45% de la energía del espectro solar esté disponible para ser convertida en energía eléctrica si se utilizan semiconductores con un band gap de 1.34 eV. Este sería el límite superior para la eficiencia de una celda solar si esta se operara al voltaje asociado con la energía del band gap y una corriente correspondiente a la captura de todos los fotones con energías mayores que E_g y su posterior colección como portadores de carga⁵². Incluso en el caso ideal el voltaje de circuito abierto de la celda (el medido en sus terminales sin una carga conectada) siempre será menor que este valor debido a que el principio de balance detallado requiere que la celda esté en equilibrio con su ambiente, lo que produce emisión espontánea de luz desde la celda. En celdas solares reales no todos los fotones con energías mayores que el band gap serán absorbidos, en la o las capas activas, y no todos los portadores fotogenerados serán colectados para formar parte de la corriente de la celda. Esto hace que la corriente de cortocircuito sea menor que la máxima teórica calculada. Los valores de voltaje de circuito abierto también serán menores que el máximo teórico debido a efectos de recombinación Auger y recombinaciones en defectos superficiales, en las interfaces y en el bulk del material. Las celdas de silicio cristalino (c-Si) más eficientes implementadas hasta el momento han alcanzado el 25 % de eficiencia, lo que significa una fracción importante del límite teórico máximo calculado⁵³. Los costos de fabricación de estas celdas en particular son extremadamente altos por lo que no son comercializadas. Las celdas de primera generación más eficientes que pueden encontrarse en el mercado actualmente rondan un 22% de eficiencia⁵⁴, y su mayor competencia son las basadas en películas delgadas (también llamadas de segunda generación). Como ya se dijo en la introducción estas son de más fácil fabricación y utilizan menor cantidad de material por lo que potencialmente pueden ser menos costosas. Las celdas de película delgada que han logrado un nivel mayor de desarrollo y han logrado comercializarse son las de silicio amorfo (α -Si), CdTe, y Cu (InGa) Se₂ usualmente conocidas como CIGS. Las propiedades que estos tres materiales comparten y que los hacen adecuados para la fabricación de celdas solares son un band gap directo, un coeficiente de absorción alto y un coeficiente de temperatura bajo⁵⁵. El primer material utilizado en la producción de celdas de película delgada fue el α -Si. Sin embargo, y a pesar de ser muy poco tóxico, este material está dejando de utilizarse debido a que la eficiencia de estas celdas está fuertemente limitada por efectos de degradación de la luz. Las bajas eficiencias obtenidas limitan su utilización a equipos de muy baja potencia. Tanto las celdas CIGS como las de CdTe comparten una gran desventaja: estar fabricadas a partir de materiales poco abundantes como el Te y el In, o tóxicos como el Cd⁵⁵. Esto limita fuertemente el crecimiento a gran escala de este tipo de celdas. Una

de las estrategias que ha tenido más éxito para solucionar este problema es la sustitución de elementos. Por ejemplo en las celdas CIGS puede sustituirse el Ga por el In obteniendo celdas denomina CIS (CuInS_2). Por otro lado en las celdas CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), un material similar al CIGS, se sustituyen los materiales poco abundantes In y Ga por Zn y Se/S respectivamente. Esto permite fabricar celdas de película delgada a partir de materiales abundantes y no contaminantes^{52,56}. La eficiencia máxima alcanzada por las celdas CZTS es actualmente 12.6%^{57,58}. Otra tecnología emergente con gran potencial en la que se viene investigando intensamente en los últimos años son las perovskitas. Este material en pocos años de investigación ha logrado superar un 20% de eficiencia⁵⁹. Sin embargo la poca estabilidad de los dispositivos fabricados hasta el momento es una gran limitante para su aplicación a dispositivos comerciales.

Otro factor que incide directamente en el costo final de las celdas solares, además de los materiales a partir de los que se fabrica, es la tecnología de producción o método de síntesis. Las celdas solares de alto rendimiento se obtienen por métodos de deposición que requieren alto vacío y a altas temperaturas. Aunque las celdas obtenidas con estos métodos alcanzan el 29%, los costos de producción impiden su comercialización. Esta limitante hace que actualmente se trabaje fuertemente en métodos alternativos de fabricación que permitan eliminar estas barreras. Los métodos en solución como la electrodeposición, inmersiones alternadas (SILAR), rocío pirolítico y la impresión con tintas⁶⁰⁻⁶¹ han producido resultados prometedores. Sin embargo, las eficiencias reportadas con estos métodos resultan inferiores a las antes mencionadas debido a la presencia de fases meta-estables e indeseables que van en detrimento del funcionamiento.

5.2 Funcionamiento de Celdas Solares de Juntura Única:

Una celda solar de juntura única está formada por la unión de un material semiconductor tipo n y un material semiconductor tipo p. Al poner en contacto estos dos materiales en un entorno de la superficie de contacto se produce una recombinación de los electrones en exceso del material tipo n con los huecos en exceso del material tipo p, produciendo iones con carga negativa y carga positiva en los materiales tipo p y tipo n respectivamente como se ilustra en la Figura 37 a

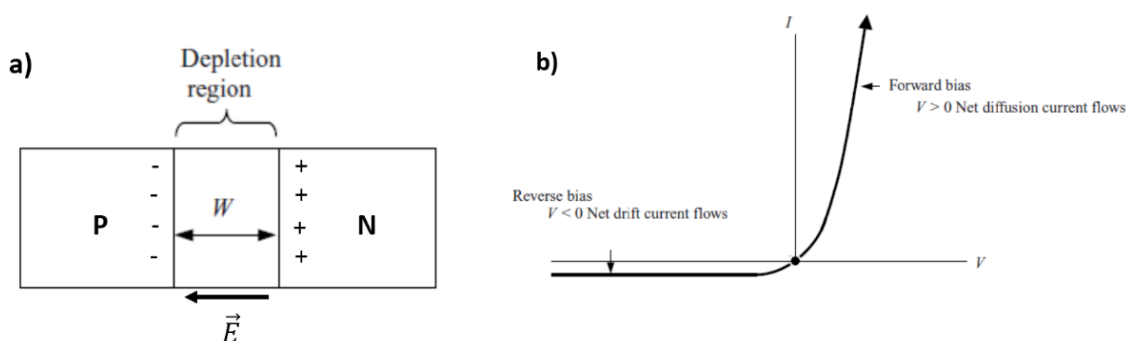


Figura 37: a) Al poner en contacto un semiconductor p y un semiconductor n para formar una juntura se produce una zona en la que no existen cargas libres llamada zona de deplexión (W). La presencia de iones positivos y negativos en esta zona produce un campo eléctrico \vec{E} cuya dirección va desde el material tipo n al tipo p. b) Curva corriente-voltaje característica de una juntura p-n (Ley de Shockley). Imagen extraída de referencia⁶².

En esta zona no existen cargas libres por lo que se denomina zona de depleción y en ella la presencia de los iones produce un campo eléctrico con una dirección que va desde el material tipo n al tipo p. Puede probarse que la relación entre la corriente (I) que circula por la juntura p-n y la diferencia de potencial aplicada (V), conocida como la Ley de Shockley, *tiene la forma*⁶²:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad \text{Ec. 1}$$

Siendo q la carga del electron, k la constant de Boltzman, T la temperatura absoluta e I_0 la denominada *corriente de saturación* que puede demostrarse que vale⁶²:

$$I_0 = qA \left[n_p \frac{D_n}{L_n} + p_n \frac{D_p}{L_p} \right] \quad \text{Ec. 2}$$

En esta expresión A es el área de la juntura, p_n es la concentración de huecos en equilibrio en el semiconductor n, n_p es la concentración de electrones en equilibrio en el semiconductor p, $D_{n(p)}$ es el coeficiente de difusión de los electrones (huecos) y $L_{n(p)}$ es la longitud de difusión de los electrones (huecos). La Ec. 1 muestra que cuando V es muy grande y negativo la corriente que circulará por la juntura es $-I_0$ y para $V > 0$ la corriente será positiva y presenta un crecimiento exponencial con el voltaje aplicado. La curva voltaje-corriente característica de una juntura polarizada se ilustra en la Figura 37 b.

El diagrama de bandas de una juntura p-n en equilibrio (sin una diferencia de potencial aplicada entre sus terminales) puede obtenerse a partir del diagrama de bandas de los materiales aislados.

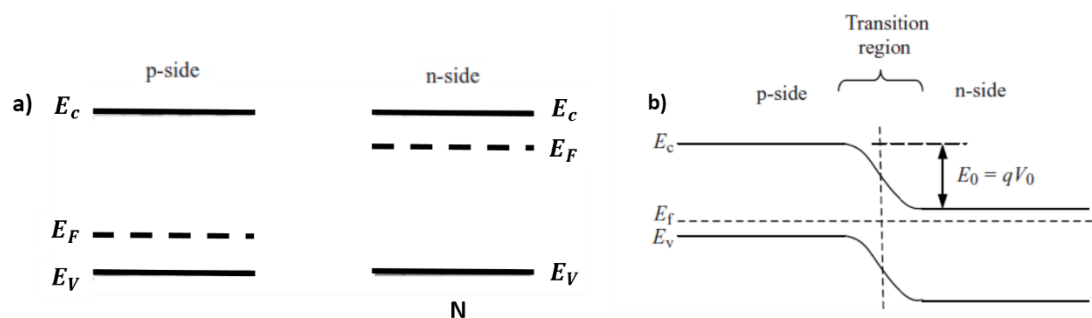


Figura 38: (a) Diagrama de bandas para los materiales aislados p y n respectivamente aislados. (b) diagrama de bandas de una juntura p-n. Imagen extraída de referencia²³.

Debido a que el potencial químico (o energía de Fermi) de los materiales en contacto debe igualarse y a que lejos de la juntura los materiales n y p deben mantener sus propiedades originales las bandas de energía de la juntura se obtienen de un doblamiento de las bandas de energía de los materiales aislados, como se muestra en la Figura 38^{23,11}. La diferencia de potencial electrostática entre las regiones n y p será $V_0 = V_n - V_p$, siendo V_n y V_p los potenciales

electrostáticos lejos de la juntura en las regiones n y p respectivamente. Por lo tanto la diferencia entre las energías será $E_0 = qV_0$.

Cuando la juntura se polariza en directa (los materiales tipo p y tipo n se conectan a los terminales positivo y negativo de una fuente de DC) la barrera de potencial disminuye, pasando a tener un valor de $q(V - V_0)$, y comienza a circular una corriente (de difusión) que va del semiconductor p al semiconductor n como se ilustra en la Figura 39.

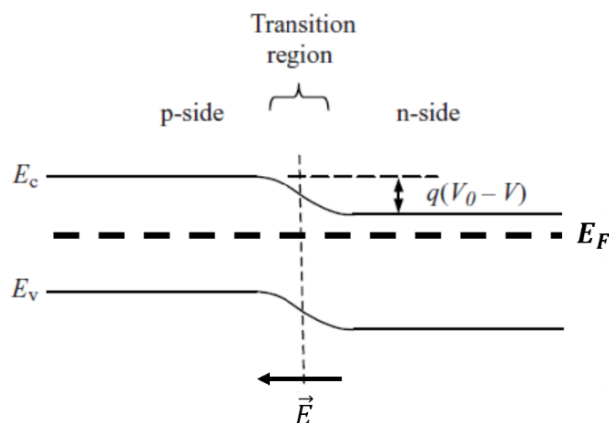


Figura 39: Diagrama de bandas de una juntura p-n con polarización directa. La corriente que circula por la juntura va del semiconductor p al semiconductor n.

Una juntura p-n funciona como celda solar si además de ser polarizada en directa es excitada con radiación electromagnética. La absorción de un fotón en la juntura p-n produce un par electrón-hueco, y estos portadores de carga pueden ser aprovechados como una corriente eléctrica dependiendo de a qué profundidad se produzca la absorción. Analizaremos en detalle qué es lo que sucede en una celda de c-Si en la que la radiación incide de forma perpendicular al plano determinado por la juntura de los semiconductores p y n como se muestra en la Figura 40.

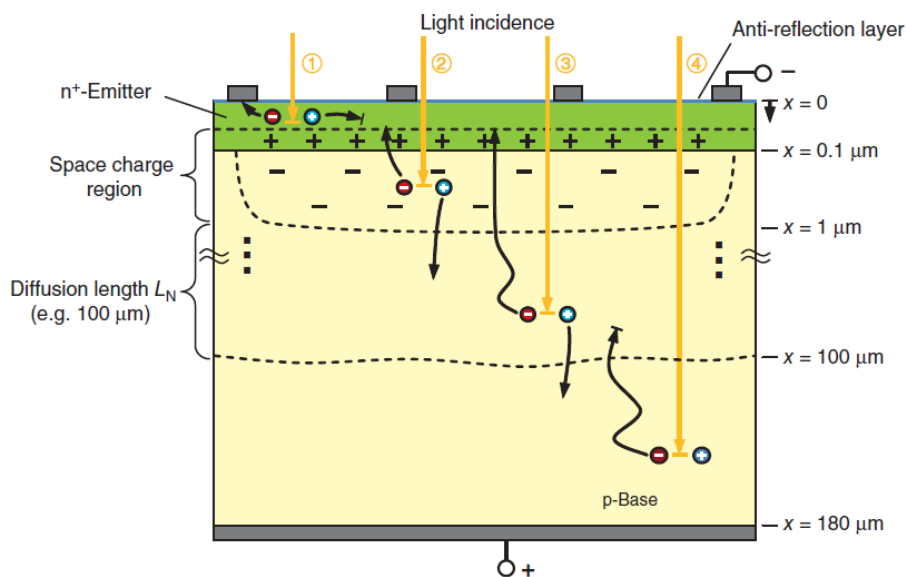


Figura 40: Sección transversal de una celda solar. Los procesos de absorción ①, ②, ③ y ④ se producen a distintas profundidades dependiendo de la longitud de onda del fotón. Imagen obtenida de referencia ⁶³.

La conexión de la celda con la carga se realiza por contactos metálicos. Al contacto colocado en la región n de la juntura se le denomina emisor (n-Emitter) y al colocado en la región p se le denomina base (p-Base).

En el caso de que el fotón sea absorbido en el semiconductor tipo n, como se ilustra en la situación ①, el hueco generado se recombinará rápidamente debido a que es un portador minoritario, y por lo tanto la probabilidad de alcanzar la zona de deplexión es muy baja. En el caso ② el fotón es absorbido dentro de la zona de deplexión; en este caso la fuerza eléctrica, producida por el campo eléctrico presente en esta zona, llevará tanto al electrón como al hueco hacia la región donde son portadores mayoritarios donde la probabilidad de recombinación es muy baja. Los portadores de carga generados por la absorción de fotones en esta región formarán parte de la fotocorriente con una probabilidad alta. Los electrones generados por la absorción del fotón ③, es decir a una distancia menor o igual a la longitud de difusión de los electrones en el material p (L_n) tienen una probabilidad considerable de formar parte de la fotocorriente si son capaces de alcanzar la zona de deplexión por difusión. Una vez allí serán enviados por la fuerza eléctrica hacia la zona donde son portadores mayoritarios y desde allí a los contactos del circuito. Por último, la situación de los portadores de carga generados por el fotón ④ se asemeja a la del fotón ①, con la diferencia que los portadores minoritarios en el material tipo p son los electrones. La discusión anterior permite ver claramente que la fotocorriente es proporcional a la intensidad de la radiación incidente, ya que un aumento del número de fotones que inciden en la juntura produce un aumento en el número de pares electrón hueco generados^{63,62}.

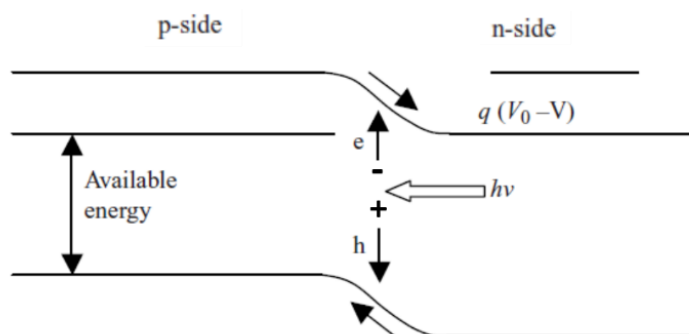


Figura 41: Diagrama de bandas y circulación de cargas en una juntura p-n funcionando como celda solar. Imagen extraída de referencia ⁶².

Del diagrama de bandas de la Figura 41 puede verse que la fotocorriente en una juntura p-n funcionando como celda solar circula en la dirección opuesta a la que lo hace la juntura solamente polarizada y sin iluminación (Figura 39). Esto produce un desplazamiento de la curva I-V de la juntura hacia valores negativos como se ilustra en la Figura 42.

De esta discusión podemos ver que la corriente que circula por una juntura p-n funcionando como celda solar es la suma de la corriente característica de la juntura, dada por la ecuación de Shockley (I_D), más la fotocorriente (I_{ph}). Es decir que

$$I = I_D + I_{ph}$$

El funcionamiento de la juntura como celda solar se produce en el cuadrante IV de la curva I-V (Figura 42). En esta configuración al aplicarse una diferencia de potencial positiva se producirá una corriente negativa y por lo tanto la potencia generada también será negativo. Esto quiere decir que la energía no está siendo consumida sino que por el contrario está siendo producida. Vemos también que en el caso que no se aplique una diferencia de potencial igualmente circulará una corriente eléctrica por la juntura.

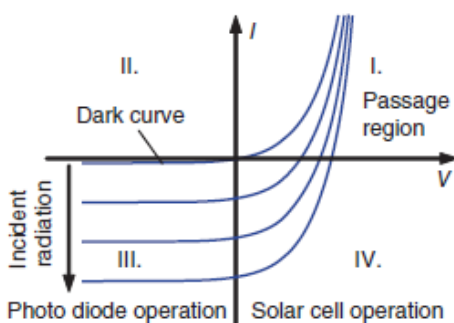


Figura 42: Curvas I-V de una Celda Solar en oscuridad y dependencia con la intensidad de irradiación. Imagen obtenida de referencia ⁶³.

La discusión anterior permitió comprender cualitativamente el funcionamiento de una celda solar. A continuación se calculará la relación matemática entre corriente y tensión de una juntura p-n funcionando como una celda solar. En este cálculo consideraremos que la tasa de generación óptica G (tasa de generación de portadores fotogenerados) es uniforme en la juntura p-n, y que la juntura tiene un espesor seminfinito para los portadores minoritarios. Es decir que las longitudes de difusión de los portadores minoritarios en ambos tipos de materiales son mucho menores que el espesor de las regiones n y p.

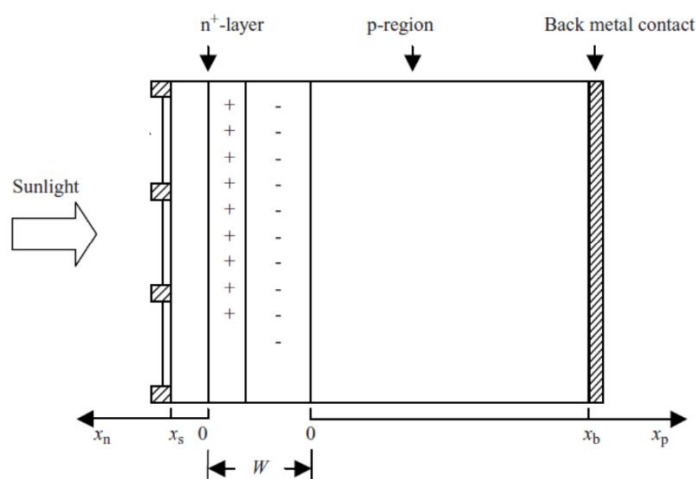


Figura 43: Sistema de coordenadas utilizados para calcular las ecuaciones de difusión de portadores.

Bajo estas hipótesis la ecuación de difusión en estado estacionario para la concentración de huecos en exceso respecto de las concentraciones en equilibrio en el semiconductor n $\delta p(x_n)$ es⁶²

$$D_p \frac{d^2 \delta p(x_n)}{dx^2} = \frac{\delta p(x_n)}{\tau_p} - G \quad \text{Ec. 3}$$

En esta expresión x_n representa la coordenada desde el punto donde termina la zona de depleción hacia el contacto frontal como se ilustra en la Figura 43. Además la tasa de generación óptica debe ser sustraída de la tasa de recombinación de huecos $\frac{\delta p(x_n)}{\tau_p}$, porque representa una tasa de generación de huecos adicional. La solución general a esta ecuación diferencial es

$$\delta p(x_n) = G\tau_p + C \exp\left(\frac{x}{L_p}\right) + D \exp\left(\frac{-x_n}{L_p}\right)$$

Siendo $L_p = \sqrt{D_p\tau_p}$ la longitud de difusión de los huecos en el semiconductor n. Para determinar las constantes C y D se evalúa la Ec. 3 en las condiciones de borde

1. $\delta p(0) = p_n \left(\exp \frac{qV}{KT} - 1 \right)$ que viene del equilibrio dinámico en la región de depleción.
2. $\delta p(x_n \rightarrow \infty) = G\zeta_p$

Dando como resultado que la concentración de huecos (en exceso) en el semiconductor n será:

$$\delta p(x_n) = G\tau_p + \left[p_n \left(\exp \left(\frac{qV}{KT} \right) - 1 \right) - G\tau_p \right] \exp \left(-\frac{x_n}{L_p} \right)$$

De manera análoga se obtiene que la concentración de electrones en exceso respecto de la concentración en equilibrio en el material p $\delta n(x_p)$ es:

$$\delta n(x_p) = G\tau_n + \left[n_p \left(\exp \left(\frac{qV}{KT} \right) - 1 \right) - G\tau_n \right] \exp \left(-\frac{x_p}{L_n} \right)$$

En esta expresión x_p es la coordenada desde el extremo derecho de la zona de depleción hacia el contacto trasero (Figura 43).

Utilizando estas expresiones pueden calcularse las corrientes de difusión de los electrones I_n y de los huecos I_p

$$I_p(x_n) = -qD_p \frac{d\delta p(x_n)}{dx_n} \quad \text{y} \quad I_n(x_p) = qD_n \frac{d\delta n(x_p)}{dx_p}$$

Con lo que se obtiene

$$I_p(x_n) = \frac{qAD_p p_n}{L_p} \left(\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right) \exp\left(-\frac{x_n}{L_p}\right) - qAGL_p \exp\left(-\frac{x_n}{L_p}\right)$$

$$I_n(x_p) = -\frac{qAD_n n_p}{L_n} \left(\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right) \exp\left(-\frac{x_p}{L_n}\right) - qAGL_n \exp\left(-\frac{x_p}{L_n}\right)$$

Además de las corrientes de difusión deben considerarse los portadores generados en la zona de depleción, despreciando los efectos de recombinación electrón-hueco ya que consideramos que el ancho de la zona de depleción es mucho menor que la longitud de difusión de los portadores. Por lo tanto todos los portadores generados en la zona de depleción contribuyen a la corriente. El número de portadores generados será entonces el producto de la tasa de generación de portadores G por el volumen de la zona de depleción que consideraremos de un ancho W y un área A . Para calcular la corriente simplemente se calcula la carga total generada, es decir:

$$I_{depleción} = qGWA$$

La corriente total se calcula como $I = I_p(x_n = 0) - I_n(x_p = 0) + I_{depleción}$, con lo que se obtiene:

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right) - I_L \quad \text{Ec. 4}$$

Siendo $I_L = qAG(L_n + W + L_p)$ la fotocorriente generada por la incidencia de fotones en la celda e $I_0 = qA \left[\frac{D_n}{L_n} n_p + \frac{D_p}{L_p} p_n \right]$.

La ecuación obtenida usualmente es modificada agregando un parámetro extra m en el denominador de la función exponencial, denominado parámetro de idealidad, para modelar las imperfecciones presentes en la juntura. Puede probarse también que su valor está determinado por los procesos de recombinación en la juntura. Esto será discutido más en profundidad en la siguiente sección. Introduciendo este parámetro se obtiene

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{mKT}\right) - 1 \right) - I_L \quad \text{Ec. 5}$$

En el caso en que no incida radiación sobre la celda $I_L = 0$ por lo que

$$I = I_D = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{mKT}\right) - 1 \right)$$

Es decir que se recupera la expresión de la ley de Shockley (Ec. 1), incluyendo el factor de idealidad, que en el contexto de las celdas solares se denomina curva de oscuridad.

En celdas de película delgada no es válida la aproximación de juntura semi infinita, ya que la longitud de difusión de los portadores puede ser del orden del espesor de la juntura. Sin embargo la relación voltaje corriente en este tipo de celdas también puede describirse utilizando la Ec. 5 siempre y cuando las tasas superficiales de recombinación de portadores sean bajas⁶².

Dos parámetros importantes en una celda solar son la corriente de cortocircuito (I_{sc}), definida como la corriente producida por la celda en el caso en que $V = 0$, y el voltaje de circuito abierto V_{oc} , definido como la diferencia de potencial entre los extremos de la celda en funcionamiento sin carga conectada (Figura 44). Sustituyendo estas condiciones en la Ec. 5 y definiendo $V_T = \frac{k_B T}{e}$ se obtiene

$$I(V = 0) = I_{sc} = I_L$$

$$V_{oc} = V(I = 0) = mV_T \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right)$$

Debido a que en general $\frac{I_{sc}}{I_0} \gg 1$ a veces resulta útil la aproximación $V_{oc} \cong mV_T \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} \right)$.

De este último resultado vemos que el voltaje de circuito abierto varía con el logaritmo de la corriente de cortocircuito, es decir que la variación es lenta.

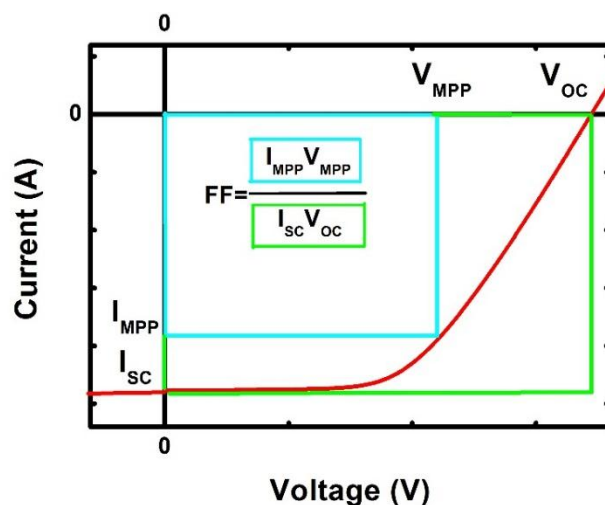


Figura 44: Relación voltaje-corriente en una celda solar. El factor de llenado (Fill Factor) de la celda se calcula como el cociente de las áreas de los rectángulos determinados por I_{MPP} y V_{MPP} (cian) que son la corriente y el voltaje en el punto de máxima potencia respectivamente y la corriente de cortocircuito I_{sc} y el voltaje de circuito abierto V_{oc} (verde).

La potencia entregada por la celda dependerá del punto en la curva I-V en la que se encuentre operando y se calcula como el producto de la corriente y el voltaje de operación, que corresponde con el área del rectángulo determinado en el gráfico I-V. El punto que maximiza dicha área, determinado por el voltaje de máxima potencia (V_{MPP}) y por la corriente de máxima potencia (I_{MPP}), se conoce como punto de máxima potencia, y la potencia entregada por la celda funcionando en estas condiciones es el producto de estas dos cantidades. Una medida de la calidad de la celda es el llamado Fill Factor (FF) definido como⁶²

$$FF = \frac{I_{MPP} V_{MPP}}{I_{SC} V_{OC}} = \frac{P_{MPP}}{I_{SC} V_{OC}}$$

En la Figura 44 corresponde con el cociente de las áreas determinadas por los rectángulos de color cian y verde. La eficiencia de la celda (a veces denominada PCE = Power Conversion Efficiency) está definida como la fracción de potencia óptica incidente que es transformada en potencia eléctrica. Esta magnitud puede expresarse en función de FF , V_{OC} y I_{SC} como:

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{Opt}} = \frac{FF V_{OC} I_{SC}}{E A} \quad \text{Ec. 6}$$

siendo A el área de la celda y E la intensidad de la radiación incidente.

Al medir la curva I-V se obtiene la producción total de cargas de la celda dada por la combinación de los procesos de generación y de emisión. En esta medida no se discrimina la respuesta para cada longitud de onda λ . Para esto se define la *respuesta espectral* como el número de portadores producidos cuando la luz incidente tiene una longitud de onda en el intervalo $\lambda \pm \Delta\lambda$. La respuesta espectral puede medirse para cualquier V , pero en general se hace en condiciones de cortocircuito.

5.3 Modelo Numérico:

Existen varios modelos eléctricos del funcionamiento de una celda solar, siendo el más simple de ellos el de un solo diodo^{64,65}. Este modelo consta de una fuente de corriente, un diodo, una resistencia serie R_s y una resistencia shunt, o paralelo R_{sh} , en la configuración mostrada en la Figura 45. El papel de la resistencia R_s es modelar la resistencia del semiconductor, las pérdidas en el contacto frontal y en la interface metal semiconductor, mientras que la resistencia R_{sh} modela las corrientes de fuga en los bordes de la celda y los posibles cortocircuitos puntuales que se produzcan en la juntura p-n. La fuente de corriente y el diodo modelan la corriente generada por la celda, determinada por la Ec. 5, dónde el parámetro de idealidad m de acuerdo con la teoría de Sha–Noyce Shockley⁶⁶ está asociado con los procesos de recombinación que se producen en la celda. En caso de que la corriente en polarización directa del diodo esté dominada por recombinación de portadores minoritarios inyectados en las regiones neutras de la juntura el parámetro de idealidad debe ser igual a uno. La recombinación de portadores en la zona de depleción mediada por centros de recombinación localizados en el entorno de

los niveles de Fermi resultará en un factor de idealidad de 2. Valores intermedio entre estos dos valores extremos son debidos a métodos de recombinación más complicados⁶⁷. Los valores del factor de idealidad mayores que 2, que son usualmente encontrados experimentalmente, son asociados con desordenes en la interface entre los semiconductores o a la presencia de capas amorfas⁶⁸. A pesar de su simplicidad el modelo de un solo diodo es el más utilizado ya que permite describir el comportamiento eléctrico de una gran variedad de celdas solares. Incluso se obtienen buenos resultados al aplicar el modelo a la respuesta fotovoltaica de celdas solares fabricadas a partir de heteroestructuras.

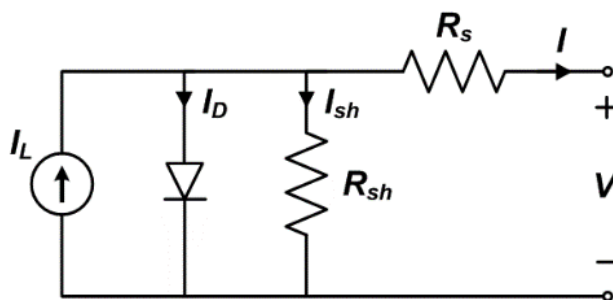


Figura 45: Modelo eléctrico de un solo diodo de una celda solar.

Resolviendo las ecuaciones de Kirchhoff del circuito de la Figura 45 se obtiene la relación corriente tensión del modelo de un solo diodo⁶⁴

$$I = I_0 \left(\exp \left(\frac{q(V - R_s I)}{m k_B T} \right) - 1 \right) + \frac{V - R_s I}{R_{sh}} - I_{ph} \quad \text{Ec. 7}$$

La Ec. 7 sólo puede ser resuelta numéricamente para la corriente debido a que esta cantidad aparece a ambos lados de la igualdad. Sin embargo utilizando la función W de Lambert, definida como la función inversa de Xe^X , es decir la función que cumple $Y = Xe^X \Leftrightarrow X = \text{lam}W(Y)$, se obtiene una expresión analítica de la corriente que depende de los parámetros I_0 , I_{ph} , m , R_s y R_{sh} :

$$I = \frac{V}{R_s} - \frac{R_{sh}(R_s I_{ph} + R_s I_0 + V)}{R_s(R_{sh} + R_s)} + \frac{m k_B T}{q R_s} \text{lam}W \left[\frac{q R_s I_0 R_{sh}}{(R_s + R_{sh}) m k_B T} \exp \left(\frac{R_{sh} q (R_s I_{ph} + R_s I_0 + V)}{m k_B T (R_s + R_{sh})} \right) \right] \quad \text{Ec. 8}$$

Evalutando esta expresión para distintos valores de los parámetros del modelo se puede estudiar su influencia en la forma de la curva IV, y por lo tanto en el FF, y en los parámetros V_{OC} e I_{SC} que determinan la eficiencia de la celda. Las curvas I-V obtenidas haciendo esto, así como la potencia calculada a partir de ellas y los valores de los parámetros utilizados, se muestran en

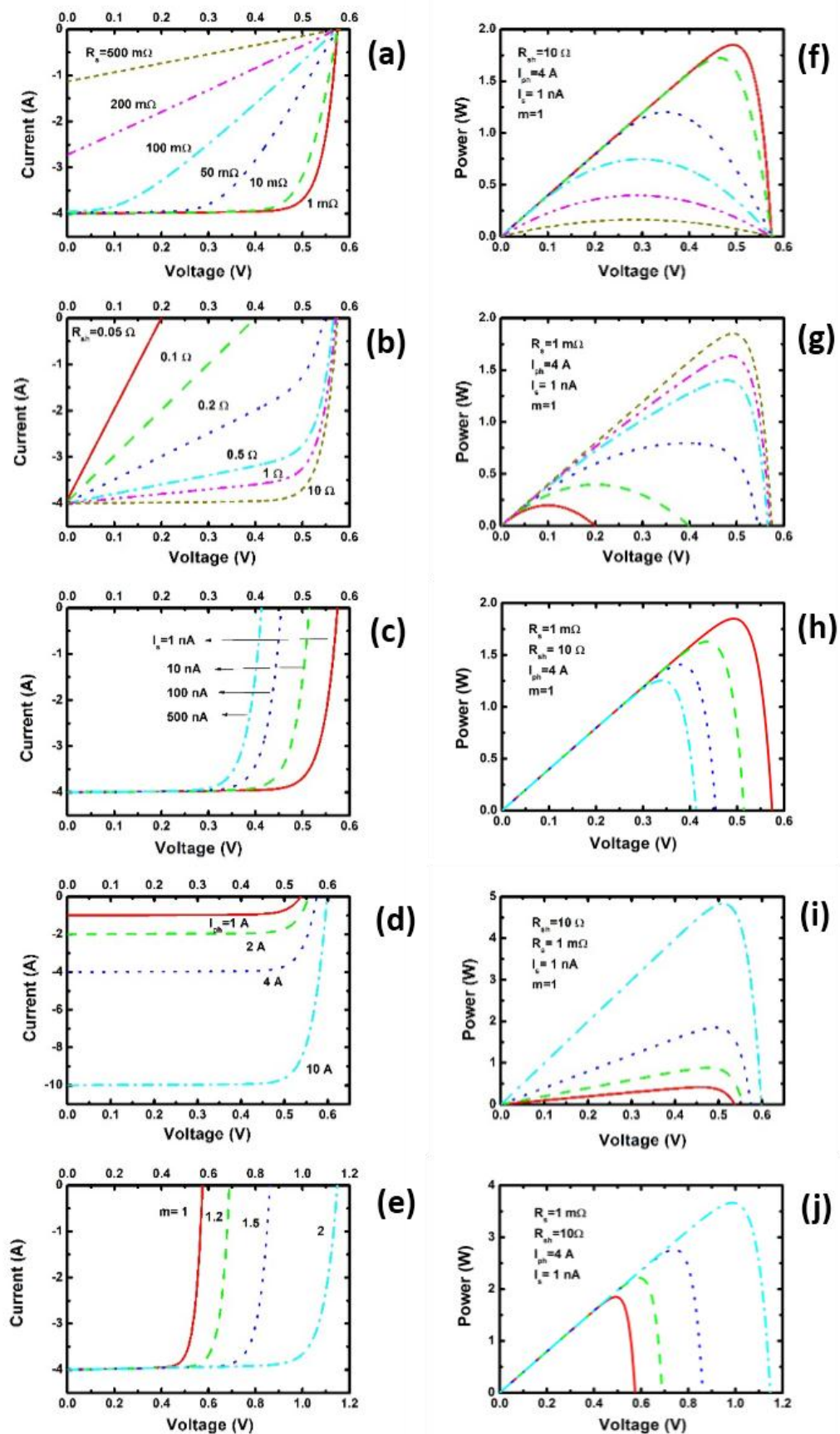


Figura 46: Dependencia de la curva voltaje-corriente y la potencia generada con los parámetros R_s (a) (f), R_{SH} (b) (g), I_0 (c) (h), I_{ph} (d) (i), y m (e) (j).

la Figura 46. De las Figura 46 a y d puede concluirse es que I_{sc} disminuye al aumentar R_s o al disminuir I_{ph} . Por otro lado al aumentar R_{sh} se produce un aumento de V_{oc} , que tiende a un valor máximo que se alcanza si el valor de R_{sh} se hace infinito. Por último al aumentar el factor de idealidad o al disminuir I_0 se produce un aumento de V_{oc} . En todos los casos una disminución en I_{sc} o en V_{oc} producen una disminución en el punto de máxima potencia, disminuyendo así la eficiencia de la celda.

Una de las virtudes del modelo considerado, además de su relativa simplicidad, es que permite calcular los parámetros de la celda a partir de una única curva corriente-voltaje. Esta característica del modelo es importante debido a que los parámetros de la celda varían significativamente con el nivel de iluminación⁶⁹.

La Ec. 8 no puede utilizarse directamente para ajustar los parámetros de la celda debido a que I_0 e I_{ph} pueden llegar a tener una diferencia mayor a 6 órdenes de magnitud⁶⁴. Para evitar este problema se utilizan las expresiones obtenidas evaluando la Ec. 7 en la condición de cortocircuito ($V = 0$ e $I = I_{sc}$) y de circuito abierto ($I = 0$ y $V = V_{oc}$) para obtener expresiones para I_0 e $I_{ph} + I_0$ en función de m , R_s y R_{sh}

$$I_0 = \frac{\left(I_{sc} + \frac{R_s I_{sc} - V_{oc}}{R_{sh}}\right) \exp\left(\frac{-qV_{oc}}{nk_B T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{q(R_s I_{sc} - V_{oc})}{mk_B T}\right)}$$

$$I_{ph} + I_0 = \frac{I_{sc} + \frac{R_s I_{sc} - V_{oc}}{R_{sh}}}{1 - \exp\left(\frac{q(R_s I_{sc} - V_{oc})}{mk_B T}\right)} + \frac{V_{oc}}{R_{sh}}$$

Si estas expresiones son sustituidas en la Ec. 8 se obtiene una expresión exacta, Ec. 9, con solamente tres parámetros para ajustar m , R_s y R_{sh} .

$$I = \frac{V}{R_s} - \frac{R_{sh} \left(R_s \frac{I_{sc} + \frac{R_s I_{sc} - V_{oc}}{R_{sh}}}{1 - \exp\left(\frac{q(R_s I_{sc} - V_{oc})}{mk_B T}\right)} + \frac{R_s V_{oc}}{R_{sh}} + V \right)}{R_s (R_{sh} + R_s)} + \frac{nk_B T}{q R_s} \ln W \left[\left(\frac{q R_s \left(I_{sc} - \frac{V_{oc}}{R_s + R_{sh}} \right) \exp\left(\frac{-qV_{oc}}{nk_B T}\right)}{mk_B T \left(1 - \exp\left(\frac{q(R_s I_{sc} - V_{oc})}{mk_B T}\right) \right)} \right) \times \right. \\ \left. \times \exp \left(\frac{R_{sh} q \left(R_s \frac{I_{sc} + \frac{R_s I_{sc} - V_{oc}}{R_{sh}}}{1 - \exp\left(\frac{q(R_s I_{sc} - V_{oc})}{mk_B T}\right)} + \frac{R_s V_{oc}}{R_{sh}} + V \right)}{mk_B T (R_s + R_{sh})} \right) \right]$$

Ec. 9

Esta expresión es apropiada para la extracción de los parámetros deseados por un ajuste utilizando un algoritmo de minimización. Para estimar los parámetros de entrada de este algoritmo se estimó el valor de R_s como el inverso de la pendiente del gráfico I-V en el extremo de valores grandes de voltaje ($> 1V$), el valor de R_{sh} como el inverso de la pendiente de este gráfico en torno de la corriente de cortocircuito. El valor del parámetro de idealidad se estimó como la pendiente del gráfico $\ln\left(I + I_{sc} - \frac{V}{R_{sh}}\right) = f(V)$ en un entorno de $V = 0$.

5.4 Experimental:

5.4.1 Estructura y preparación de las muestras:

Las celdas solares de película delgada analizadas fueron preparadas por la Dra. Mariana Berruet y la Dra. Yesica Di Iorio - División Electroquímica Aplicada, INTEMA, Facultad de Ingeniería, CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata - utilizando métodos químicos en solución, simples y de bajo costo como Rocío Pirolítico y Spin Coating (ver apéndice 5.8.2 para una breve descripción), en configuración de superestrato como se muestra en la Figura 47. La configuración de superestrato permite abaratar los costos de producción debido a que el sustrato de vidrio funciona como soporte y además como ventana en la que incide la radiación. En estas muestras en particular el sustrato utilizado fue óxido de estaño dopado con flúor (FTO) depositado sobre vidrio que además se utilizó como contacto frontal. El material absorbente en la celda es una capa de CuInS_2 (CIS), un material semiconductor tipo p, y el material tipo n con el que se forma la juntura es una capa de TiO_2 depositada utilizando la técnica de Rocío Pirolítico. Utilizando esta misma técnica se depositó una capa buffer de In_2S_3 entre los semiconductores tipo n y p con el objetivo de minimizar los efectos de recombinación. Esta capa permite el flujo de electrones fotogenerados desde el material tipo p hacia el material tipo n, pero bloquea el flujo inverso de electrones, evitando así la recombinación con los huecos⁷⁰. Las muestras analizadas fueron preparadas aumentando el contenido de material absorbente (CIS) incrementando el número de capas depositados por spin-coating. Así se obtuvieron muestras de 2, 4 y 6 capas que fueron nombradas 2C, 4C y 6C respectivamente. La morfología, espesor, estructura cristalina y composición química de celdas con la estructura $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ preparadas en condiciones similares al ser analizadas por SEM (Scanning Electron Microscopy), perfilometría, DRX (Difracción de Rayos X) y espectroscopia Raman confirmaron la presencia de TiO_2 y CIS, y además permitieron estimar el espesor de las muestras en 1000 nm. No se detectaron fases secundarias, lo que indica una buena calidad de las muestras fabricadas. Sin embargo el aspecto de las muestras revela poca homogeneidad en la deposición. La respuesta fotovoltaica de las celdas $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ fue medida en oscuridad y bajo radiación solar simulada en varios puntos de la muestra para considerar las variaciones debidas a las inhomogeneidades en la deposición. Como ya se dijo anteriormente en la configuración de superestrato de la celda el FTO actúa como contacto frontal y el contacto trasero se realiza con un punto de pasta conductora de grafito (área aproximada $0.2 \pm 0.01 \text{cm}^2$) pintado sobre la superficie del CIS. La utilización del punto de pasta de grafito es necesaria debido a que si se apoyan las puntas solas sobre la muestra se obtiene una corriente nula. Este efecto puede deberse a la formación de una juntura metal semiconductor.

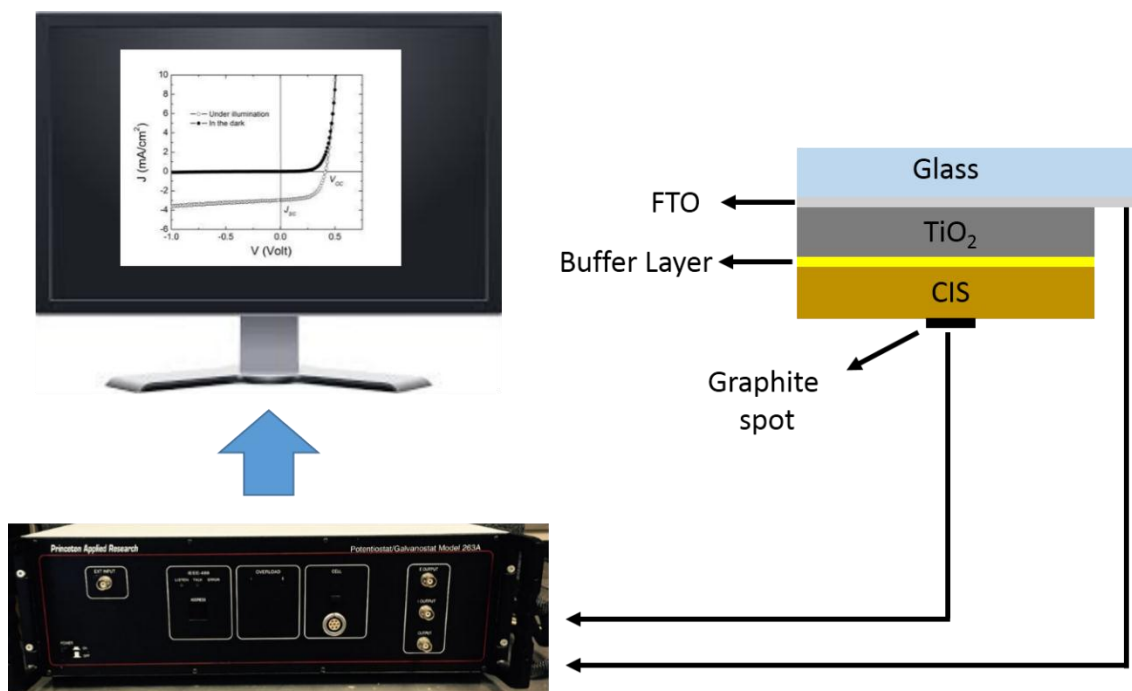


Figura 47: Estructura de la celda FTO/TiO₂/In₂S₃/CuInS₂ y conexión al potenciostato.

Para obtener la curva I-V las celdas fueron iluminadas utilizando una lámpara de Xe Newport 96000 acoplada a un filtro AM 1.5 configurando la intensidad de la luz en 100 mW cm⁻² (un sol) utilizando una celda calibrada de silicio. Para la adquisición de datos de la curva I-V se utilizó un potenciostato IVIUM® conectado a los contactos de la celda mediante dos puntas de oro. Para asegurar un buen contacto eléctrico entre la punta conductora de oro y la muestra, permitiendo además variar la presión ejercida de forma de no dañarla, se diseñó y montó el sistema de dos puntas. Para analizar los datos los valores de corriente medidos se dividieron entre el área del spot de grafito, calculando así la densidad de corriente que circula por la celda. Esto sirve para independizarse del área del spot utilizado en la muestra.

5.5 Resultados:

En las Figura 48 a-c se muestran las curvas J-V obtenidas de las muestras con diferente número de capas, tanto en oscuridad como bajo iluminación, medidas en los puntos en los que se obtuvo la mayor corriente de cortocircuito. Estas curvas fueron ajustadas utilizando el algoritmo descrito en la sección 5.3, siendo los resultados del ajuste los mostrados en la Figura 48 d, para el cuadrante IV de la curva J-V. En esta figura puede observarse en todos los casos un buen ajuste entre los resultados obtenidos experimentalmente (símbolos) y el ajuste obtenido con el modelo numérico (línea sólida). El valor de los parámetros del modelo asignado a cada muestra fue el valor medio de los resultados obtenidos de los ajustes en los diferentes puntos, además cómo incertidumbre de la medida se consideró la desviación estándar de dichos resultados.

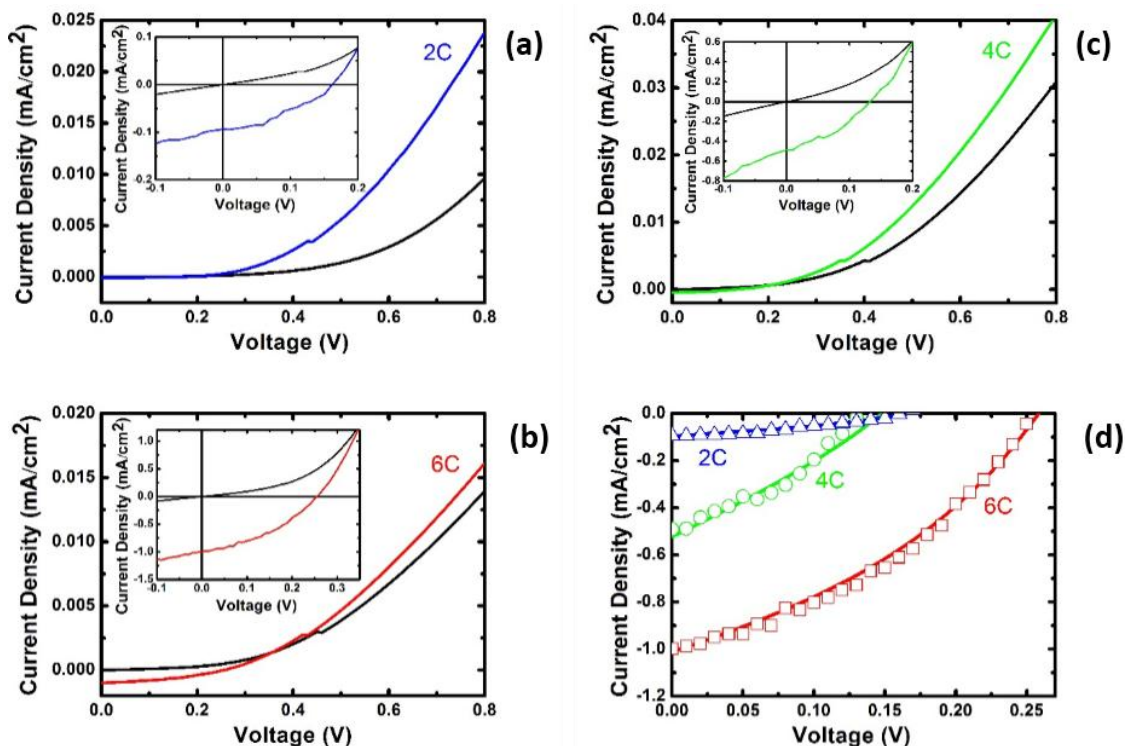


Figura 48: Respuesta fotovoltaica de las muestras con distinto número de capas 2C (azul), 4C (verde) y 6C (rojo) comparadas con el comportamiento en oscuridad (negro) (d) Comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos de los ajustes en el cuadrante IV de la curva J-V.

Los valores de los parámetros calculados con este método se detallan en la Tabla 1 y en las Figura 49 a-f se grafican en función del número de capas de la muestra del que fueron obtenidos (2C, 4C y 6C). En primer lugar los resultados muestran un aumento de la corriente de cortocircuito proporcional a la cantidad de CIS depositado en las muestras (Figura 49 a). Esto puede explicarse porque la fotocorriente producida en la juntura aumenta con la cantidad de material absorbente depositado como se observa en la Figura 49 c. Este efecto es suficientemente grande como para compensar las disminuciones de la corriente de cortocircuito debidas a aumentos en R_s , como se ven por ejemplo entre las muestras 4C y 6C (Figura 49 b).

Muestra	J_{sc} (mA)	V_{oc} (mV)	R_s (K Ω cm ²)	R_{sh} (K Ω cm ²)	m	J_0 (μ A)	J_{ph} (μ A)
2C	0.09 \pm 0.01	159 \pm 10	10 \pm 1	4.1x10 ³ \pm 1.3 x10 ³	2.08 \pm 0.07	1.5 \pm 0.9	94.3 \pm 1.7
4C	0.54 \pm 0.04	112 \pm 30	8.1 \pm 0.3	237 \pm 100	1.7 \pm 0.3	4.8 \pm 1.3	581.9 \pm 66
6C	1.07 \pm 0.09	213 \pm 43	21 \pm 5	388 \pm 233	2.6 \pm 0.6	1.7 \pm 1.6	1125 \pm 150

Tabla 1: Valores medios de los parámetros del modelo numérico obtenidos con el algoritmo de optimización.

Como puede observarse en las Figura 49 d y f, el comportamiento del voltaje de circuito abierto calculado en las celdas presenta una correlación grande con el factor de idealidad. Esto puede explicarse porque el valor de la corriente de saturación se mantiene en el mismo orden en todas las muestras, y la resistencia shunt ya se encuentra en la zona de saturación. Este comportamiento es esperable debido a que los valores de R_{sh} son altos (del orden de $K\Omega\text{ cm}^2$) produciendo que este parámetro llegue a la zona de saturación. Por lo tanto las variaciones en V_{OC} están dominadas por las variaciones en el factor de idealidad. Puede verse también que los resultados obtenidos para el factor de idealidad son altos y para las muestras 2C y 6C son mayores que 2, el valor máximo predicho por la teoría de Sha-Noyce Shockley. Como ya se dijo anteriormente esto en general es asociado con desordenes en la interface entre los semiconductores o a la presencia de capas amorfas.

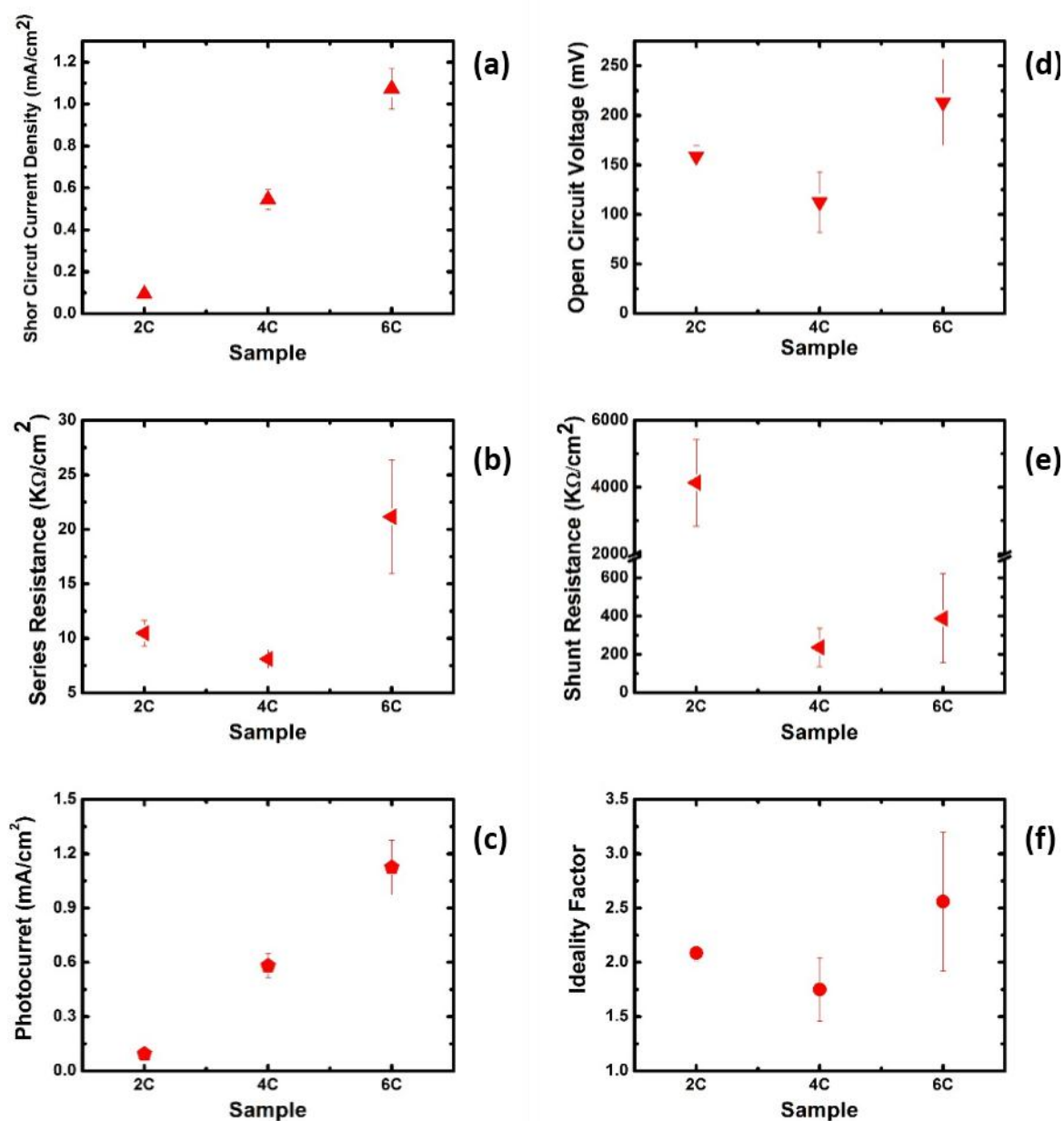


Figura 49: Parámetros de las celdas calculados con el modelo de un solo diodo en función del número de capas de CIS depositadas.

Puede observarse también que en muchas de las medidas se obtuvo una incertidumbre grande en los valores calculados. Esto se debe a las inhomogeneidades en la capa absorbente de las muestras analizadas.

A partir de las curvas de oscuridad de cada celda se calculó también el factor de idealidad (m_{dark}) utilizando la expresión⁷¹

$$m_{dark} = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d \ln(j_{dark})}$$

evaluada en el voltaje de circuito abierto previamente calculado. En esta expresión q representa el valor de la carga elemental y kT es la energía térmica del sistema. Los resultados obtenidos para las muestras 2C, 4C y 6C fueron de 3.77, 2.81 y 3.81 respectivamente y se grafican en función del número de capas en la Figura 50.

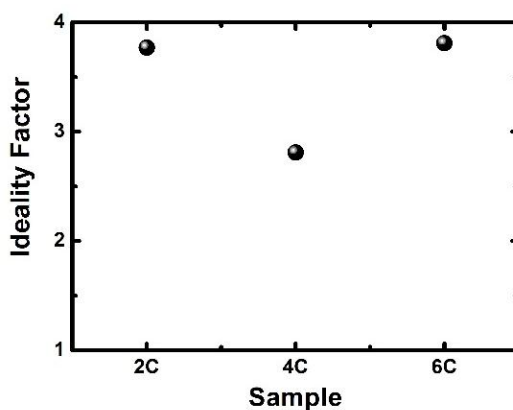


Figura 50: Valores del factor de idealidad calculado a partir de la curva de oscuridad obtenidos para las muestras con distinto número de capas.

De esta figura puede verse que si bien los valores obtenidos son considerablemente mayores que los obtenidos por el ajuste a partir de la curva de iluminación siguen aproximadamente la misma tendencia.

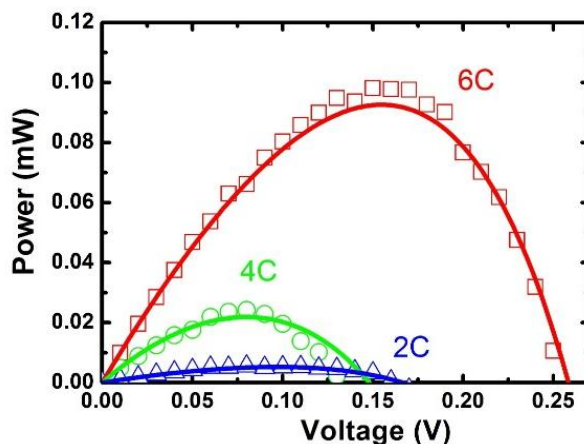


Figura 51: Potencia en función del voltaje para obtener el punto de máxima potencia, y por lo tanto la eficiencia de la celda (se muestran solo los resultados para las celdas con mayor voltaje de circuito abierto).

Por último se calcularon la corriente y el voltaje de máxima potencia a partir del gráfico de potencia en función del voltaje (Figura 51).y a partir de ellos las eficiencias de las distintas celdas utilizando la Ec. 6. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2. De estos resultados se observa que, como es esperable, para una mayor cantidad de material absorbente depositado se obtiene una mayor eficiencia de conversión de energía, producida principalmente por un aumento en J_{MPP} .

Muestra	J_{MPP} (mA)	V_{MPP} (mV)	FF	Eficiencia (%)
2C	0.044±0.03	68±20	0.39±0.12	0.005±0.002
4C	0.31±0.05	50±0.14	0.27±0.04	0.017±0.007
6C	0.61±0.06	125±23	0.33±0.04	0.077±0.020

Tabla 2: Valores medios de los parámetros de corriente (J_{MPP}) y voltaje de punto máximo (V_{MPP}) Fill Factor (FF) y eficiencia de las muestras con distinto número de capas.

5.6 Conclusiones:

Se implementó un algoritmo para calcular los parámetros del modelo eléctrico de un solo diodo de una celda solar a partir de una única curva de J-V. Al aplicar este algoritmo a curvas J-V obtenidas de celdas de película delgada con la estructura FTO/TiO₂/In₂S₃/CuInS₂ en configuración de superestrato bajo iluminación simulada de un sol se obtuvo una buena correlación entre los resultados experimentales y numéricos. Los resultados obtenidos para los parámetros permitieron comprobar un aumento monótono de la Corriente de Cortocircuito con el número de capas de material absorbente depositadas en la celda, lo que puede atribuirse a un aumento de la Fotocorriente. También se obtuvieron valores altos para la Resistencia Serie (del orden de KΩ m²) lo que probablemente explica los valores bajos de la Corriente de Cortocircuito obtenidos. Por otro lado se observó una correlación alta entre el Voltaje de Circuito Abierto y el Factor de Idealidad de las celdas, tomando este parámetro valores mayores a 2 en algunos casos. Esta tendencia puede ser atribuida a la presencia de desorden en las interfaces o de capas amorfas. Para corroborar esta aseveración un estudio morfológico de las distintas capas resulta imprescindible. Este estudio también permitiría explicar las bajas eficiencias de conversión obtenidas, ya que del trabajo de O'Hayre et al. se concluye que los espesores de las capas que forman la celda tienen un impacto directo en la eficiencia de conversión de energía⁷⁰.

5.7 Perspectivas:

Los altos valores de Resistencia Serie obtenidos evidencian pérdidas grandes de colección de portadores. Para mejorar esto una de las estrategias posibles es la mejora de los contactos utilizados para medir las curvas voltaje-corriente. Para un mejor aprovechamiento de los resultados proporcionados por el modelo numérico sería de gran importancia poder establecer una correlación entre los valores de los parámetros del modelo y la morfología de las muestras. Por último, como también se desprende del trabajo de O'Hayre et al, en el tipo de celdas estudiado la incorporación de una capa de nanopartículas de TiO₂ sobre el film de este material produce un aumento de la eficiencia frente a la estructura planar. Este tipo de configuraciones puede ser explorada en trabajos futuros.

5.8 Apéndices:

5.8.1 Dependencia de la curva J-V con la presión.

Con el objetivo de buscar un método alternativo a la utilización de los puntos de grafito como contacto trasero se utilizó una placa comercial de Mo depositada sobre un sustrato de vidrio. Esta se colocó en contacto con la celda obteniéndose una configuración como la esquematizada en la Figura 52 a. Para garantizar un buen contacto entre la celda y el sustrato de Mo el sistema se colocó en un dispositivo, ilustrado en la Figura 52 b, diseñado para variar la presión. Este parámetro es medido utilizando un sensor de fuerza FSR 400 Series colocado entre las dos placas metálicas (parte inferior del diagrama) con el que se obtiene una medida de resistencia eléctrica que es inversamente proporcional a la fuerza aplicada. En la placa metálica que se pone en contacto con el sustrato de vidrio y FTO, que actúa como ventana, se realizó un orificio de 1 cm² de área para permitir el ingreso de la radiación que exita a la celda. Los contactos sobre el FTO y el Mo se hicieron con una cinta conductora de Cu, lo que permitió la conexión con los terminales del potencióstato.

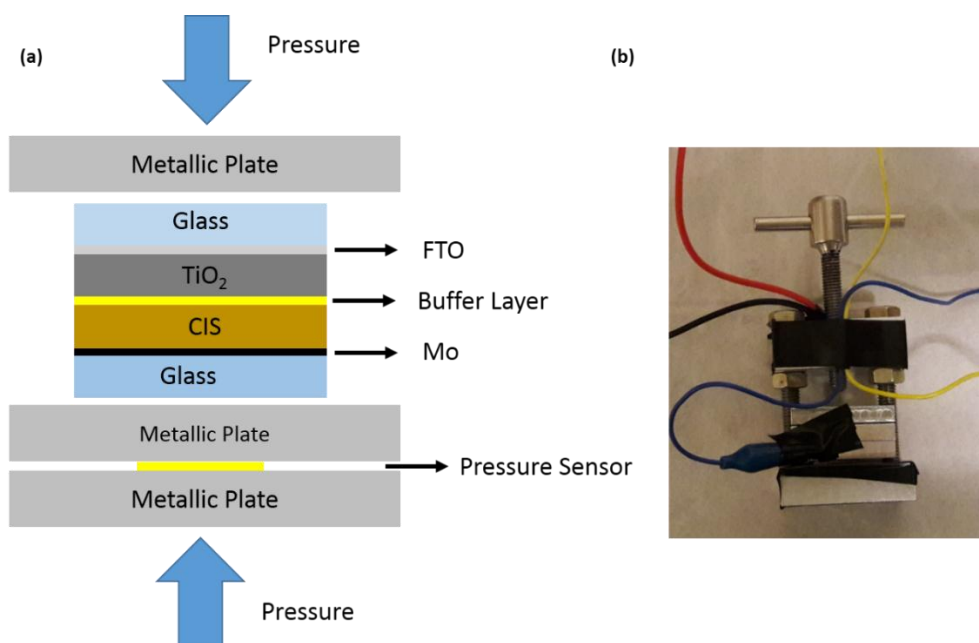


Figura 52: (a) Diagrama del Sistema FTO/TiO₂/In₂S₃/CuInS₂ utilizado para medir la curva J-V para diferentes fuerzas aplicadas. (b) Sistema montado.

Utilizando este sistema se midieron las curvas J-V para las celdas con distinto número de capas para distintos valores de fuerza aplicada a las placas. Los resultados se muestran en la Figura 53 a, b y c para las muestras 2C, 4C y 6C respectivamente. Los resultados muestran en primer lugar que las curvas obtenidas no siguen la forma típica dada por la Ec. 5, ya que son prácticamente rectas. Esto hace imposible utilizar el algoritmo descrito en la sección 3 para calcular los parámetros de la celda. Por esta razón solamente se calcularon el voltaje de circuito abierto y la corriente de cortocircuito de las celdas, para las distintas curvas obtenidas, como función de la presión. Los resultados obtenidos, ilustrados en las Figura 53 d, e y f para las muestras 2C, 4C y 6C respectivamente, permiten ver que en todos los casos se produce un aumento de la corriente de cortocircuito al aumentar la fuerza aplicada a las placas.

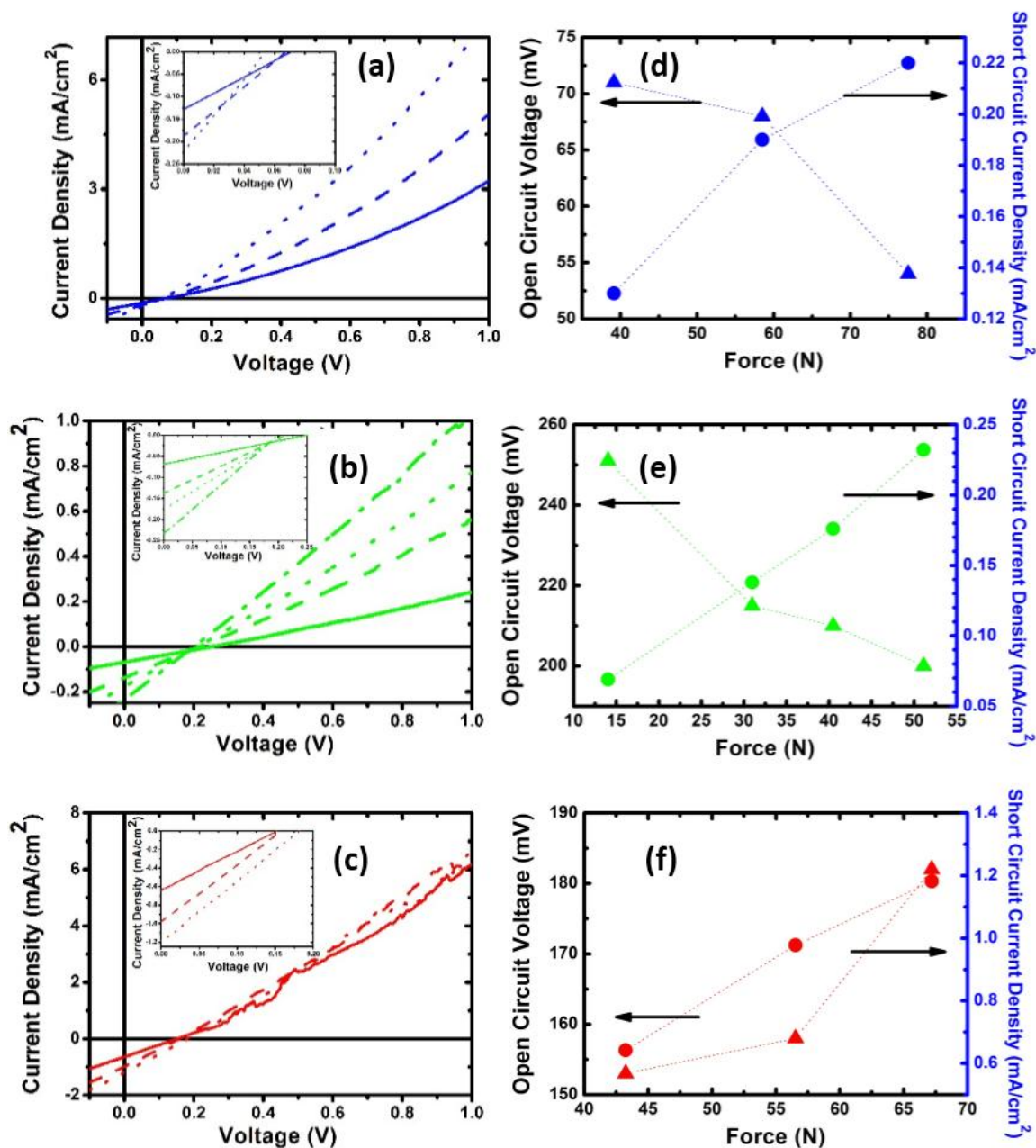


Figura 53: Curvas densidad de corriente en función del voltaje de la celda obtenidas para las celdas 6C (a), 4C (b) y 2C (c) obtenidas al variar la presión aplicada por las placas. (d), (e) y (f) valores calculados de voltaje de circuito abierto y corriente de cortocircuito en función de la resistencia medida por el sensor (que es inversamente proporcional a la presión).

El aumento de la corriente de cortocircuito al aumentar la presión puede explicarse si se considera que las muestras presentan una cierta porosidad en su superficie que evita que se pongan totalmente en contacto si la fuerza aplicada a las placas es baja. Un aumento de la fuerza aplicada a las placas produciría que más superficie de las muestras se ponga en contacto con la película de Mo y así es posible extraer un número mayor de cargas. Para corroborar si esto es correcto se debería realizar un estudio morfológico, por algún método de microscopía, de la superficie de CIS.

5.8.2 Métodos de Preparación:

1. Spray Pyrolysis (Roció Piroclítico):

El roció pirolítico es una técnica muy sencilla para la deposición de películas delgadas de cualquier composición. El equipamiento necesario para depositar películas delgadas por este método consiste en un atomizador, una solución precursora, un calentador de sustrato y un control de temperatura dispuestos como se muestra en el diagrama de la Figura 54. La técnica de deposición consiste en utilizar el mecanismo de control para mover el atomizador sobre la muestra, apoyada sobre la superficie caliente, a la vez que el atomizador rocía la muestra con la solución que se desea depositar. Repitiendo este proceso se puede controlar el espesor así como la composición de las películas depositadas.

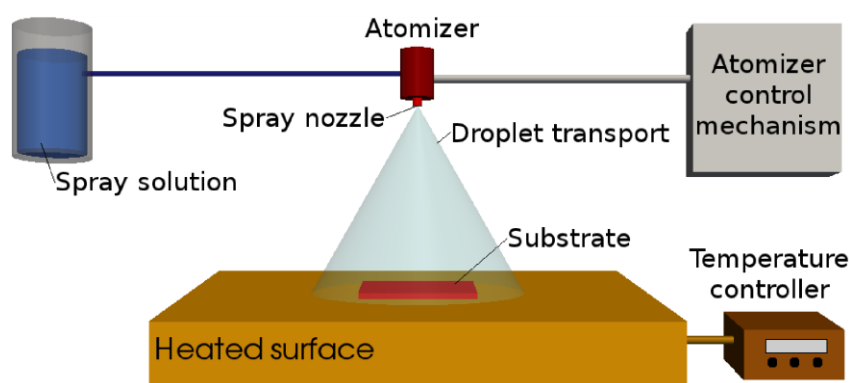


Figura 54: Disposición del equipamiento necesario para depositar películas delgadas utilizando la técnica de roció pirolítico.

Las propiedades de las películas depositadas por este método son altamente dependientes de las condiciones de preparación. Para una descripción más detallada de este método de preparación y un estudio detallado de la dependencia de las propiedades de las películas con las condiciones de preparación consultar⁷².

2. Spin Coating:

El Spin Coating es una técnica utilizada para depositar películas delgadas de espesor uniforme sobre superficies lisas. Usualmente una pequeña cantidad del material que se desea depositar se deposita sobre un sustrato que se encuentra girando a bajas revoluciones o inmóvil. Luego de la deposición el sustrato es rotado a alta velocidad lo que produce que el material depositado se extienda recubriendo el sustrato.



Figura 55: Proceso de deposición de películas delgadas por Spin Coating.

6 Propiedades Ópticas de Nanoestructuras de ZnO.

6.1 Introducción:

Desde inicios del siglo XXI se viene investigando intensamente en la utilización de nanomateriales para la fabricación de celdas solares de tercera generación. Las celdas solares basadas en nanopilares presentan un gran potencial sobre las basadas en película delgada y las de Si cristalino. Estas ventajas provienen de efectos ópticos, electrónicos, mecanismos más eficientes para la separación y colección de cargas y menores costos de fabricación. Se han propuesto varias arquitecturas para la fabricación de celdas solares empleando arreglos de nanopilares orientados verticalmente. Dos de las más exploradas son los nanopilares embebidos en películas delgadas de material absorbente y las juntas p-n en arreglos radiales comúnmente llamadas core-shell (Figura 56 a y b respectivamente). Ambas arquitecturas agregan más parámetros de diseño respecto de las celdas de primera y segunda generación, como el paso o separación entre nanopilares, su diámetro y altura además de aumentar la variedad de materiales que pueden ser utilizados para su fabricación. Este tipo de arquitecturas aumenta significativamente el volumen donde la absorción de luz produce pares electrón hueco que pueden ser aprovechados como portadores de carga para generar una corriente eléctrica. Por otro lado se aumenta también el área de la interface entre los semiconductores, aumentando así la incidencia de eventos de recombinación que involucran estados superficiales. Esto hace que para este tipo de aplicaciones solamente sean adecuados materiales con velocidades de recombinación bajas (10^2 – 10^4 cm/s).

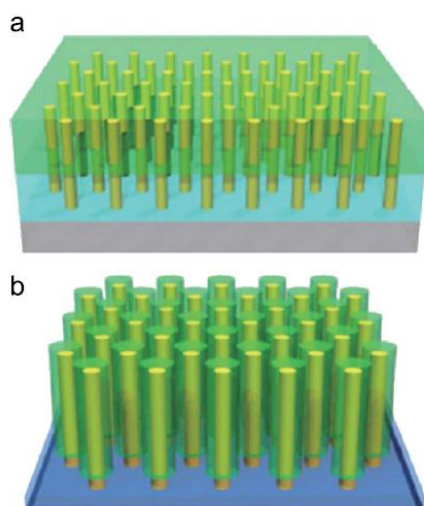


Figura 56: Ejemplos de arquitecturas propuestas para la implementación de celdas solares utilizando nanopilares (a) embebidos en una película delgada (b) estructura core-shell. Imagen extraída de ref⁷³.

Las juntas radiales también permiten ortogonalizar las direcciones de absorción de la luz y de colección de portadores, reduciendo las distancias de colección de los portadores minoritarios respecto de las distancias en celdas de arquitectura planas como se muestra en la Figura 57. Esto permitiría aumentar la eficiencia de colección de portadores y por lo tanto la fotocorriente generada por la celda⁷³.

Las propiedades ópticas de las celdas basadas en nanopilares embebidos no son las ideales,

debido a la existencia de una superficie plana que hace que los efectos de pérdida de radiación por reflexión sean comparables a los de las celdas de películas delgadas. Por el contrario las celdas basadas en estructuras core-shell no presentan este problema ya que permiten variar las propiedades ópticas y disminuir efectos de reflexión variando el paso y tamaño de los nanopilares. La eficiencia de colección en este tipo de celdas dependerá de los radios de la estructura core-shell. La desventaja de esta arquitectura es la complejidad que presenta su diseño y su preparación.

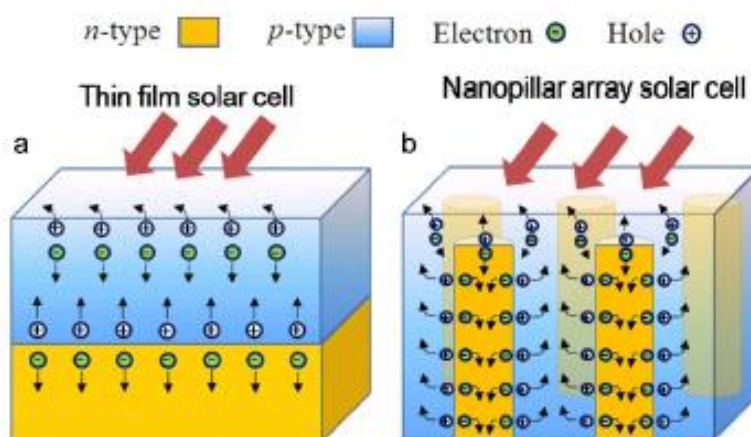


Figura 57: Representación esquemática de colección de portadores fotogenerados (a) estructura planar (b) estructura con nanopilares. Imagen extraída de referencia ⁷³.

Las celdas basadas en nanopilares tienen también la ventaja de reducir costos al disminuir la cantidad de material empleado, ampliar la lista de materiales utilizables y permiten el uso de materiales de menor pureza. La baja en los costos también estará asociada al empleo de sustratos más económicos combinado con la disponibilidad de un espectro más amplio de técnicas de deposición. Por ejemplo, como la geometría de junta radial aumenta la tolerancia para los defectos, podrán emplearse técnicas de deposición en solución y no solamente en fase vapor.

En las arquitecturas más utilizadas las nanoestructuras están fabricadas utilizando un óxido semiconductor como por ejemplo TiO_2 , ZnO e In_2O_3 que actúan como material tipo n (amarillo en la Figura 57). Sobre estas estructuras se deposita un material semiconductor sensibilizante tipo p (azul en la Figura 57) con el que se forma la junta p-n. Algunos de los materiales utilizados exitosamente como sensibilizantes son CdS , CdSe , CdTe y PbS (para una lista más detallada consultar la revisión⁷⁴). Las nanoestructuras de TiO_2 han sido estudiadas tras su aplicación satisfactoria en celdas de colorante en las que han superado el 10% de eficiencia⁷⁵. Como material transportador de electrones el ZnO presenta propiedades superiores al TiO_2 , lo que ha hecho que a partir de la década del 90 su investigación haya crecido considerablemente. Las características principales del ZnO , un semiconductor compuesto II-VI, son un band gap directo de 3.37 eV (ultravioleta cercano) que lo hacen ser transparente en el visible, un índice de refracción de aproximadamente 2 y una alta movilidad electrónica ($130\text{-}200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) que permite el transporte efectivo de electrones con poca recombinación. Para su dopaje se utilizan elementos del grupo III (Al, In o Ga) o VII (Cl e I) que actúan como impurezas sustitucionales del Zinc o del oxígeno respectivamente. Los métodos usuales de fabricación de cristales de ZnO dan como resultado un semiconductor tipo n, debido a vacancias de O_2 e intersticios de Zn ⁷⁶⁻⁷⁸. Sus propiedades eléctricas y ópticas pueden

ser ajustadas gracias a la capacidad del ZnO de aceptar diferentes tipos de impurezas. Mediante técnicas electroquímicas específicas pueden producirse nanopilares de ZnO (relación de aspecto 3-5). Dichas estructuras se estudian actualmente debido a sus aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de energía y de emisión de luz. En particular para aplicaciones en celdas solares de tercera generación los parámetros longitud, diámetro y densidad de los nanopilares son fundamentales. Esto hace que la investigación en técnicas para variar estos parámetros, así como el dopaje de las nanoestructuras sea un tema de gran relevancia en la actualidad.

6.2 Propiedades Ópticas de Nanopilares de ZnO dopados con Cl:

La utilización de ZnO para la producción de dispositivos optoelectrónicos requiere de técnicas de preparación que permitan controlar la concentración de impurezas (dopantes) en los cristales, ya que estas determinan fuertemente sus propiedades eléctricas y ópticas. Los dopantes introducen niveles energéticos cercanos a los bordes de las bandas de energía, por lo que son conocidos como impurezas llanas, que son fácilmente ionizables. También pueden producirse impurezas no intencionales durante el crecimiento de los cristales de ZnO que tienen un efecto perjudicial en las propiedades del material. Estos son llamados niveles profundos y pueden ser producidos por elementos contaminantes o a defectos estructurales en el cristal de ZnO. Estos defectos introducen niveles energéticos profundos en las bandas que actúan como trampas para los portadores de carga del material. La existencia de niveles profundos hace muy difícil obtener materiales con propiedades reproducibles, afectando así su desempeño y confiabilidad⁷⁹.

6.2.1 Preparación y estudio morfológico de las muestras:

Las muestras analizadas en la presente sección fueron crecidas utilizando métodos electroquímicos por la Dra. Mariana Berruet -División Electroquímica y Corrosión, INTEMA, Facultad de Ingeniería, CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata-. Las nanoestructuras de ZnO fueron crecidas sobre un sustrato de vidrio/FTO en un baño electrolítico con una solución acuosa 10 mmol L^{-1} de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ a 70 C y dopadas con Cl utilizando NH_4Cl como precursor. La incorporación del Cl se realizó utilizando el precursor NH_4Cl con concentraciones de 0, 5, 10 y 20 mmolL^{-1} . El propósito de la presente sección es el estudio de la influencia de la concentración del precursor sobre las propiedades ópticas de las nanopilares.

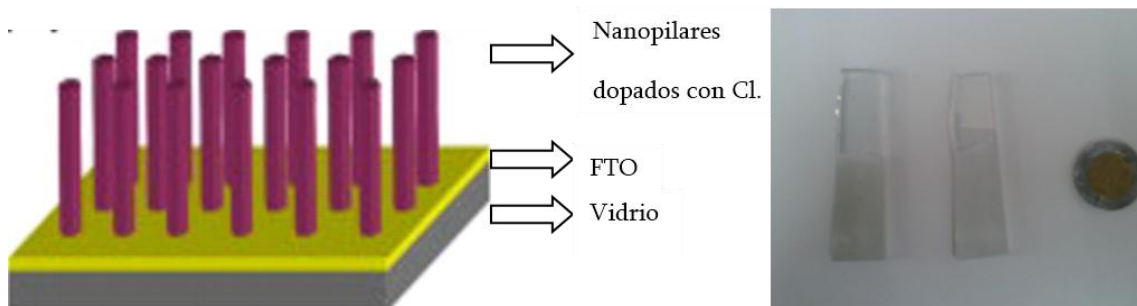


Figura 58: a) Esquema de la estructura de las muestras. Los nanopilares fueron crecidos sobre un sustrato de vidrio/FTO b) Fotografía de las muestras comparadas, estas presentan un aspecto blanquizco debido a efectos de scattering.

En la Figura 58a se muestra un esquema de la estructura de las muestras que a simple vista presentan un aspecto blancuzco como se muestra en la Figura 58b debido a efectos de dispersión introducidos por las nanoestructuras. El contenido molar de cloruro es expresado y referenciado como el cociente entre las concentraciones de Cl^- y Zn^{2+} en solución, es decir $[\text{Cl}^-]/[\text{Zn}^{2+}] = 0, 0.5, 1$ y 2 . Las muestras obtenidas utilizando estas concentraciones de precursor durante la preparación fueron denominadas ED0, ED0.5, ED1 y ED2. Para poder realizar una caracterización eléctrica de los nanopilares (cuyos resultados no serán considerados en el presente trabajo) se preparó otro juego de muestras en las que se depositó una capa compacta de ZnO (SP-ZnO) entre el FTO y los nanopilares utilizando las mismas concentraciones que para la serie anterior. Las muestras con esta estructura, fueron nombradas SP-ED0, SP-ED0.5, SPED1 y SP-ED2 respectivamente. Para más detalles sobre el proceso de preparación de las muestras consultar⁸⁰.

La morfología de los nanopilares, de la serie ED, crecidos sobre el sustrato de FTO, se muestra en la micrografía SEM (Scanning Electron Microscopy) de la Figura 59 obtenida utilizando un microscopio JEOL JSM-6460LV. En dicha figura puede verse que para magnificaciones pequeñas no existe una diferencia sustancial entre las muestras excepto para la ED2. Sin embargo para magnificaciones mayores (mostradas como insets superiores) se observa que el tamaño de los diámetros, longitudes y orientaciones de los nanopilares varía con las condiciones de preparación.

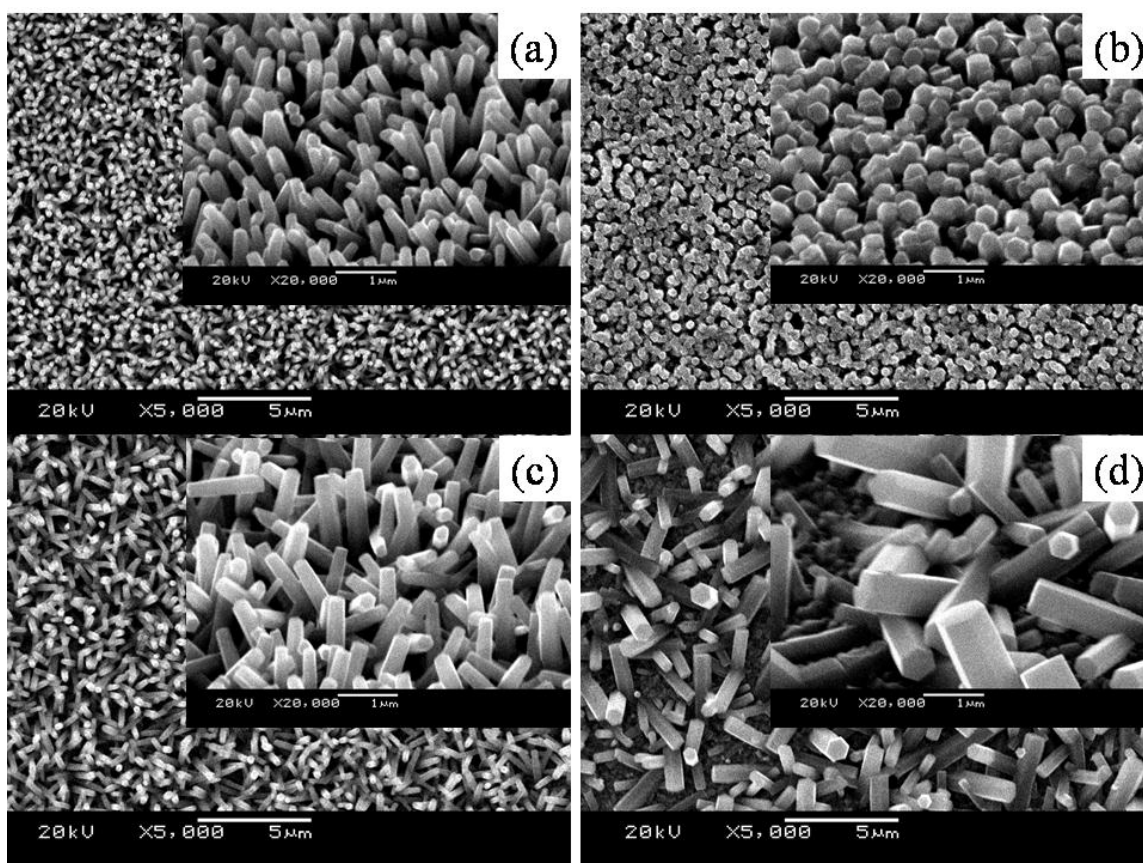


Figura 59: Imagen SEM de las muestras de la serie ED. (a) ED0 (b) ED0.5 (c) ED1 (d) ED2. Los insets corresponden a magnificaciones mayores tomadas con 45 grados de inclinación. Imagen obtenida por la Dra. Mariana Berruet.

El porcentaje atómico de la composición de los nanopilares se determinó utilizando la técnica X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Esta técnica permite comparar el cociente entre las concentraciones de Cl y Zn. Los resultados obtenidos, mostrados en la Tabla 3, muestran que el contenido de Cl aumenta, en general, con la concentración del precursor. Debe tenerse en cuenta que el Cl detectado por este método puede estar presente como impurezas dentro de los cristales de ZnO o adsorbido en su superficie. La influencia de los átomos adsorbidos fue minimizada lavando vigorosamente las muestras con abundante agua.

Sample	Cl-/Zn ²⁺ in solution	Cl/Zn by EDS
ED0	0	0.008
ED0.5	0.5	0.015
ED1	1	0.014
ED2	2	0.024
SP-ED0	0	0.008
SP-ED0.5	0.5	0.016
SP-ED1	1	0.021
SP-ED2	2	0.020

Tabla 3: Concentraciones del precursor durante la preparación de las muestras y las concentraciones medidas por EDS. Resultados obtenidos por la Dra. Mariana Berruet.

Por último las muestras fueron analizadas por Difracción de Rayos X (XRD) en incidencia rasante. Los resultados obtenidos (no mostrados) indican la presencia de ZnO con estructura Wurtzita con orientación preferencial en el eje c^{80} y además se observa un corrimiento hacia ángulos menores para contenidos mayores de Cl. Este efecto puede ser atribuido al reemplazo de iones O^{2-} con iones Cl⁻ de mayor tamaño, lo que produce deformaciones en la red del ZnO⁸¹.

6.2.2 Caracterización Óptica en el Infrarrojo:

A partir de los espectros de Reflectancia en el infrarrojo para las muestras de las series ED y SPED, mostrados en la Figura 60, obtenido utilizando el espectrómetro FTIR con el módulo SRM-8000A (sección 3.10.1) y como referencia un espejo de Al puro, se obtuvo gran cantidad de información. Esta está distribuida en tres regiones del espectro. En primer lugar las oscilaciones presentes entre 1000 y 3000 nm, producidas por efectos de interferencia, permiten el cálculo de un espesor efectivo de las muestras. A partir de los 3000nm se observa un rápido incremento del espectro de Reflectancia que, de acuerdo con el modelo de Drude, indica la presencia de portadores libres. Por último para longitudes de onda mayores, en torno a los 17 μm , se observa una marcada absorción que de acuerdo a lo reportado en la literatura corresponde a una resonancia de fonón del ZnO cristalino⁸².

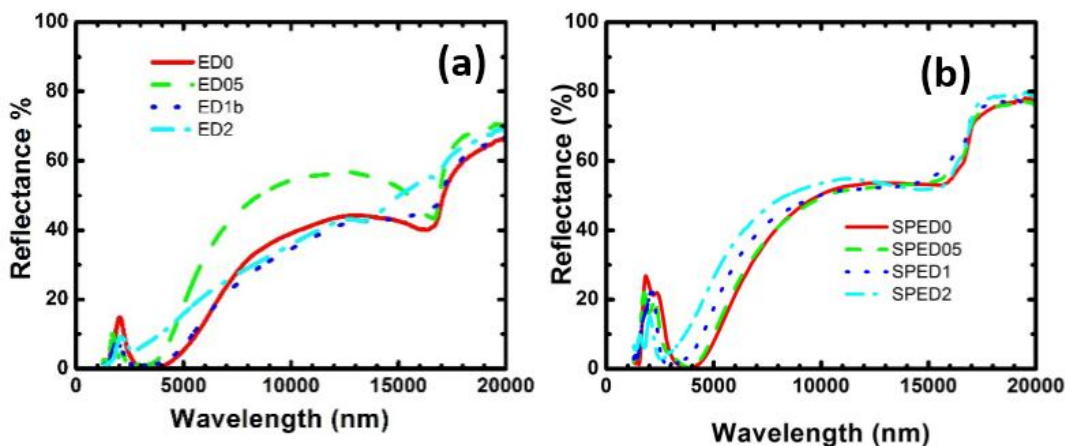


Figura 60: Espectros de Reflectancia en el infrarrojo de las series ED (a) y SPED (b).

Análisis de las oscilaciones del espectro de Reflectancia entre 1000 y 3000 nm

A partir de los máximos y mínimos de las oscilaciones presentes en el intervalo entre 1000 y 3000 nm utilizando la Ec. 23 del capítulo 3 se calculó el espesor d de las muestras

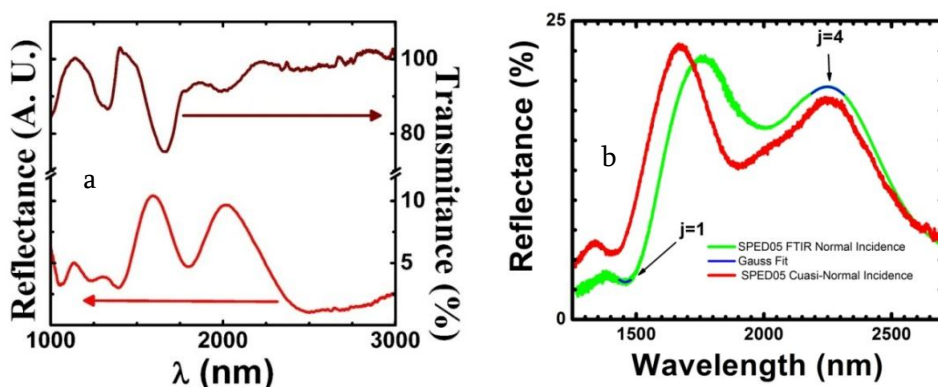


Figura 61: Espectro de Reflectancia y de Transmitancia de la muestra ED 0.5. Puede observarse que los mínimos del espectro de Reflectancia coinciden aproximadamente con los máximos del espectro de Transmitancia y viceversa. Determinación de las longitudes de onda correspondientes a los extremos del espectro de Reflectancia de la muestra SPED0.5. Estas posiciones se utilizan para calcular su espesor.

Las longitudes de onda que determinan las posiciones de los extremos de los espectros se hallaron ajustando con una curva gaussiana (ajuste en color azul en la Figura 61 b). En la Figura 61 a también puede observarse que los máximos del espectro de Reflectancia coinciden casi exactamente con mínimos del espectro de Transmitancia y viceversa. El corrimiento observado es debido a que la medida de Reflectancia se realizó en incidencia cuasi normal mientras que la de transmitancia se realizó en incidencia normal. Los resultados obtenidos con este método dieron un espesor efectivo para las muestras en el intervalo entre 1600 y 1800 nm.

Análisis de densidad de portadores libres:

El rápido incremento del espectro de Reflectancia en torno a los 3000 nm, que se detalla en la Figura 62, puede explicarse por la presencia de electrones libres en los nanopilares. Estos producen un comportamiento metálico como el que se describió en la sección 3.3, y su

presencia es consecuencia del dopaje introducido durante la preparación de los nanopilares. La densidad de electrones que produce este comportamiento puede calcularse a partir del valor de la *frecuencia de plasma* ω_p que aparece en la expresión de la función dieléctrica obtenida a partir del *modelo de Drude* (Ec. 11 del capítulo 3). En la presente sección se explicarán tres métodos utilizados para obtener el valor de dicho parámetro, permitiendo el cálculo de la densidad de portadores presentes en las muestras. La primera estimación se hizo suponiendo que la frecuencia de plasma corresponde con el máximo de la derivada del espectro de Reflectancia respecto de la longitud de onda (insets inferiores de las Figura 62 a y b). Dicha aproximación prueba solo ser correcta cuando las pérdidas de las muestras son pequeñas, en caso contrario se obtiene un valor inferior al real. En segundo lugar se hizo un ajuste numérico del espectro de Reflectancia en incidencia normal utilizando como parámetros de ajuste ω_p y γ en el modelo de Drude. Los resultados obtenidos se muestran en las Figura 62 a y b como líneas llenas delgadas.

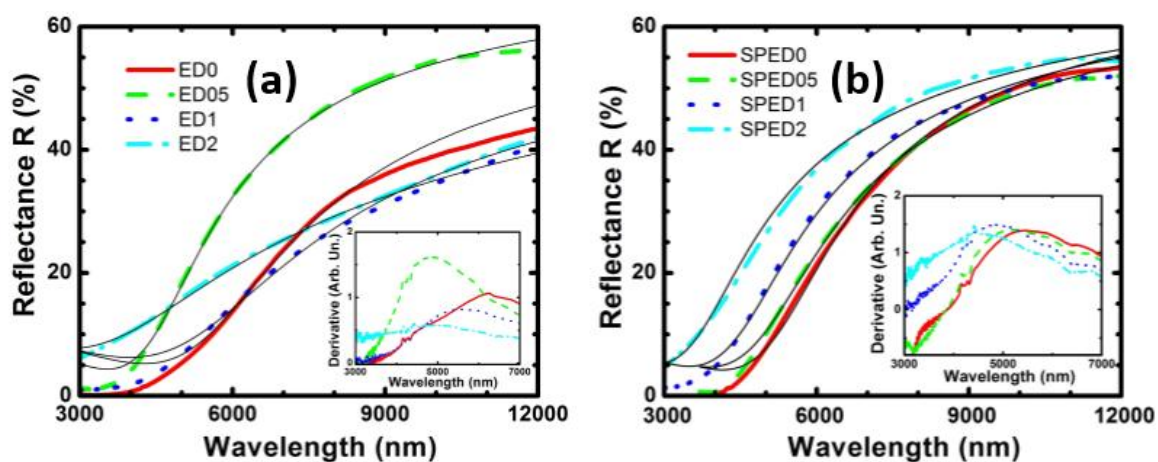


Figura 62: Espectros de Reflectancia en el IR (a) serie ED (b) serie SPED (líneas negras llenas) ajustes numéricos utilizando el modelo de Drude (insets) derivadas respecto de la longitud de onda

Por último se utilizó un método analítico que permite obtener ω_p y γ a partir de la posición del máximo de la derivada del espectro de Reflectancia respecto de la longitud de onda λ_{max} y de su ancho a media altura que llamaremos $\Delta\lambda$. Estos parámetros tienen asociados valores en frecuencia que llamaremos ω_{max} y $\Delta\omega$ respectivamente. La interpretación geométrica de estos parámetros se detalla en la Figura 63 a. Si llamamos λ_p a la longitud de onda asociada con ω_p puede suponerse que el cociente entre λ_{max} y λ_p así como el cociente entre $\Delta\lambda$ y λ_p serán funciones de ω_p y γ . Esto permite escribir

$$\frac{\lambda_{max}}{\lambda_p} = \alpha \left(\frac{\gamma}{\omega_p} \right) \quad \frac{\Delta\lambda}{\lambda_p} = \beta \left(\frac{\gamma}{\omega_p} \right) \quad \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{max}} = \delta \left(\frac{\gamma}{\omega_p} \right)$$

Estas relaciones se calcularon numéricamente obteniéndose los resultados de la Figura 63 b. Los valores de $\Delta\lambda$ y λ_{max} pueden obtenerse a partir del espectro de Reflectancia como se muestra en la Figura 64. En particular el parámetro λ_{max} se obtuvo con un ajuste gaussiano en el máximo que se muestra como una línea delgada roja. A partir de estos parámetros utilizando las relaciones calculadas numéricamente (línea verde) obtenemos el parámetro δ que nos permite calcular $\frac{\gamma}{\omega_p}$. A partir de este valor utilizando las funciones calculadas numéricamente para $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_p}$ (línea roja) y $\frac{\lambda_{max}}{\lambda_p}$ (línea negra) se obtienen los valores de β y α que permite calcular ω_p y γ .

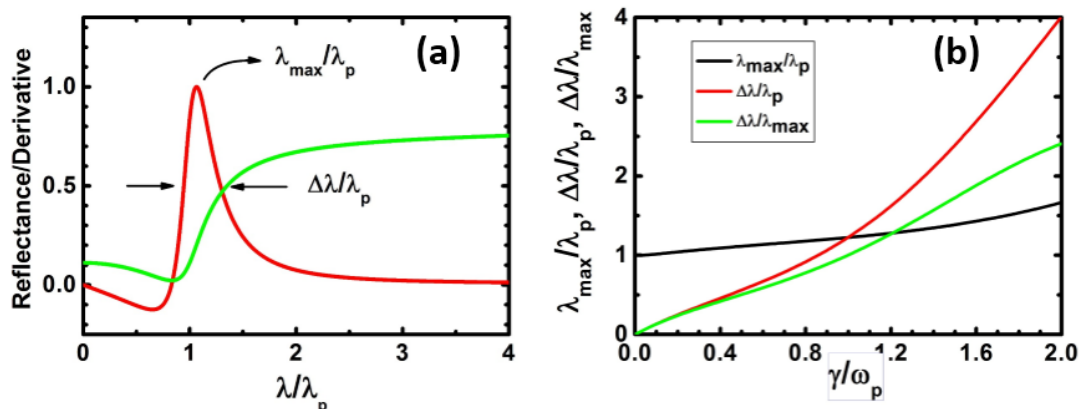


Figura 63: a) Definición de los parámetros geométricos λ_{max} y $\Delta\lambda$ utilizados en método analítico. B) Relaciones entre los parámetros geométricos obtenidas numéricamente.

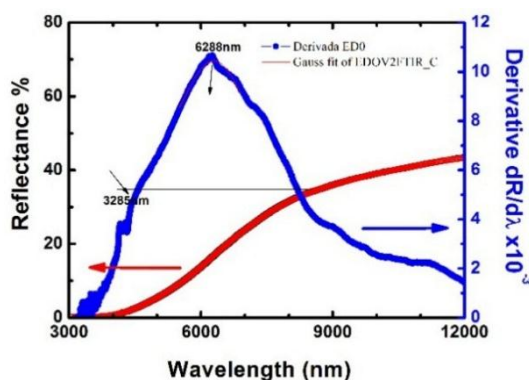


Figura 64: Parámetros obtenidos para aplicar el método analítico a la muestra EDO.

Los resultados obtenidos por los tres métodos para la densidad de portadores y el coeficiente de amortiguamiento son ilustrados en la Figura 65 a-b y Figura 66 a-b para las series ED y SPED respectivamente. De dichos gráficos es fácil observar que al aumentar la concentración de la solución precursora de Cl se produce un aumento de la densidad de portadores libres, es decir un aumento del dopaje presente en los nanopilares.

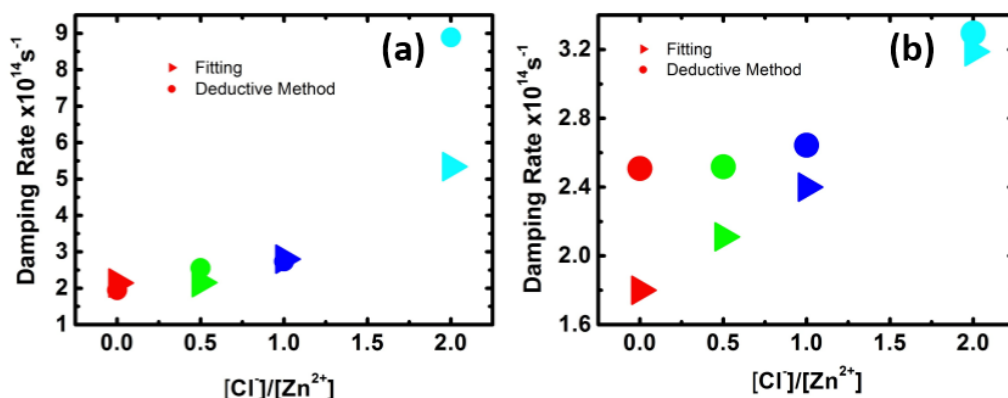


Figura 65: Coeficientes de amortiguamiento de las muestras de las series ED (a) y SPED (b) calculados por el método deductivo (círculos) y por ajuste numérico (triángulos). Se observa que dicho coeficiente aumenta al aumentar la concentración de la solución precursora durante la preparación de los nanopilares, indicando un aumento en la cantidad de defectos presentes en los nanopilares.

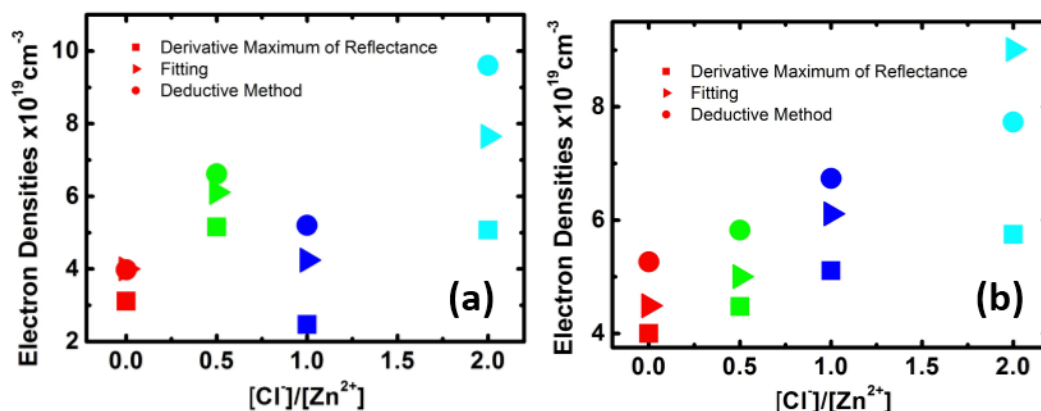


Figura 66: Densidades electrónicas de las muestras de las series ED (a) y SPED (b) calculadas por los tres métodos, máximo de la derivada (cuadrado), ajuste numérico (triángulo), método deductivo (círculos).

También se observa un aumento del coeficiente de amortiguamiento de las muestras, lo que puede ser atribuido al aumento en la cantidad de defectos del material, ya que γ es una medida de la tasa de colisiones de los electrones con los defectos de la red de ZnO. Por lo tanto puede concluirse que los átomos de Cl están efectivamente introduciéndose en el cristal de ZnO como impurezas. El valor asignado a las magnitudes calculadas fue el valor medio de los valores obtenidos por cada método y su incertidumbre asociada se tomó como la diferencia mayor entre el valor medio y cada uno de los valores calculados. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 4, donde al valor obtenido de la densidad de portadores se lo denomina n_1 .

Sample	$\omega_p (\text{s}^{-1}) \times 10^{14}$	$\gamma (\text{s}^{-1}) \times 10^{14}$	$n_1 (\text{cm}^{-3}) \times 10^{19}$
ED0	3.3 ± 0.1	2.0 ± 0.1	3.7 ± 0.6
ED0.5	4.1 ± 0.1	2.4 ± 0.1	5.9 ± 0.8
ED1	3.3 ± 0.3	2.8 ± 0.1	3.9 ± 1.5
ED2	4.6 ± 0.4	7.1 ± 0.9	7.3 ± 2.3
SP-ED0	3.6 ± 0.1	2.2 ± 0.2	4.6 ± 0.6
SP-ED0.5	3.8 ± 0.1	2.3 ± 0.1	5.1 ± 0.7
SP-ED1	4.1 ± 0.1	2.5 ± 0.1	6.0 ± 0.9
SP-ED2	4.6 ± 0.3	3.2 ± 0.1	7.4 ± 1.7

Tabla 4: Valores calculados para la frecuencia de plasma (ω_p) el coeficiente de amortiguamiento (γ) y la densidad de electrones (n_1).

6.2.3 Caracterización Óptica UV-VIS:

A continuación se discutirán los resultados obtenidos para la densidad de portadores obtenidos a partir de medidas ópticas en el visible realizadas por el Dr. Ricardo Marotti y la Dra. Mariana Berruet. Estos resultados serán utilizados para comparar con los obtenidos a partir de las medidas ópticas en el de la sección anterior.

Las Figura 67 a y b muestran los espectros de Transmitancia de las muestras correspondientes a las series ED y SPED entre 300 y 800 nm (ultravioleta y visible) y además de la capa compacta depositada en la serie SPED llamada SP y del FTO. Las medidas fueron realizadas con el montaje experimental de la sección 3.10.3, utilizando en particular como fuente de luz una lámpara de Xe ORIEL 6271, una red de difracción ORIEL 77298 y un detector de Si UDT 11-09-001-1 de 100mm². En el caso de las muestras que fueron crecidas sobre la capa compacta de ZnO se muestran además los espectros del sustrato (vidrio/FTO) y de la muestra SP (vidrio/FTO/capa compacta de ZnO). En la Figura 67 puede observarse que existe un aumento rápido del espectro de Reflectancia en el intervalo entre 350 y 375 nm seguido por un aumento más suave hacia el infrarrojo. Este puede ser atribuido al borde de absorción del ZnO ya que dicho comportamiento se presenta de forma muy marcada en la muestra SP pero no aparece en el espectro de sustrato FTO/vidrio. La existencia de un mínimo relativo en el espectro de la muestra SP justo antes del borde de absorción es característico del ZnO nanométrico sin dopar y puede estar producido por absorciones excitónicas^{83,84}. En el cálculo de las transmitancias se utilizó como referencia la fuente de luz ya que el espectro del sustrato es menor que el de la muestra SP alrededor de los 700 nm; Si se utilizara este último como referencia se obtendrían valores de transmitancia mayores que 100%.

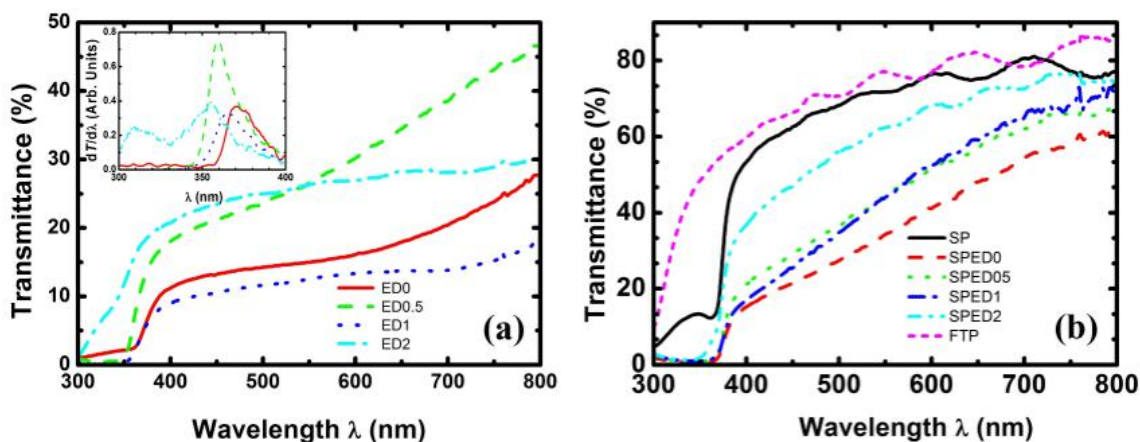


Figura 67: Espectros de Transmitancia de las series ED (a) y SPED (b) entre 300 y 800 nm utilizados para calcular el band gap de las muestras.

El valor de la energía del band gap está determinado por la posición del borde de absorción del espectro de transmitancia. Como primera aproximación se utilizó la posición del máximo de la derivada de la Transmitancia con respecto de la longitud de onda, mostrados en los insets superiores de la Figura 67 a. Se observa un corrimiento hacia el azul con el aumento de la concentración de precursor de la solución, que según los resultados de la sección anterior corresponde con un aumento del dopaje. Para la serie de muestras Ed dichos máximos se encuentran en el intervalo entre 372 nm (3.33 eV) y 355 nm (3.49 eV) que son los valores obtenidos para las muestra ED0 y ED2 respectivamente. Para la serie de muestras SPED se observa una tendencia similar en los corrimientos de los máximos aunque menos pronunciada,

desde 375 nm (3.30 eV) para la muestra SPED0 hasta 373 nm (3.32 eV) para la muestra SPED2. Los valores obtenidos por este método presentan una incertidumbre grande debido a los efectos de dispersión por lo que la energía del band gap del ZnO también fue calculada a partir del gráfico de Tauc. Para este cálculo en primer lugar se calculó el coeficiente de absorción de las muestras a partir del espectro de transmitancia, considerando que la propagación de la radiación dentro de la muestra sigue la dependencia dada por la ley de Lambert (Ec. 3 del capítulo 3), por lo que $\alpha = -\ln|T|$. Si se grafica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, el gráfico de Tauc con $n=2$, debido a que el ZnO es un semiconductor directo, se obtiene una región lineal que al ser extrapolada determina el valor del band gap óptico E_g de la muestra analizada. En el presente caso este método debe ser modificado ya que los procesos de scattering introducen una incertidumbre en el valor del cero de α (Figura 68 a) que afecta la determinación de E_g . La corrección se realiza primero calculando un coeficiente de absorción experimental $\alpha_{exp} = -\ln(T)$. A partir de este valor se calcula un coeficiente de absorción corregido $\alpha_1 = \alpha_{exp} - \alpha_{back}$ donde el valor α_{back} se obtiene como un ajuste lineal en la región por debajo del band gap en el gráfico $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ (inset superior de la Figura 68 b). Es decir que se considera que la incertidumbre introducida por los procesos de scattering puede ser modelada como un borde de absorción indirecto. Una vez hecha esta corrección se determina el valor del band gap óptico a partir de la región lineal del gráfico de Tauc $(\alpha_1 h\nu)^2$ vs $h\nu$ mostrado en la Figura 68 b. Este procedimiento ya ha sido utilizado en nanoestructuras similares obteniéndose buenos resultados^{80,85,86}.

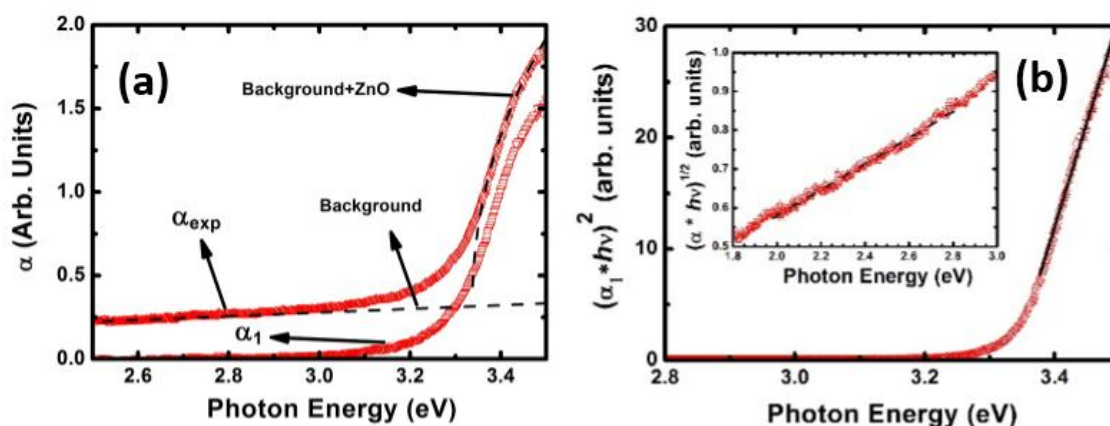


Figura 68: (a) Coeficientes de absorción experimental (α_{exp}) y corregido por background (α_1) (b) Grafico de Tauc directo aplicado al coeficiente de absorción corregido (inset) región lineal en el gráfico de Tauc indirecto utilizada para obtener α_{bkg} .

Utilizando este método se obtuvieron los gráficos de Tauc mostrado en la Figura 69 para la serie de muestras ED, y los valores obtenidos para la energía del band gap (E_{g1}) calculados a partir de ellos se detallan en la primera columna de la Tabla 5, siendo la incertidumbre asociada a estas medidas la dispersión de los resultados obtenidos para muestras preparadas en iguales condiciones. Los valores obtenidos para esta serie de muestras indican un aumento de E_g con la concentración de precursor (Cl/Zn^{2+}) excepto para la muestra ED1 que es la que

presenta la mayor dispersión en los resultados.

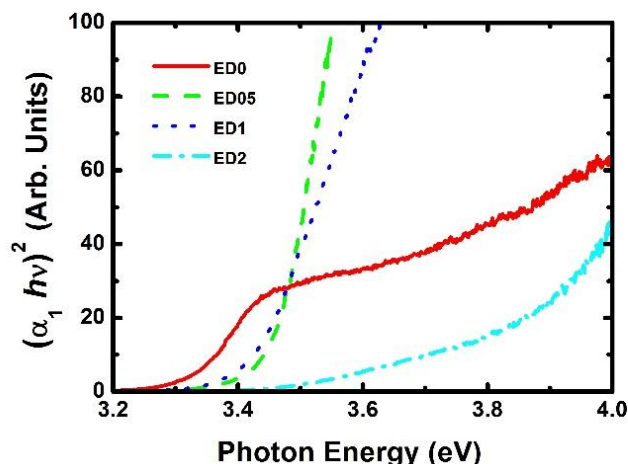


Figura 69: Determinación del band gap a partir de medidas ópticas de transmitancia.

Debe resaltarse que el tamaño de las cristalitas en el ZnO en todos los casos supera los 45 nm, y como el radio de Bohr del exciton en el ZnO es de aproximadamente 1.8 nm no deben esperarse variaciones en E_g debidas a efectos de confinamiento cuántico. Por lo tanto dichos corrimientos fueron atribuidos a efectos de llenado de las bandas y eventualmente de renormalización de band gap descritos en la sección 3.6. Los corrimientos observados, si bien son pequeños, concuerdan con los reportados en la literatura⁸⁷. En la Figura 69 también pueden distinguirse comportamientos distintos entre las muestras ED0 y ED2 respecto al comportamiento de las muestras ED0.5 y ED1 ya que las últimas presentan un aumento en α_1 mucho más rápido que las primeras entorno al borde de absorción. Esta diferencia puede ser asignada a la diferencia en densidad de nanopilares que puede observarse en la imagen SEM de la Figura 59. Debido a que en las muestras ED0.5 y ED1 los nanopilares tienen una mayor densidad su transmitancia se aproxima a cero haciendo que α_1 tienda a más infinito. Las muestras ED0 y ED2 al tener una densidad menor presentan un aumento suave de α_1 .

Los resultados obtenidos en la serie de muestras SPED's aplicando el procedimiento antes descrito muestran variaciones menos significativas respecto del valor del band gap obtenido para la muestra SP (3.29 eV) y que no siguen las variaciones esperadas. Esto puede atribuirse a que la capa compacta de ZnO actúa como un film opaco para los nanopilares depositados sobre ella, haciendo que la luz que atraviesa la muestra dependa mucho más de las propiedades de esta capa que de los nanopilares. Una forma alternativa de obtener información de los nanopilares crecidas sobre la capa compacta es medir su espectro de Reflectancia en incidencia cuasi-normal. Esto se hizo con el montaje experimental descrito en la sección 3.10.3 colocando el detector de Si para medir la reflexión difusa normal a la superficie mientras se iluminaba en incidencia cuasi-normal. Debido a que la luz no atraviesa la muestra sino que es reflejada luego de interactuar con los nanopilares las propiedades de la luz reflejada deberían ser menos dependientes de las propiedades del sustrato y de la capa compacta. Los espectros de reflectancia, en este caso calculados utilizando el sustrato como referencia, son mostrados en la Figura 70. Además en su inset superior se muestra la derivada del espectro de Reflectancia respecto de la longitud de onda λ . A partir del máximo de este gráfico puede calcularse el valor del band gap denominado E_{g2} cuyos resultados se muestran en la cuarta columna de la Tabla 5. En estos resultados como en los del gráfico puede verse que existe una dependencia similar a la obtenida para la serie ED discutida anteriormente, es decir que la

energía del band gap aumenta con la concentración del precursor, aunque las variaciones son más pequeñas que las obtenidas para la serie ED.

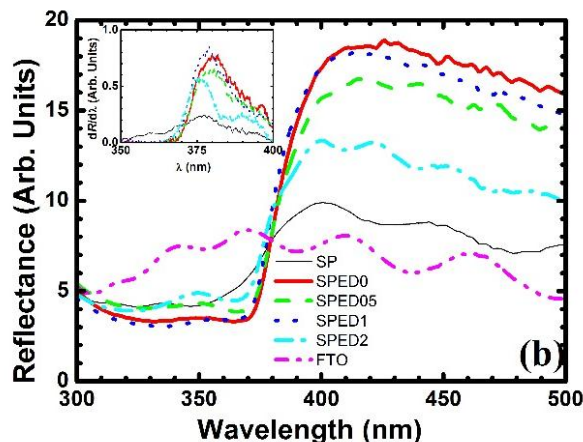


Figura 70: Espectro de Reflectancia de la serie SPED.

Las densidades de electrones fueron calculadas a partir de los corrimientos en el borde de absorción ΔE_{MB} respecto de un valor de referencia $E_g(0)$ (efecto Moss-Burstein) que en este caso se tomó como el valor del band gap de las muestras sin dopar, es decir las muestras ED0 y SP-ED0, utilizando la Ec. 24 de la sección 3.6.

$$\Delta E_{MB} = \frac{h^2}{8m_e^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} \left(1 + \frac{m_e^*}{m_h^*} \right) = \frac{h^2}{8\mu^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}$$

A los resultados obtenidos por este método para la densidad de electrones se les denominó n_1 y se detallan en la segunda columna de la Tabla 5. Para dicho cálculo se utilizaron como masas efectivas del electrón y del hueco $m_e = 0.275m_0$ y $m_h = 0.59m_0$, siendo m_0 la masa del electrón en reposo. Los efectos de reducción de band gap debido a efectos de muchos cuerpos (renormalización) discutidos en la sección 3.6 fueron considerados utilizando la corrección fenomenológica dada por la ecuación Ec. 25

$$\Delta E_g = \Delta E_{MB} - B \left[\frac{n - n'}{n'} \right]^\gamma$$

En el caso particular del ZnO $B = 75 \text{ meV}$, $n' = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y $\gamma = 0.55^{18}$. Esta corrección en principio sólo debe ser considerada cuando $n > n'$. Por lo tanto, considerando los valores obtenidos con el método anterior, n_1 , esta corrección solo sería significativa para la muestra que presenta el mayor dopaje (ED2). Los valores obtenidos con este cálculo para la densidad de portadores, considerando que $E_g(0) = 3.30 \text{ eV}$ (el valor calculado para la muestra SP) fueron llamados n_2 y se encuentran en la penúltima columna de la Tabla 5. A medida que ΔE_g se hace más chico las densidades de portadores también disminuyen y por lo tanto la corrección no es necesaria.

Sample	E_{g1} (eV)	n (cm ⁻³) $\times 10^{19}$	E_{01} (meV)	E_{g2} (eV)	n (cm ⁻³) $\times 10^{19}$	E_{02} (meV)
ED0	3.34 ± 0.02	-	86	-	0.3 ± 0.2	69
ED0.5	3.44 ± 0.01	1.2 ± 0.2	92	-	1.9 ± 0.2	83
ED1	3.42 ± 0.03	0.8 ± 0.5	81	-	1.5 ± 0.7	75
ED2	3.49 ± 0.01	2.1 ± 0.2	205	-	5.8 ± 0.6	165
SP	3.29 ± 0.01	0.2	-	-	-	-
SP-ED0	3.26 ± 0.01	-	-	3.27 ± 0.01	-	-
SP-ED0.5	3.27 ± 0.01	< 0.1	-	3.28 ± 0.01	< 0.1	-
SP-ED1	3.27 ± 0.01	< 0.1	-	3.29 ± 0.01	0.1	-
SP-ED2	3.30 ± 0.01	0.3	-	3.31 ± 0.01	0.3	-

Tabla 5: Resultados obtenidos para la energía del band gap utilizando los espectros de transmitancia E_{g1} , la densidad de portadores (efecto Moss-Burstein) n_1 y parámetro de Urbach calculado con función exponencial E_{01} . Resultados obtenidos para la energía del band gap calculados a partir de los espectros de Reflectancia E_{g2} , la densidad de portadores considerando la corrección debido a efectos de renormalización n_2 y parámetro de Urbach calculado con función sigmoideal E_{02} .

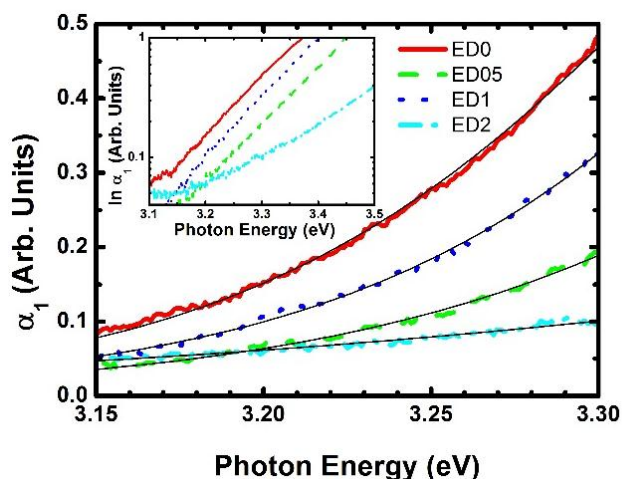


Figura 71: En el entorno del band gap el aumento del coeficiente de absorción no es brusco como lo predicho por el modelo sino suave. Este efecto es conocido como Cola de Urbach.

En el gráfico Figura 71 se muestran los valores de α_1 para energías menores a la del band gap de la serie de muestras ED. En todos los casos se observa que el aumento del coeficiente de absorción es suave y no abrupto como se predice teóricamente. Este efecto es el descrito en

la sección 3.7 denominado cola de Urbach, y como se detalle en esta sección el aumento puede ser ajustado con una curva exponencial o con una curva sigmoïdal. El parámetro obtenido del modelo exponencial, llamado E_{01} , se obtuvo de una regresión lineal de los gráficos $\ln \alpha$ vs $h\nu$ mostrados en el inset de la Figura 71, mientras que el parámetro obtenido del ajuste sigmoïdal (línea sólida en la Figura 71) se denominó E_{02} . Los valores calculados se detallan en las columnas cuatro y siete de la Tabla 5. Ambos métodos utilizados para el cálculo del parámetro de ensanchamiento dan valores cercanos y se correlacionan bien con los valores de E_g obtenidos. Esto sugiere que las variaciones observadas en la energía del bandgap, que se originan por efecto Moss-Burstein, son producidas por la incorporación de impurezas de Cl que se comportan como defectos en la red. Puede concluirse entonces que los átomos de Cl efectivamente se incorporan como impurezas en la red del ZnO, aumentando el número de impurezas lo que produce un aumento del parámetro de Urbach. El cálculo del parámetro de ensanchamiento no pudo calcularse en la serie de muestras SP debido a los efectos de la capa compacta antes mencionados.

Analizando estos resultados vemos que las densidades de portadores aumentan al aumentar la concentración de la solución precursora, es decir la misma tendencia obtenida con las medidas ópticas en el infrarrojo. Resultan notables las similitudes que existen en las tendencias de dichos parámetros así como que los resultados obtenidos den resultados con valores que tienen el mismo orden de magnitud. Por otro lado el aumento en el parámetro de Urbach con el aumento de la solución precursora presenta también la misma tendencia que la obtenida para el coeficiente de amortiguamiento.

6.2.4 Conclusiones:

La morfología, propiedades eléctricas y ópticas de los nanopilares son afectadas al variar la concentración del precursor del Cl durante su preparación. A partir de las medidas ópticas en el infrarrojo se pudo probar que el aumento en la concentración de precursor de Cl produce un aumento del número de portadores de carga así como un aumento en el coeficiente de amortiguamiento del modelo de Drude. Estos resultados presentan las mismas tendencias que los obtenidos por medidas ópticas en el UV-Vis. Para llegar a esta conclusión las medidas en el infrarrojo fueron analizadas utilizando el modelo de Drude que permitió probar la existencia de un comportamiento metálico en el semiconductor producido por la presencia de electrones libres. A partir de las medidas en el visible-ultravioleta se comprobó la existencia de un corrimiento en el borde de absorción producido por efecto Moss-Burstein. Estas tendencias prueban además que los átomos de cloro efectivamente se comportan como impurezas en el cristal de ZnO siendo los responsables del dopaje de las muestras.

6.2.5 Perspectivas:

Recientemente utilizando nanopilares de ZnO dopados con este método se fabricaron celdas solares embebidas utilizando como material tipo P una capa de CIS, obteniéndose como eficiencia máxima de conversión de energía 2.3%. Como trabajo futuro pueden utilizarse este mismo método para la fabricación de celdas solares nanoestructuradas de nanopilares o estructuras core-shell utilizando otros materiales distintos del CIS como por ejemplo el CZTS.

6.3 Propiedades Ópticas de Nanohilos de ZnO Crecidos por Métodos Sonoelectroquímicos:

Existe un gran número de técnicas de síntesis de nanoestructuras de ZnO⁸⁸, entre ellas la deposición electroquímica tiene como ventajas ser sencilla y de bajo costo, no necesitar etapas de vacío y no utilizar temperaturas altas. A su vez se obtienen depósitos homogéneos, de alta densidad y se logra un buen contacto eléctrico con el sustrato. Una variante de la deposición electroquímica es la sonoelectroquímica. Esta variación se obtiene aplicando ondas de ultrasonido con frecuencias y potencias altas que al propagarse en la celda electroquímica producen efectos químicos mientras simultáneamente se excita el sistema eléctricamente. Esta técnica de deposición se ha venido empleando durante los últimos años para la síntesis de diferentes compuestos químicos. También existe evidencia de que la síntesis química de ZnO asistido con ultrasonido produce variaciones en los tamaños de los cristales de ZnO⁸⁹. Por otro lado Jung y colaboradores⁸⁹ mostraron que es posible preparar diferentes formas de nanoestructuras de ZnO con preparaciones sonoquímicas que presentan gran cristalinidad y no utilizan catalizadores metálicos. La poca evidencia bibliográfica existente sobre el tema hace necesario un estudio sistemático del efecto del ultrasonido sobre la síntesis y caracterización de nanoestructuras de ZnO por métodos sonoelectroquímicos.

6.3.1 Preparación de las muestras y Morfología:

Los nanohilos de ZnO estudiados fueron crecidos por el Dr. Mario Romero (Pontificia Universidad Católica de Valparaíso), utilizando una capa semilla de ZnO, sobre un sustrato de vidrio/FTO. Como precursor para el Zn se utilizó una disolución de Zn (CH₃COO)₂ · 2H₂O 0.001 mol·L⁻¹ y para el electrolito de soporte se trabajó con una disolución de CH₃COONa·3H₂O 0,1 mol·L⁻¹. La celda electroquímica en estas condiciones se utilizó para crecer muestras sin ultrasonido (C3) y con excitaciones ultrasónicas de frecuencia 37 KHz y potencias de 174, 232 y 290 W (muestras M14, M16 y M18 respectivamente), y 80 KHz con iguales potencias (muestras A1, A2 y A3). La temperatura de electrodeposición fue en todos los casos 70 °C. Las muestras obtenidas presentan una apariencia mayormente transparente a simple vista.

A partir de las micrografías obtenidas por microscopía FESEM, obtenidas con un microscopio Helios Nanolab 650 Dual Beam (FEI Co), puede observarse la formación de nanohilos al aplicarse ultrasonido con una frecuencia de 37 KHz (Figura 72 d, e, f) y que si esta es aumentada a 80 KHz se obtienen películas compactas de ZnO (Figura 72 a, b, c). Estos resultados muestran que el parámetro frecuencia del ultrasonido resulta determinante para la formación de nanohilos.

Al calcular la densidad y el diámetro de los nanohilos utilizando las imágenes antes mencionadas se obtienen los resultados mostrados en la Figura 74. Estos muestran que al variar la potencia del ultrasonido se modifica la morfología de las nanoestructuras comparada con la muestra crecida sin la excitación ultrasónica. En particular al aumentar la potencia del ultrasonido la densidad de los nanohilos disminuye en las muestras excitadas con 174 y 232 W. En la muestra crecida con 290 W la densidad aumenta respecto de las anteriores pero sin llegar a los niveles de la muestra C3. El diámetro de los nanohilos presenta un comportamiento opuesto.

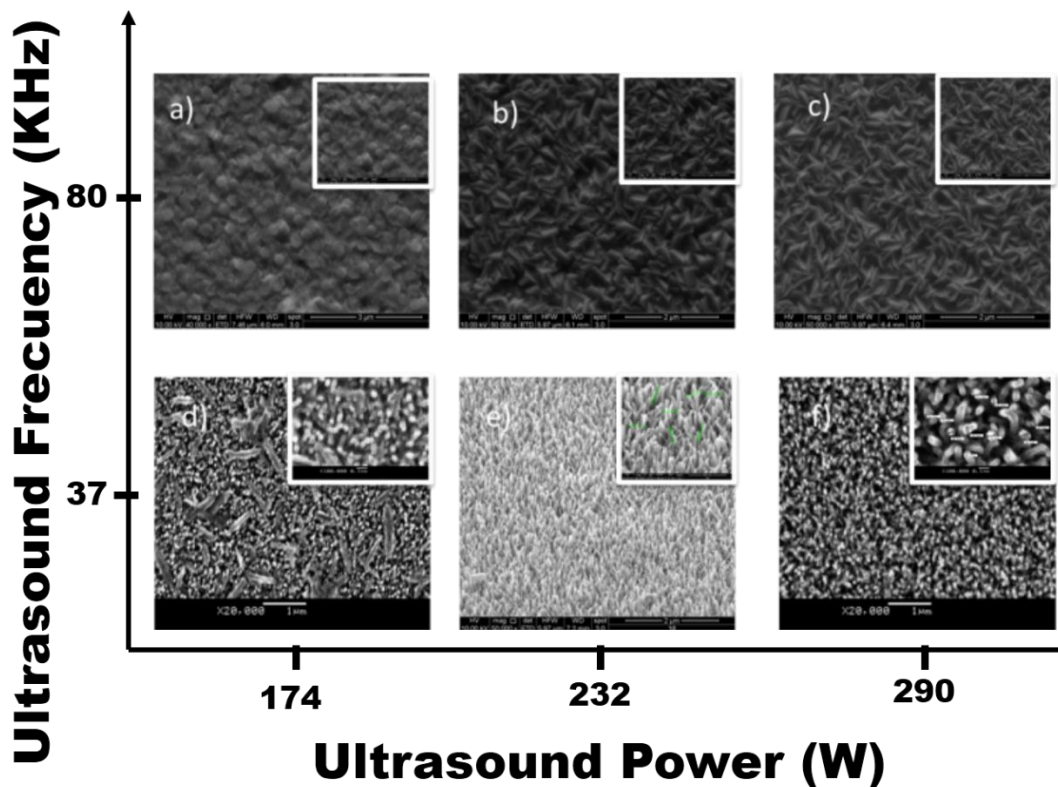


Figura 72: Imágenes FESEM de las muestras de ZnO crecidas por métodos sonoelectroquímicos con una frecuencia de 37 KHz (d,e,f) se obtiene la formación de nanohilos y si esta es aumentada a 80 KHz se obtiene ZnO en forma de películas (a,b,c). Imágenes obtenidas por el Dr. Mario Romero.

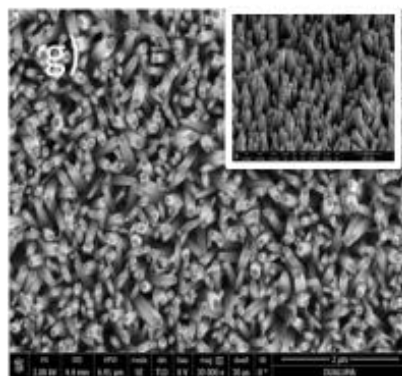


Figura 73: Imagen FESEM de los nanohilos crecidos sin la aplicación de ultrasonido.

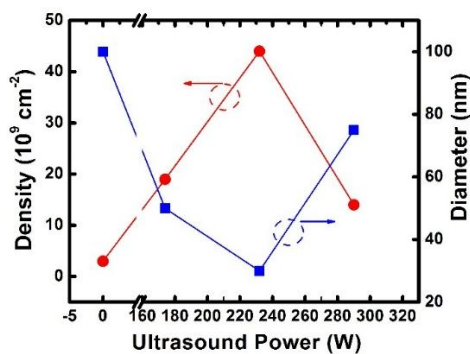


Figura 74: Densidad y diámetro de los nanohilos en función de la potencia del ultrasonido (37 KHz). Resultados obtenidos por el Dr. Mario Romero.

6.3.2 Caracterización Óptica UV-Vis:

Los espectros de transmitancia de las muestras de ZnO fueron medidos en el intervalo entre 200 y 800 nm utilizando el montaje experimental descrito en la sección 3.10.3. En particular se utilizó como fuente de luz una lámpara de Xe ORIEL 6271, una red de difracción ORIEL 77298 y un detector de Si UDT 11-09-001-1 de 100mm². Como referencia para el cálculo de la transmitancia se utilizó en todos los casos el espectro del sustrato vidrio/FTO.

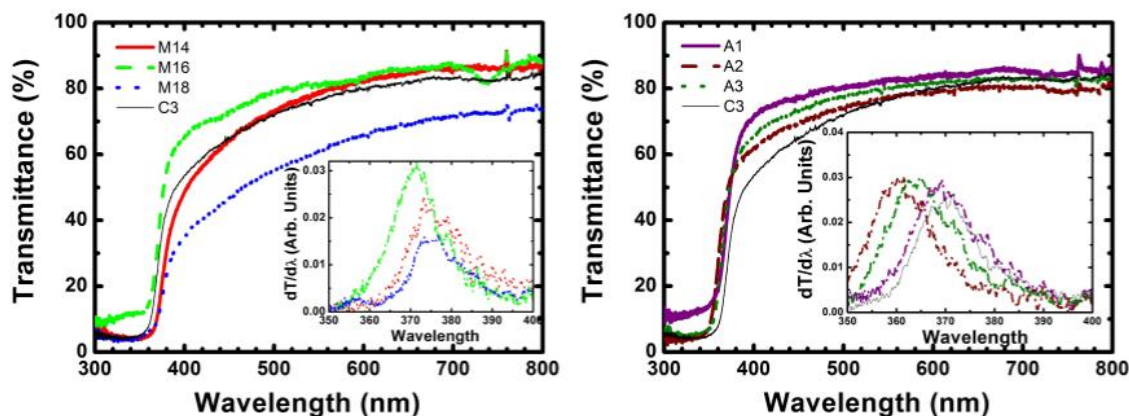


Figura 75: Transmitancia de las muestras de ZnO crecidas bajo la influencia de ultrasonido con una frecuencia de (a) 37 KHz y potencias de 174 W (rojo), 232 W (verde) y 290 W (azul); (b) 80 KHz 174 W (violeta), 232 W (rojo oscuro), 290 W (verde) y sin ultrasonido aplicado (línea negra continua delgada).

Los espectros de transmitancia presentan en todos los casos un borde de absorción muy marcado entre 350 y 375 nm que, como se probó en la sección anterior, es característico del ZnO. En particular en este caso se observa que el espectro de las películas presenta un aumento más abrupto que las muestras en las que se formaron nanohilos. Estas diferencias pueden ser atribuidas a efectos de dispersión producidos por las nanoestructuras.

El valor de la energía del band gap de las muestras fue calculado al igual que en la sección anterior por dos métodos: i) la posición de la derivada del espectro de transmitancia respecto de la longitud de onda (insets de la Figura 75) y ii) a partir del gráfico de T_{auc} con $n=2$ (Figura 76 a y b), calculado utilizando el coeficiente de absorción corregido por background $\alpha_1 = \alpha_{exp} - \alpha_{back}$ siendo $\alpha_{exp} = -\ln(T)$. Los resultados obtenidos por estos métodos, denominados E_{g1} y E_{g2} respectivamente, se detallan en las columnas 4 y 5 de la Tabla 6 y además se ilustran en la Figura 77. Estos resultados muestran que los valores del band gap son mayores para las muestras crecidas con ultrasonido a 80 KHz (películas) que la muestra crecida sin ultrasonido, que presenta un valor del band gap muy cercano al aceptado para el ZnO. También puede verse que este efecto tiende a aumentar con la potencia del ultrasonido, teniendo su efecto máximo a 237W. Por el contrario las muestras crecidas a 37 KHz (nanohilos) presentan valores del band gap en todos los casos menores que la muestra crecida sin ultrasonido.

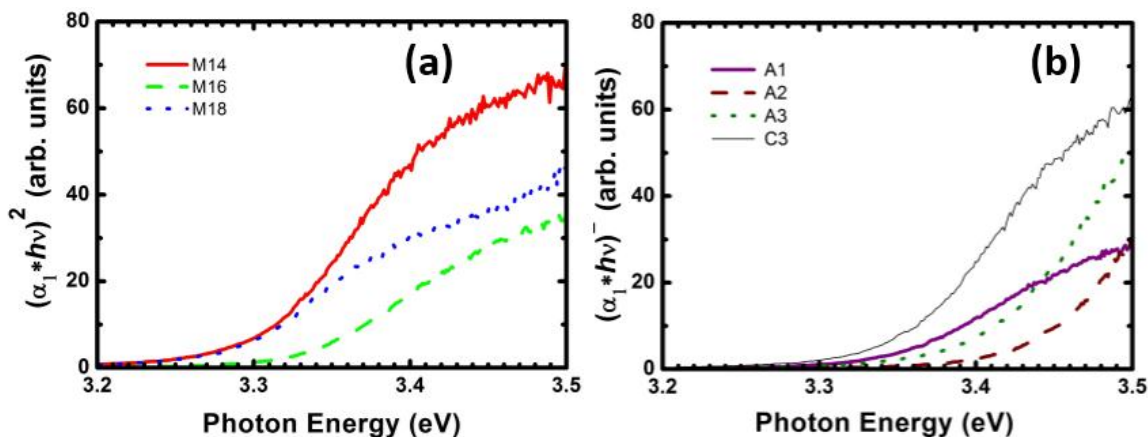


Figura 76: Gráficos de Tauc utilizados para calcular el valor del band gap óptico de (a) nanohilos (b) películas y muestra crecida sin ultrasonido (C3).

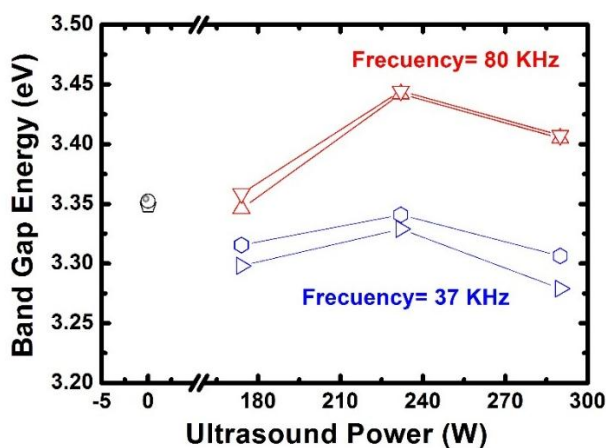


Figura 77: Valores de la energía del band gap calculados mediante los métodos de la derivada y el gráfico de Tauc.

Los tamaños de las cristalitas de ZnO calculados a partir de medidas de difracción de rayos X, que oscilan entre 35 y 58 nm, se muestran en la Figura 78. Estos resultados no muestran una correlación clara con la energía del band gap de las muestras como sería esperable, por lo que este parámetro no es en principio el principal responsable de las variaciones observadas.

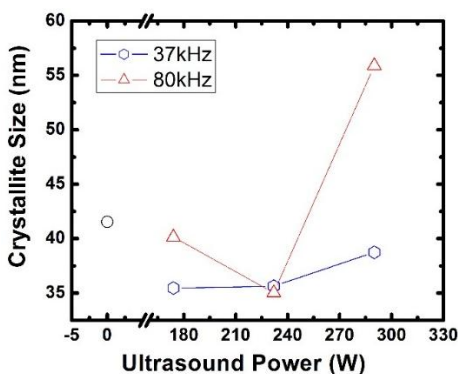


Figura 78: Tamaño de cristalitas calculado a partir de las medidas de difracción de rayos X. Resultados obtenidos por el Dr. Mario Romero.

Muestra	Frecuencia (KHz)	Potencia (W)	E_{g1} ZnO (eV)	E_{g2} ZnO (eV)	E_{01} (meV)	E_{02} (meV)
C3	0	0	3.35±0.01	3.35±0.01	264±1	184±1
M14	37	174	3.32±0.01	3.30±0.01	133±1	114±1
M16	37	232	3.34±0.01	3.33±0.01	185±1	173±1
M18	37	290	3.30±0.01	3.28±0.01	186±1	161±1
A1	80	174	3.36±0.01	3.35±0.01	98±1	128±1
A2	80	232	3.44±0.01	3.44±0.01	140±1	158±1
A3	80	290	3.41±0.01	3.41±0.01	165±1	196±1

Tabla 6: Condiciones de preparación de las muestras y resultados obtenidos para el band gap, parámetro de Urbach.

En la Figura 79 se muestra la región del borde de absorción del ZnO, para energías por debajo del band gap, puede verse que el coeficiente de absorción corregido presenta un aumento suave debido a los efectos de la Cola de Urbach. Por lo tanto se calculó el parámetro de ensanchamiento utilizando los modelos exponencial (E_{01}) y sigmoideal (E_{02}).

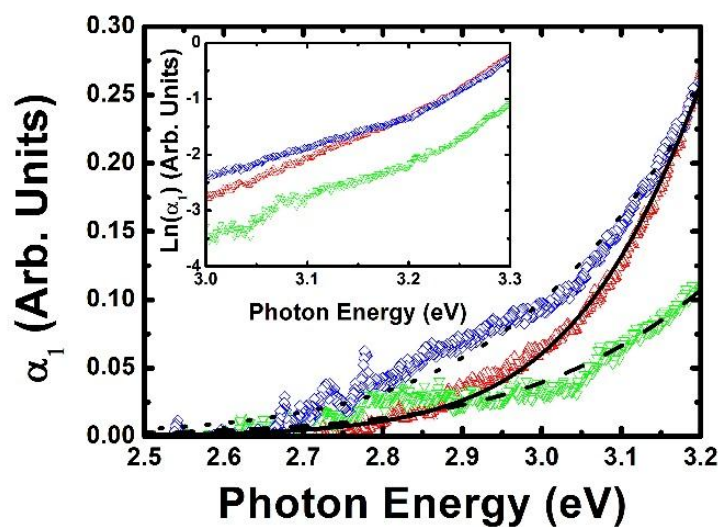


Figura 79: Comparación entre ajustes de la cola de Urbach (línea negra) y resultados experimentales (símbolos) (inset) zona lineal utilizada para calcular E_{01} .

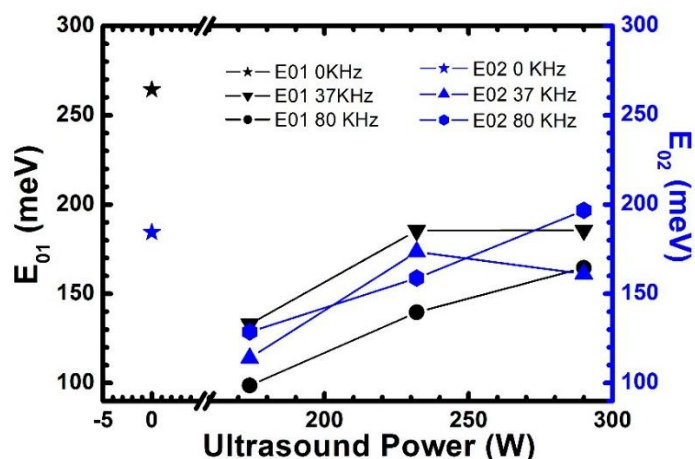


Figura 80: Valores calculados para el parámetro de Ensanchamiento utilizando el modelos exponencial (E_{01}) y el modelo sigmoidal (E_{02}).

Los resultados obtenidos se detallan en las columnas 6 y 7 de la Tabla 6 y se ilustran además en la Figura 80. Estos muestran que para las muestras crecidas con ultrasonido el parámetro de ensanchamiento tiende a aumentar con su potencia. También se observa que los valores obtenidos en todos los casos resultan sumamente grandes, siendo particularmente grande el valor de la muestra crecida sin ultrasonido aplicado. Cabe destacar que estos valores están influenciados fuertemente por las distintas morfologías de las muestras, siendo esta influencia difícil de cuantificar. Tampoco se observa una relación de estos parámetros con las energías del band gap de las muestras.

6.3.3 Conclusiones:

La aplicación de ultrasonido en la celda electroquímica durante la formación de los nanohilos altera los mecanismos de nucleación que permiten el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO. Esto hace que para frecuencias de 80 KHz en vez de obtenerse nanohilos se obtiene una película compacta de ZnO. Si la frecuencia es disminuida a 37 KHz se observa la formación de nanohilos, pero con un diámetro menor y una densidad mayor que los obtenidos sin la acción del ultrasonido. El band gap del ZnO que forma las películas tiende a ser mayor que el band gap de la muestra crecida sin ultrasonido que se asemeja mucho al valor aceptado. Por el contrario el valor del band gap de los nanohilos crecidos con una frecuencia del ultrasonido de 37 KHz disminuye respecto del valor de la muestra crecida sin ultrasonido. Las causas asociadas a estas variaciones no resultan evidentes, ya que no se encontró una correlación de los valores del band gap con ninguno de los demás parámetros calculados.

6.3.4 Perspectivas:

Los resultados obtenidos muestran de forma clara que el ultrasonido tiene una influencia importante en la morfología de las estructuras de ZnO obtenidas por métodos electroquímicos. Sin embargo los resultados de las propiedades ópticas son de difícil interpretación. Un camino posible para comprender más profundamente el efecto del ultrasonido es la preparación de muestras utilizando valores de frecuencias intermedias a los utilizados en el presente trabajo. Esto puede aportar más datos en cuanto a la morfología, la cantidad de defectos y los efectos de confinamiento cuántico.

7 Propiedades Ópticas de Nanoestructuras de ZnO Sensibilizadas con Puntos Cuánticos.

En el año 1991 Brian O'Regan y Michael Grätzel introdujeron las celdas solares sensibilizadas con colorante⁹⁰. El concepto fundamental detrás de este tipo de celdas es hacer que la absorción de la luz y el transporte de cargas ocurran en materiales diferentes. Inicialmente se utilizaron colorantes moleculares como materiales absorbente de la radiación, por lo que a estas celdas se las denominó celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC's por sus siglas en Ingles) y son aun las celdas sensibilizadas más investigadas⁹¹. Su estructura y principio de funcionamiento se ilustran en la Figura 81. En la superficie de un material semiconductor con un band gap grande (en este caso TiO₂) utilizado como material conductor de electrones se deposita una monocapa de colorante que actúa como material absorbente de luz. Cuando este es excitado por la incidencia de un fotón de energía $h\nu$ el electrón producido es inyectado en la banda de conducción del óxido semiconductor. El estado de la molécula de colorante es regenerado por un electrón aportado por un electrolito, usualmente un solvente orgánico conteniendo un sistema redox. A su vez el electrolito se regenera en el contraelectrodo captando los electrones que circularon por la carga conectada a la celda. El voltaje de circuito abierto de la celda corresponde con la diferencia entre el nivel de Fermi del electrón en el sólido y el potencial redox del electrolito dividido por la carga del electrón.

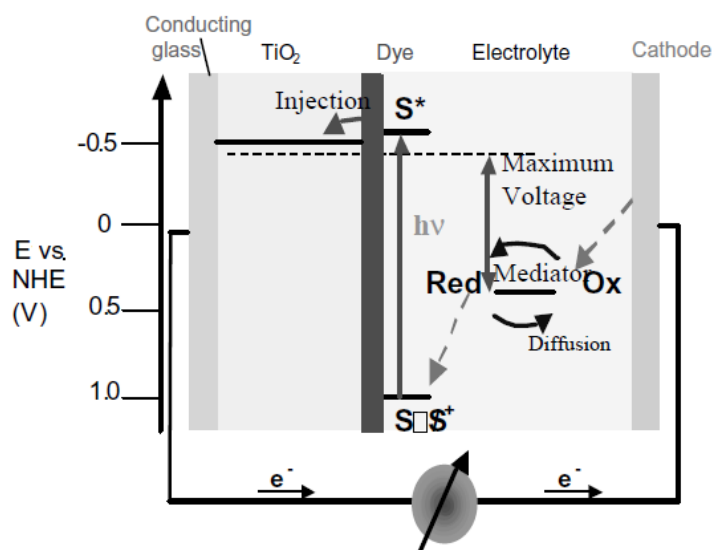


Figura 81: Principio de funcionamiento y esquema de los niveles de energía de una celda sensibilizada con colorante nanocrystalino. Imagen extraída de referencia ⁹².

Su arquitectura simple sumado a bajos costos de producción y gran escalabilidad le han dado a las DSSC's superioridad respecto de otras celdas solares nanoestructuradas. Sin embargo, los avances se han visto limitados debido a problemas de estabilidad producidos por la degradación de los colorantes orgánicos⁹³. La utilización de materiales semiconductores como sensibilizantes han probado ser una alternativa prometedora a los colorantes orgánicos debido a que presentan: i) mayor estabilidad, ii) mayores coeficientes de absorción, iii) menores costos, iv) propiedades ajustables ya que su tamaño y forma puede ser controlada con métodos de bajo costo. Además de esto si los materiales semiconductores son QD's es posible capturar portadores calientes, la generación de múltiples portadores de carga por fotón incidente y

utilizar sensibilización multicapa⁹⁴. Esto puede incrementar la eficiencia hasta un límite teórico de 44%^{95,96}.

Una de las arquitecturas alternativas que ha dado buenos resultados es la utilización de electrodos nanoestructurados de óxidos metálicos (MO) con un band gap grande sobre los que se depositan puntos cuánticos como se ilustra en la Figura 82. Esto hace que estos dispositivos sean llamados celdas solares de puntos cuánticos (QDSSC's por sus siglas en Inglés). En este caso las celdas están formadas por tres componentes fundamentales: fotoánodo, contraelectrodo (CE) y electrolito⁷⁴. El fotoánodo está formado por un MO (por ejemplo ZnO), que actúa como aceptor y transportador de electrones, recubierto con una capa de material semiconductor que actúa como absorbente de fotones usualmente en forma de puntos cuánticos (QD). La absorción de un fotón genera un par electrón-hueco (exiton) dentro de los QD's y el electrón excitado es inyectado en la banda de conducción del MO, dejando a los QD's en su estado oxidado. Los electrones dentro del MO son colectados por un óxido conductor transparente (TCO), por ejemplo FTO, y transportados por el circuito exterior a través de la carga hasta el contraelectrodo. Los QD's que se encuentran en su estado oxidado son restablecidos a su estado neutro por un proceso de reducción en el electrolito. Las especies oxidadas difunden hacia el contraelectrodo donde se produce un efecto de reducción con los electrones del circuito externo regenerando así el electrolito. La utilización de nanoestructuras en el material que oficia de electrodo (ZnO) es importante ya que aumenta significativamente el área donde se produce la absorción de la luz, aumentando así la producción de portadores de carga.

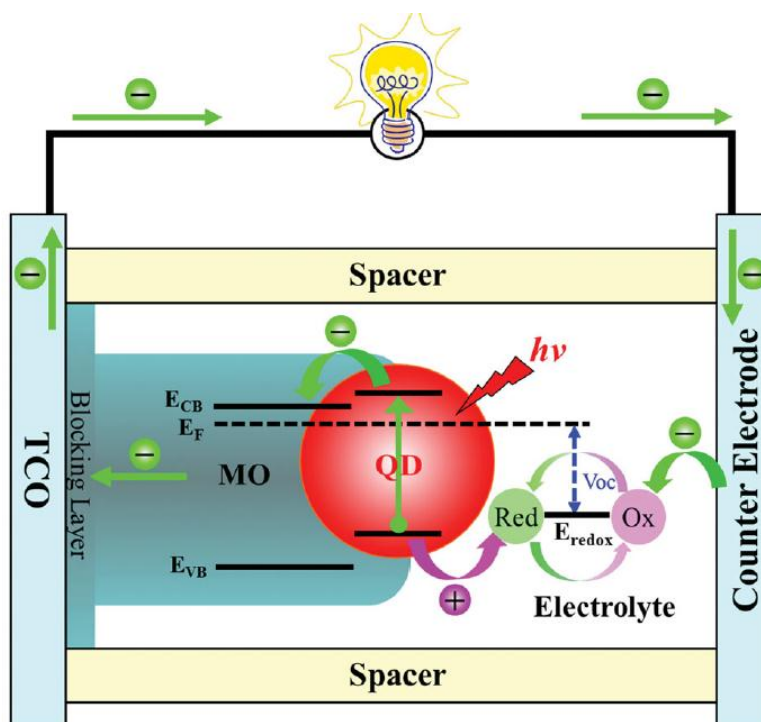


Figura 82: Esquema de una celda nanoestructurada de nanopilares de ZnO sensibilizada con puntos cuánticos de CdS. Imagen extraída de referencia ⁷⁴.

Un semiconductor inorgánico puede ser preparado por métodos variados, y los mecanismos de crecimiento tienen una gran influencia en las propiedades de la celda obtenida. En general las técnicas de deposición no requieren condiciones experimentales especiales como vacío o

altas temperaturas lo que las hace atractivas desde el punto de vista de reducción de costos⁹⁷. Las dos principales estrategias utilizadas para sensibilizar las QDSSC's son:

- Preparación **in situ** de los puntos cuánticos directamente sobre la superficie de los electrodos. Algunos de los métodos utilizados para la fabricación de este tipo de celdas son deposición por baño químico o CBD, deposición electroquímica, deposición fotoquímica y SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction). Una descripción detallada de este último método puede encontrarse en la sección 7.4.
- **Acoplamiento de puntos cuánticos coloidales previamente sintetizados** en la superficie del electrodo utilizando métodos de absorción directa como rocío pirolítico, deposición electroforética y moléculas mediadoras.

Este último método permite la fabricación de materiales con un nivel de cristalinidad mayor, así como la posibilidad de controlar más eficientemente las propiedades de los puntos cuánticos depositados como su tamaño, forma y band gap. La desventaja de la utilización de puntos cuánticos coloidales radica en que las celdas obtenidas presentan eficiencias menores que las fabricadas con puntos cuánticos crecidos in situ, principalmente debido a una baja cantidad de material depositado, lo que implica una baja absorción de la radiación incidente. Sin embargo las QDSSC's basadas en puntos cuánticos coloidales tienen una potencialidad mayor que las basadas en puntos cuánticos crecidos in situ⁹⁸, debido a que los puntos cuánticos obtenidos por este último método presentan menor cristalinidad y una mayor dispersión de tamaños. Para una descripción más detallada de los métodos de deposición de puntos cuánticos consultar⁹⁷. Con las técnicas de fabricación actuales las QDSSC's han alcanzado eficiencias que superan el 12%⁹⁹.

7.1 QDSSC's Sensibilizadas con CdS:

Dentro de la amplia variedad de materiales semiconductores utilizados como sensibilizantes de celdas nanoestructuradas el CdS es una de las mejores opciones debido a su band gap de 2.42 eV¹⁰⁰ para el material bulk, y un borde de conducción en el vacío de -4.1 eV que es mayor que el del ZnO que se encuentra en -4.3 eV. Si este material se deposita sobre un electrodo nanoestructurado de ZnO, como en la Figura 82, se obtiene una heteroestructura tipo II²³, lo que facilita la inyección de electrones excitados desde el CdS al ZnO y reduce además la tasa de recombinación electrón-hueco. De hecho, mientras que en las heteroestructuras core/Shell tipo I tanto el electrón como el hueco se encuentran confinadas en el núcleo, en las **heteroestructuras tipo II** los electrones y los huecos están separados dando lugar a un incremento en el tiempo necesario para que se produzca la recombinación del electrón y el hueco. Esta propiedad les da a estas estructuras grandes posibilidades de aplicación en celdas solares^{101,102}.

7.1.1 Preparación de las muestras y morfología:

Las muestras analizadas en este caso, fueron preparadas por el Lic. Cristián González González -Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Facultad de Ciencias Básicas y Matemáticas, Instituto de Química- y consisten en nanopilares de ZnO sensibilizados con nanopartículas de CdS. Los nanopilares de ZnO se crecieron, siempre en las mismas condiciones, utilizando métodos electroquímicos sobre un sustrato de vidrio/FTO de 2 cm² de superficie. Como

solución precursora se utilizó una solución acuosa de $Zn(NO_3)_2$ (Merck P.A) con una concentración de 0.05M. Sobre estas nanoestructuras se depositaron nanopartículas de CdS por el método SILAR, utilizando como precursor para el Cd^{+2} y el S^{-2} soluciones de $Cd(NO_3)_2$ y de NaS respectivamente. En este caso un ciclo de SILAR consiste en (i) inmersión del FTO con nanopilares de ZnO en la solución precursora de Cd^{+2} (ii) primer enjuague en agua destilada (iii) inmersión en solución precursora de S^{-2} (iv) segundo enjuague en agua destilada. Para estudiar la influencia del método de deposición en la cantidad de material depositado y la estructura de las nanopartículas depositadas se prepararon dos juegos de muestras variando la concentración de las soluciones precursoras y el número de ciclos de deposición. El primer juego de muestras se preparó utilizando precursores con concentraciones de 50mM, 25mM y 10mM y 20 ciclos de SILAR, obteniéndose muestras nombradas S13, S15 y S17 respectivamente. El CdS en la segunda serie de muestras fue depositado por 10 ciclos de SILAR y concentraciones del precursor de 50mM y 25mM, siendo las muestras así preparadas denominadas como S14 y S16 (las condiciones de deposición y denominación de las muestras pueden consultarse en la *Tabla 7* y para obtener detalles del método de crecimiento de los nanopilares consultar¹⁰²)

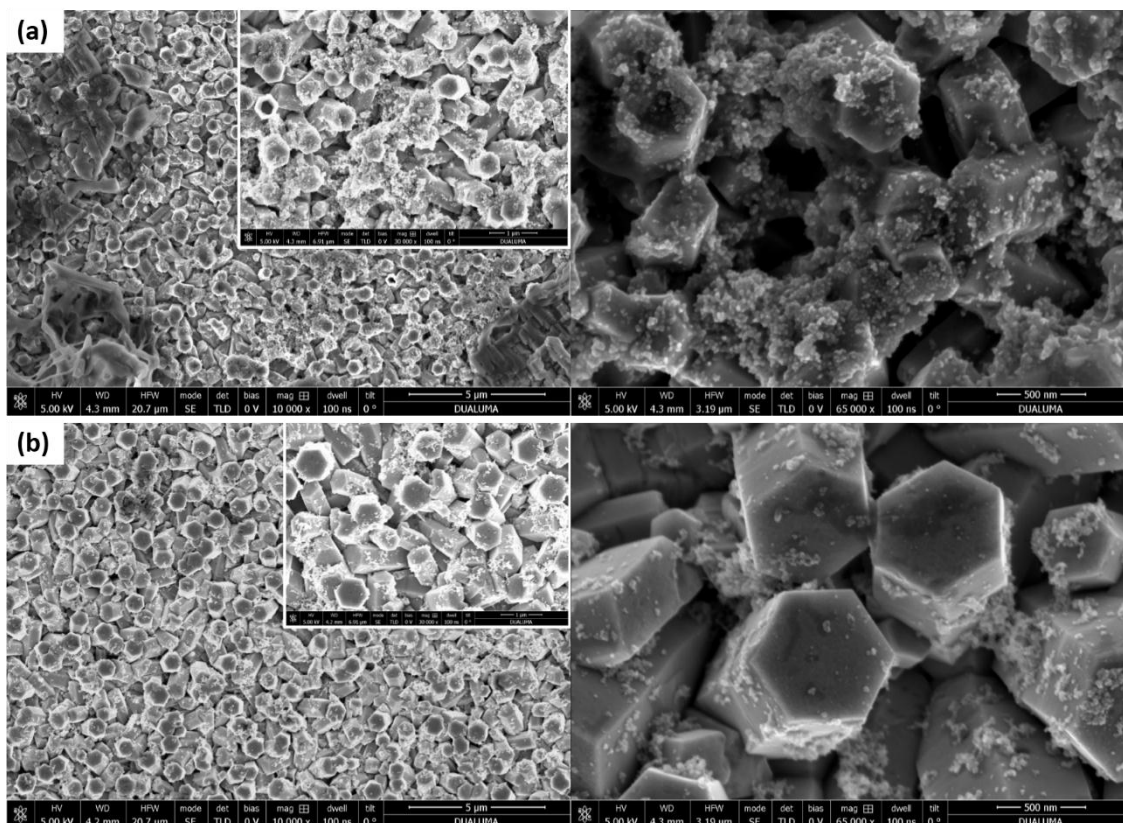


Figura 83: Imagen FESEM de las muestras S13 (a) y S15 (b). En ambos casos se observa la formación de nanopilares con sección hexagonal y un diámetro estimado de 500 y 800 nm respectivamente. Las nanopartículas de CdS se encuentran en ambos casos depositadas en la superficie de los nanopilares y en la muestra S13 se encuentran además en los espacios que separan las nanoestructuras.

Las imágenes obtenidas de las muestras S13 y S15 (Figura 83 a y b respectivamente) muestran la formación de nanopilares de ZnO con sección transversal hexagonal y con nanopartículas de CdS depositadas en su superficie. Existe sin embargo una clara diferencia en el diámetro de los nanopilares, pudiendo estimarse en 500nm en el primer caso y en 800nm en el segundo. Además la cantidad de CdS depositado en forma de nanopartículas es mayor para la muestra

S13, como es esperado debido a que se preparó con una mayor concentración de las soluciones precursoras, estando el material depositado no solamente en la superficie de los nanopilares sino además en el espacio entre ellos.

La imagen de la muestra S17 (Figura 84) muestra la formación principalmente de nanoestructuras en forma de escamas y en menor medida de nanopilares también con una sección hexagonal de aproximadamente 800nm. Puede verse claramente que el material sensibilizante depositado se encuentra tanto en la superficie de los nanopilares como entre las nanoescamas.

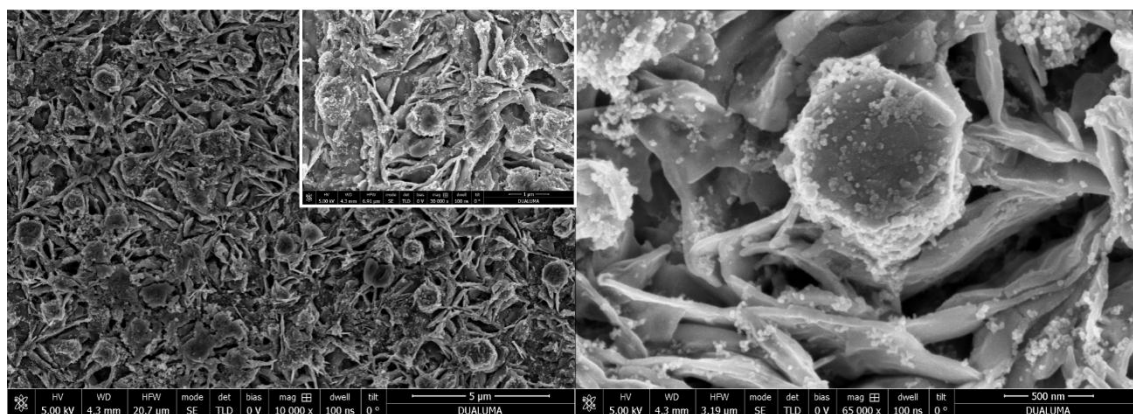


Figura 84: Imagen FESEM de la muestra S17. Se observa la presencia dominante de nanoescamas y de algunos nanopilares con un diámetro estimado de 800 nm. Las nanopartículas de CdS se encuentran depositadas tanto en la superficie de los nanopilares como sobre las nanoescamas.

En el caso de la Figura 85, correspondiente a la muestra S14, las imágenes muestran la formación de nanotubos en vez de nanopilares como se esperaba. La obtención de los nanotubos se produjo de forma imprevista probablemente debido a una acidificación del baño durante el proceso de crecimiento. Esto produce un ataque químico en el plano metaestable (001) de los cristales que forman los nanopilares de ZnO formándose así los nanotubos¹⁰³. Estos también presentan una sección hexagonal y un diámetro estimado de 800nm. Se observa también la deposición de una cantidad importante de nanopartículas de CdS tanto en la superficie como en su interior, y en menor medida en el espacio entre las nanoestructuras.

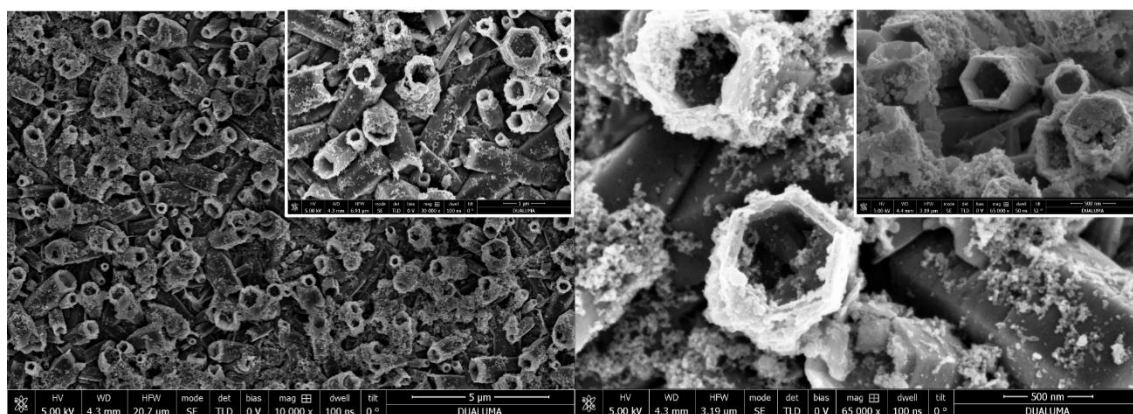


Figura 85: Imagen FESEM de la Muestra S14. Se observa la formación de nanotubos de ZnO con nanopartículas de CdS depositadas principalmente en su superficie y en su interior.

Por último la muestra S16 muestra la formación uniforme de nanopilares con sección hexagonal de aproximadamente 800 nanómetros distribuidos uniformemente sobre el sustrato con una cantidad pequeña de CdS depositado en su superficie como puede verse en la Figura 86.

En todos los casos las nanoestructuras de ZnO presentan una dirección de crecimiento preferencial perpendicular al sustrato. Sin embargo es difícil estimar su longitud debido a que estas no presentan una real noción de profundidad. Esto solo puede lograrse tomando una imagen transversal de las muestras para lo que se debe realizar un corte de las mismas, por lo que es un ensayo parcialmente destructivo.

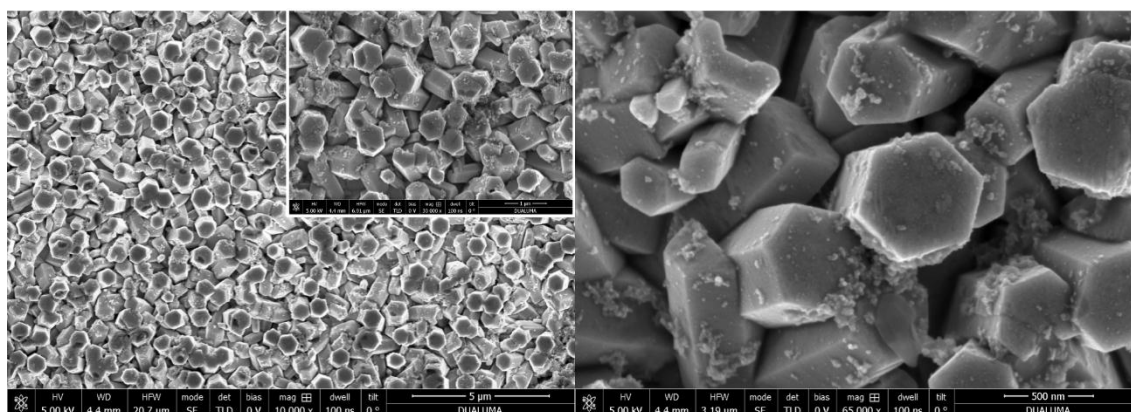


Figura 86: Imagen FESEM de la muestra S16. Se observa la formación de nanopilares de sección hexagonal con una cantidad pequeña de CdS depositado en su superficie.

Las muestras luego del proceso de sensibilización presentan un aspecto uniforme a simple vista, lo que evidencia una deposición uniforme del sensibilizante sobre las nanoestructuras. Además tienen un color amarillo claro que corresponde con el espectro de absorción del CdS.

7.1.2 Caracterización óptica:

El espectro de transmitancia de las muestras vidrio/FTO/ZnO/CdS se midió utilizando el montaje experimental descrito en la sección 3.10-2. En este caso se utilizaron dos fuentes de iluminación, un simulador solar Newport 9600 (AM0) y la fuente de luz halógena Ocean Optics HL2000. Esto fue necesario debido a que la primera de estas fuentes tiene una componente ultravioleta más importante, que permite determinar más precisamente la energía del band gap óptico del ZnO pero su espectro presenta varios picos que introducen oscilaciones en la transmitancia. La fuente de la esfera integradora presenta un espectro suave pero el espectro de la luz emitida comienza a ser relevante a partir de aproximadamente 350nm, lo que no permite determinar correctamente los valores del band gap óptico del ZnO. Los espectros de transmitancia de las muestras preparadas con 20 ciclos de SILAR y concentraciones de precursor 50, 25 y 10 mM se muestran en la Figura 87 a y el de las preparadas con 10 ciclos y concentraciones de 50 y 25 mM en la Figura 87 b. En ambos casos la transmitancia se calculó utilizando el FTO como referencia y la iluminación del simulador solar. En la primera de estas figuras se muestra también el espectro de transmitancia del sustrato utilizado (FTO) calculado utilizando como referencia el espectro del simulador solar (línea negra continua). Los resultados muestran, excepto para el espectro del sustrato, un

marcado borde de absorción entorno a los 375nm característico del ZnO, como ya se discutió en el capítulo anterior, y otro borde de absorción entorno a los 500nm que es característico de la absorción del CdS¹⁰². Para la muestra S16 el borde correspondiente al CdS es muy débil, pero detectable como se resalta en el inset de la Figura 87 b. La marcada separación de estos dos bordes de absorción está asociada a una separación espacial de los materiales en dos fases diferentes, lo que permite concluir que no se forma un material compuesto a partir del ZnO y del CdS¹⁰². Este resultado es compatible con lo observado en las imágenes FESEM, donde pueden verse claramente las nanopartículas de CdS depositadas en la superficie de los nanopilares de ZnO.

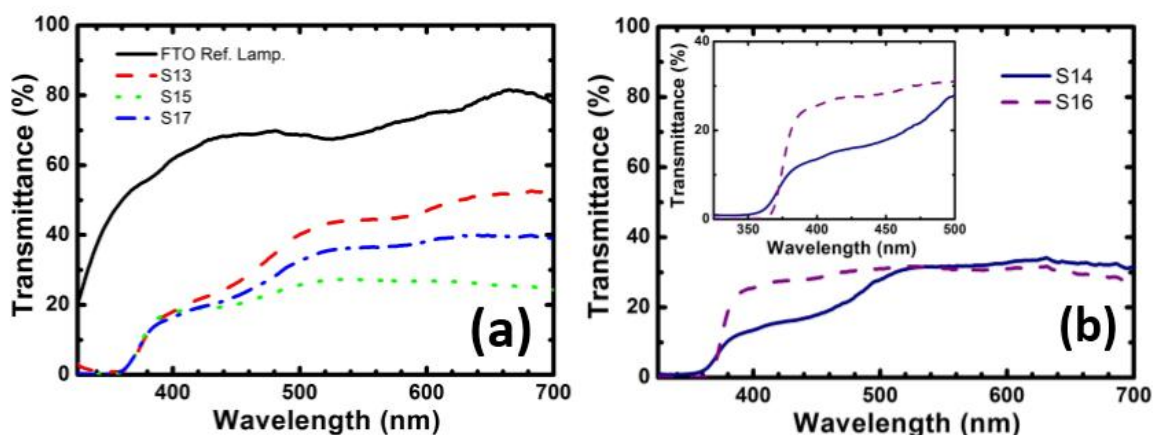


Figura 87: (a) Espectro de Transmitancia de muestras de nanohilos de ZnO sensibilizados con CdS utilizando como concentración de las soluciones precursoras en el método SILAR (a) 10 (azul), 25 (verde) y 50 (rojo) mM y 20 ciclos de SILAR (b) 25 (violeta) y 50 (azul oscuro) mM y 10 ciclos de SILAR.

Para comprobar que los bordes de absorción observados se deben a la presencia de ZnO y CdS se calcularon las correspondientes energías del band gap de los semiconductores depositados utilizando, como en las secciones anteriores, el gráfico de Tauc. Para lograr esto en primer lugar se calculó el coeficiente de absorción experimental de las muestras $\alpha = -\ln(T)$, siendo T el valor de la transmitancia medida experimentalmente. Los resultados obtenidos al graficar esta magnitud en función de la energía de los fotones incidentes muestran que, como en los casos anteriores, existe una señal background para valores de energía menores a la energía del band gap del CdS que genera incertidumbre en el cero de la señal como puede observarse en la Figura 88. Este efecto se corrigió, al igual que en los casos anteriores, considerando un borde de absorción indirecto artificial para valores menores que la energía del band gap del CdS (inset superior de la Figura 89 a). El coeficiente de absorción calculado a partir de este ajuste, α_{bkg} , se sustrajo del coeficiente de absorción experimental obteniendo un nuevo coeficiente de absorción corregido $\alpha_1 = \alpha_{exp} - \alpha_{bkg}$ (Figura 89 b) que toma valores cercanos a cero para energías menores a la energía del band gap del CdS.

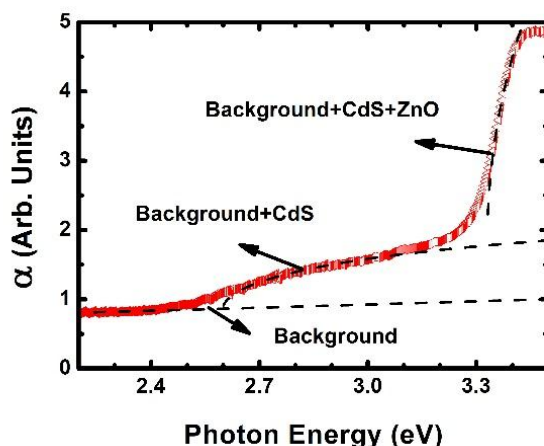


Figura 88: Coeficiente de absorción característico calculado a partir del espectro de transmitancia experimental (símbolos rojos). Este espectro está formado por tres contribuciones: (i) una señal background (ii) el borde de absorción del CdS que comienza alrededor de 2.5 eV y el borde de absorción del ZnO alrededor de 3.3 eV.

Utilizando α_1 se calcula el band gap del CdS a partir de un gráfico de Tauc con $n=2$ Figura 89 a. El coeficiente de absorción calculado a partir de este gráfico es sustraído de α_1 con lo que se obtiene un segundo coeficiente de absorción, α_2 , que se utiliza para la determinación del band gap del ZnO (inset Figura 89 b).

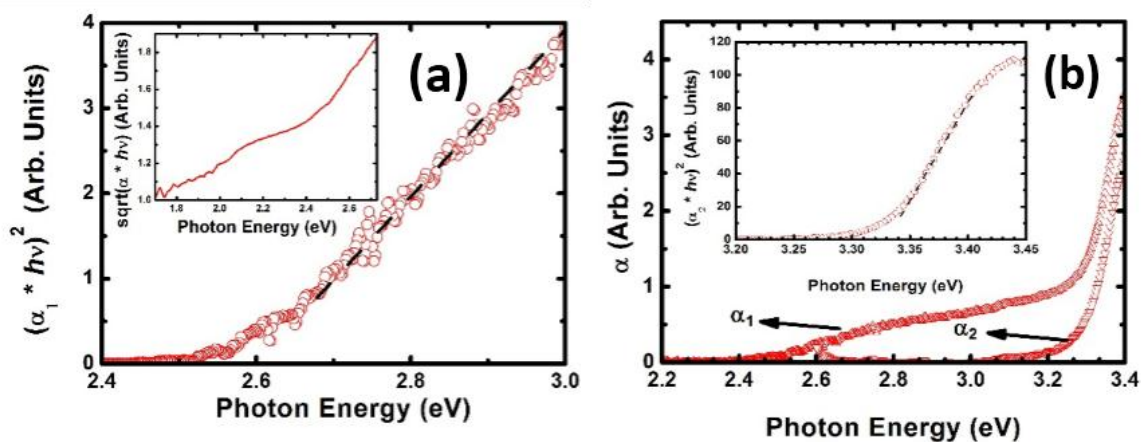


Figura 89: (a) gráfico de Tauc utilizado para calcular el valor del band gap del CdS utilizando el coeficiente de absorción corregido α_1 (inset: gráfico de Tauc utilizado para obtener el coeficiente de absorción α_{bkg}). (b) coeficiente de absorción α_1 y α_2 (inset: gráfico de Tauc utilizado para calcular el valor del band gap del ZnO)

El coeficiente de absorción obtenido experimentalmente puede verse como la suma de tres coeficientes de absorción obtenidos de ajustar α , α_1 y α_2 como se muestra en la Figura 88. De aquí puede verse que el ajuste entre los resultados experimentales (símbolos rojos) y los modelados (línea negra a trazos) es bueno.

Si se grafican los α_1 para las muestras preparadas en las distintas condiciones se obtienen los gráficos de la Figura 90 para las muestras preparadas con 20 (a) y 10 (b) ciclos de SILAR. A partir del primero de estos gráficos se observa que el coeficiente de absorción de la muestra S13 es considerablemente mayor que para las otras dos muestras en el intervalo entre 2.5 y 3.3

eV. Este resultado es esperable debido a que esta muestra presenta una mayor cantidad de nanopartículas depositadas sobre los nanopilares debido a que fue preparada con una mayor concentración de precursor. En el intervalo de energías correspondientes a la absorción del CdS no se observa una diferencia significativa entre los coeficientes de absorción para las muestras S15 y S17 como sería esperable ya que la deposición en la primera de estas muestras se realizó con una concentración del precursor de 25mM y la segunda con 10mM. Este resultado puede ser explicado si la deposición en las nanoescamas de la muestras S17 se produce de forma más eficiente que en los nanopilares de la muestra S15 de forma de compensar la diferencia en la concentración de los precursores. Para el caso de las muestras preparadas con 10 ciclos de SILAR se obtuvo un coeficiente de absorción sensiblemente mayor para la muestra S14 que para la muestra S16 en la región de absorción del CdS. La marcada diferencia, mayor que la obtenida para las muestras depositadas por 20 ciclos, puede atribuirse a dos factores. En primer lugar al aumento en la concentración del precursor utilizado para las deposiciones y en segundo lugar a la presencia de nanotubos en la muestra S14. Cuando la deposición se produce en los nanotubos las nanopartículas no solo pueden depositarse en la superficie, como en el caso de los nanopilares, sino también pueden hacerlo en el interior de estas nanoestructuras, incrementando así la cantidad de material que puede depositarse. También a partir de la Figura 90 b puede observarse que el borde de absorción del ZnO para la muestras S14 es mucho menos abrupto que para la S16. Esto puede atribuirse a que para un diámetro determinado los nanotubos presentan una menor cantidad de ZnO que los nanopilares lo que hace que exista menos cantidad de ZnO y por lo tanto un borde menos abrupto.

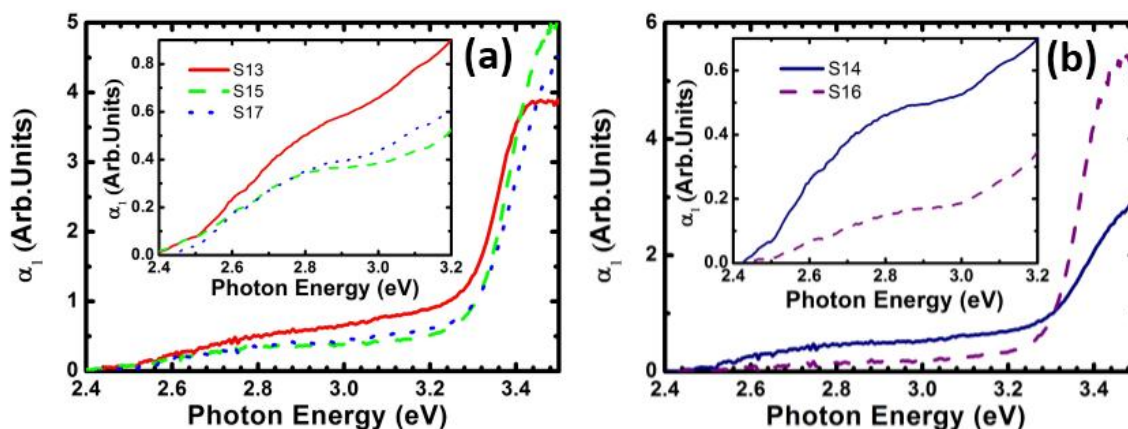


Figura 90: Coeficientes de absorción (corregidos por background) para las muestras depositadas por 20 (a) y 10 (b) ciclos de SILAR.

Los valores de los bordes de absorción calculados con el método antes descrito para las muestras preparadas con distintas concentraciones de precursor de CdS y distinto número de ciclos de SILAR se muestran en la Tabla 7 para el CdS y de la Tabla 8 para el ZnO. Puede verse que los valores obtenidos para las energías del band gap tanto para el CdS como para el ZnO se correlacionan bien con los valores aceptados de estos materiales. Los valores calculados para las nanopartículas de CdS se encuentran entre 2.44 y 2.50 eV y las diferencias obtenidas entre estos valores y el valor del bulk puede deberse a efectos de confinamiento cuántico^{102,104}. Para poder confirmar esta aseveración un estudio morfológico que permita calcular el tamaño de

las nanopartículas, como por ejemplo microscopía TEM es necesario. (Al momento de concluir la escritura de este documento estas medidas están en proceso en el Laboratorio de Materiales y Superficies de la Universidad de Málaga.)

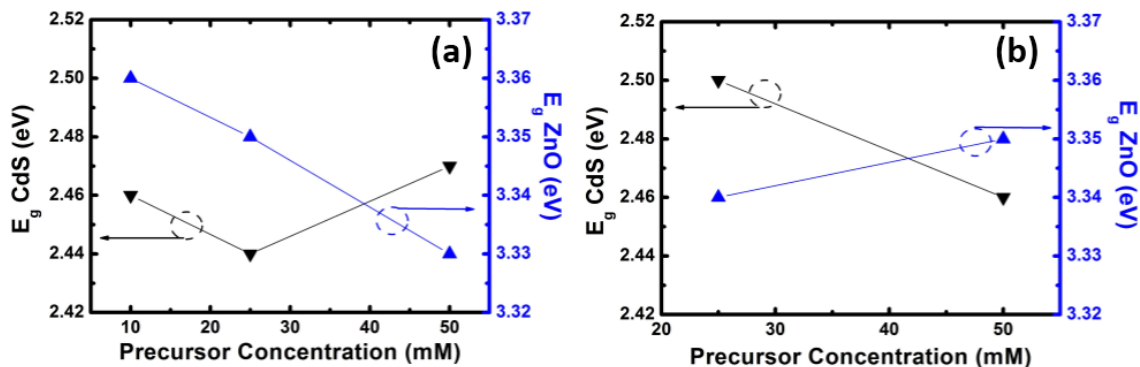


Figura 91: Valores de energías del band gap calculados del CdS (triángulo negro) y el ZnO (triángulo azul) para las muestras fabricadas con (a) 20 ciclos (b) 10 ciclos.

Muestra	Ciclos SILAR	[Cd(NO ₃) ₂] y [Na ₂ S] (mM)	Morfo-logía	E_g CdS (eV)
S13	20	50	NP-500nm	2.47±0.01
S15	20	25	NP-800nm	2.44±0.01
S17	20	10	NP/Nano-Escamas	2.46±0.01
S14	10	50	NT-800nm	2.46±0.01
S16	10	25	NP-800nm	2.50±0.02

Tabla 7: Resultados de valores del band gap y ajustes de cola de Urbach obtenidos para el CdS obtenidos a partir de medidas ópticas.

Los resultados obtenidos para la energía del band gap del ZnO muestran una dispersión considerablemente menor que los valores calculados para el CdS y se ubican en el intervalo entre 3.33 y 3.36 eV, muy cercanos al valor aceptado de 3.37eV⁸⁸.

Muestra	Ciclos SILAR.	[Cd(NO ₃) ₂] y [NaS] (mM)	Morfo- logía	E _g ZnO (eV)
S13	20	50	NP-500nm	3.33±0.01
S15	20	25	NP-800nm	3.35±0.01
S17	20	10	Nano- Escamas	3.36±0.01
S14	10	50	NT-800nm	3.35±0.01
S16	10	25	NP-800nm	3.34±0.01

Tabla 8: Resultados de valores del band gap y ajustes de cola de Urbach obtenidos para el ZnO obtenidos a partir de medidas ópticas.

Al igual que en los resultados del capítulo anterior se verifica una discrepancia entre los valores experimentales del coeficiente de absorción y los modelos debidos a la cola de Urbach. Para obtener el parámetro de Urbach el coeficiente de absorción fue ajustado en la zona por debajo de las energías correspondientes al borde de absorción del CdS y del ZnO utilizando los modelos exponencial y sigmoidal (sección 3.7) siendo los resultados los mostrados en la Figura 92. Sin embargo los resultados obtenidos no fueron buenos. En el caso de los ajustes en torno al borde de absorción del ZnO los valores del coeficiente de absorción presentan oscilaciones, que en algunos casos produce valores negativos de α , que introducen una incertidumbre grande en los resultados. Los ajustes del coeficiente de absorción en torno del borde de absorción del CdS si bien son buenos, dan como resultados valores muy pequeños ($< 30\text{meV}$) que no tienen un sentido físico claro. Por lo tanto estos resultados no son presentados.

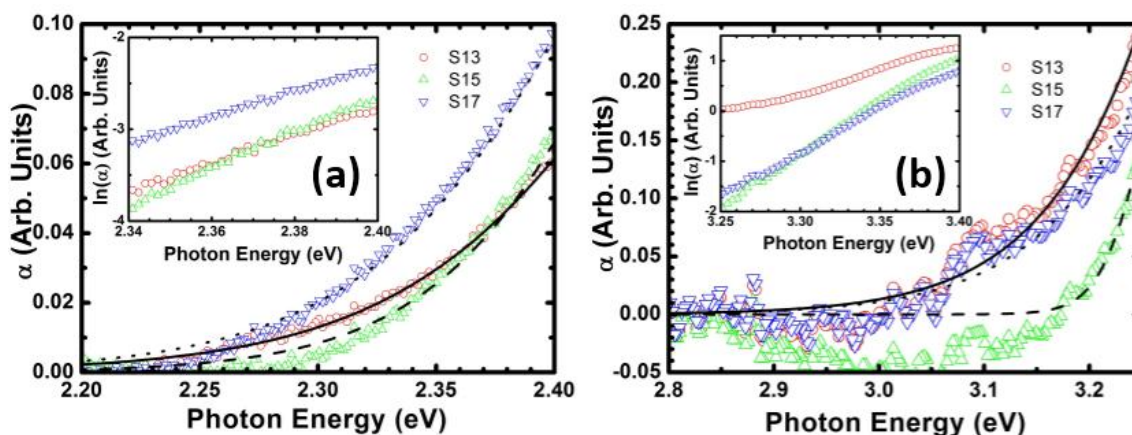


Figura 92: Símbolos: valores experimentales del coeficiente de absorción. Líneas negras: resultados de los ajustes con el modelo sigmoidal para las muestras preparadas con 20 ciclos de deposición.

7.1.3 Propiedades Fotoelectroquímicas:

Por último se presentan los resultados de la fotocorriente de las muestras (medidas realizadas por el Lic. Cristián Gonzales) obtenidos en un sistema PEC (Photoelectrochemical cell). En este tipo de celdas se utiliza una solución electrolítica como materialceptor de electrones o huecos en vez de un contacto metálico o semiconductor¹⁰⁵. La utilización de un líquido en vez de un sólido como contacto presenta varias ventajas: (i) facilidad para hacer y remover el contacto, (ii) se garantiza un contacto completo entre la celda y el líquido, haciéndolo ideal para su utilización en celdas con superficies rugosas o nanoestructuradas. Los valores de la fotocorriente producida por cada celda en función del número de ciclos de SILAR y la concentración de precursor utilizados durante la deposición se muestran en la Figura 93.

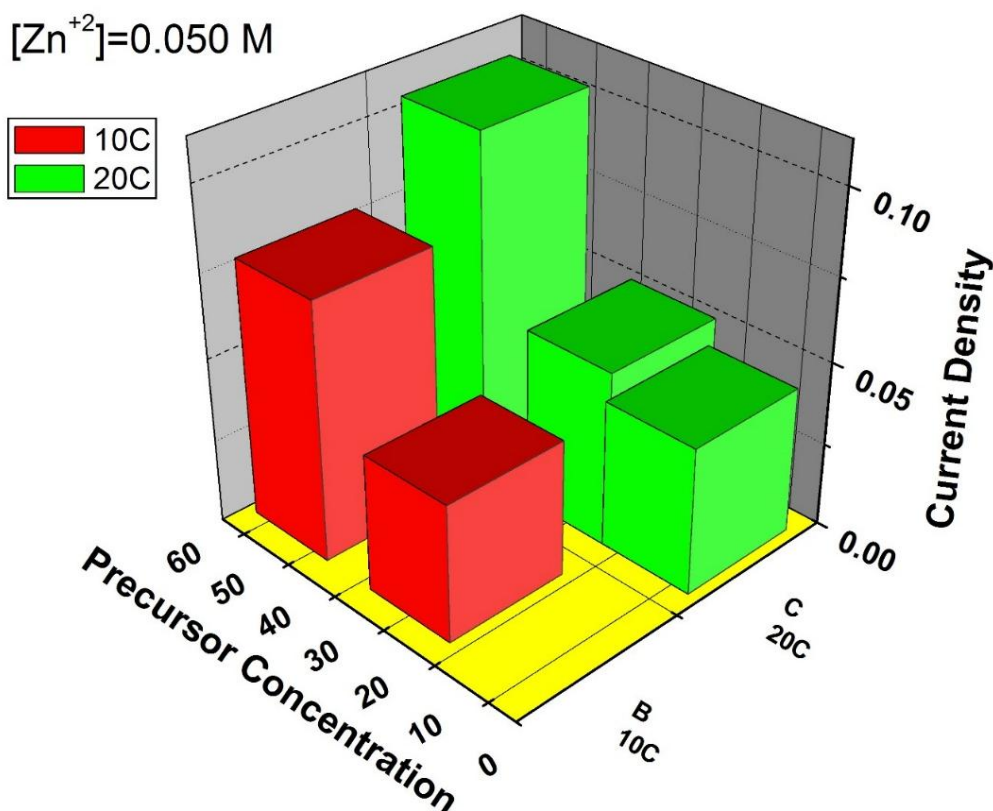


Figura 93: Fotocorriente de las muestras en función del número de ciclos de SILAR y de la concentración del precursor.

Los resultados obtenidos muestran un incremento en la fotocorriente generada en la celda al aumentar el número de ciclos de SILAR así como al aumentar la concentración del precursor del material sensibilizante durante la deposición. Estos resultados indican una buena correlación con los resultados obtenidos para el coeficiente de absorción α_1 de la Figura 90, excepto para el caso de las muestras S15 y S17. Estas presentan un coeficiente de absorción prácticamente igual pero se observa que la fotocorriente de la muestra S15 es sensiblemente superior a la de las muestras S17. Esto puede atribuirse a que la presencia de nanopilares en la primera de las muestras es más eficiente en la colección de portadores que las nanoescamas de la segunda.

7.1.4 Conclusiones:

Las imágenes FESEM de las muestras revelan que el crecimiento por métodos electroquímicos de nanoestructuras de ZnO produjo distintas morfologías. Se observa la formación de nanopilares, nanotubos y nanoescamas, lo que indica que se produjeron variaciones inesperadas en las condiciones de preparación, ya que el procedimiento utilizado fue para la obtención solamente de nanopilares. En todos los casos se observó la deposición de CdS en forma de nanopartículas, en una cantidad esperada correspondiente con el número de ciclos y la concentración de los precursores utilizados para la deposición. Los resultados ópticos revelan la presencia de ZnO y de CdS depositados en fases separadas, ya que los bordes de absorción se encuentran también separados. Los valores obtenidos para los bordes de absorción del CdS indican efectos de confinamiento cuántico debido al tamaño de las partículas. Sin embargo los resultados obtenidos no guardan la relación esperada con las condiciones de deposición utilizada. Es posible que esto se deba a las diferencias en las morfologías de las nanoestructuras donde estas partículas son depositadas. Para poder sacar más conclusiones un análisis que permita determinar el tamaño de las nanopartículas resulta imprescindible. Los valores obtenidos para la energía del band gap óptico de las estructuras de ZnO en todos los casos se encuentran dentro de los valores esperados, y no se observan claros efectos de confinamiento cuántico. En particular se constató una deposición muy grande de nanopartículas en los nanotubos debido a que existe la posibilidad de deposición tanto en su superficie como en su interior. Este aumento en la cantidad de nanopartículas depositadas fue corroborado por las medidas ópticas y fotoelectroquímicas que muestran un aumento importante en el coeficiente de absorción y de la fotocorriente de la muestra S14 respecto de la S16. Por otro lado la comparación del coeficiente de absorción y la fotocorriente de las muestras S15 y S13 muestran que el ZnO en forma de nanopilares es más eficiente en la colección de portadores que las nanoescamas.

7.2 Propiedades Ópticas de Nanopilares de ZnO Sensibilizados con PbS:

El PbS es un semiconductor con propiedades muy interesantes para ser utilizado como sensibilizante en QDSSC's ya que el material bulk presenta una band gap en el IR (0.41 eV) y un radio de Bohr de ≈ 20 nm. Esta última característica permite que el valor del band gap pueda ser ajustado, con relativa facilidad, variando el tamaño de las nanopartículas por efectos de confinamiento cuántico¹⁰⁶. Esto puede permitir optimizar el band gap al valor que maximiza la eficiencia de las celdas y también alinear las bandas de energía con el material tipo n para la extracción de cargas. Esta característica ha permitido que las QDSSC's sensibilizadas con PbS ya hayan podido alcanzar corrientes de cortocircuito grandes, mayores a 20 mA cm^{-2} y eficiencias que superan el 4%¹⁰⁶. Otra de las grandes ventajas de la utilización de PbS como material sensibilizante en celdas solares es la posibilidad de incrementar la eficiencia generando múltiples excitons por fotón absorbido¹⁰³.

7.2.1 Preparación y estructura de las muestras:

Las muestras analizadas fueron preparadas por la Lic. Claudia Pereyra utilizando el método SILAR para depositar PbS sobre un sustrato vidrio/FTO y sobre nanopilares de ZnO. Como soluciones precursoras para la deposición de PbS se utilizaron Na_2S y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y para el enjuague se utilizó agua destilada. Los nanopilares de ZnO sobre los que se realizó la deposición del material sensibilizante fueron crecidos, siempre en las mismas condiciones, por métodos electroquímicos a partir de soluciones acuosas de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ sobre un sustrato de vidrio/FTO. La deposición sobre el sustrato vidrio/FTO se hizo con 10, 20, 30 y 50 ciclos obteniendo las muestras nombradas Z49, Z46, Z50 y C7 respectivamente. La deposición sobre los nanorods de ZnO se hizo con 20, 30 y 50 ciclos de deposición obteniendo muestras llamadas Z44, Z43 y Z42 respectivamente. Nos referiremos a estos dos juegos de muestras como PbS/FTO y PbS/ZnO respectivamente. Las condiciones de preparación y el tipo de sustrato utilizado para la deposición de cada muestra se detallan en la Tabla 9.

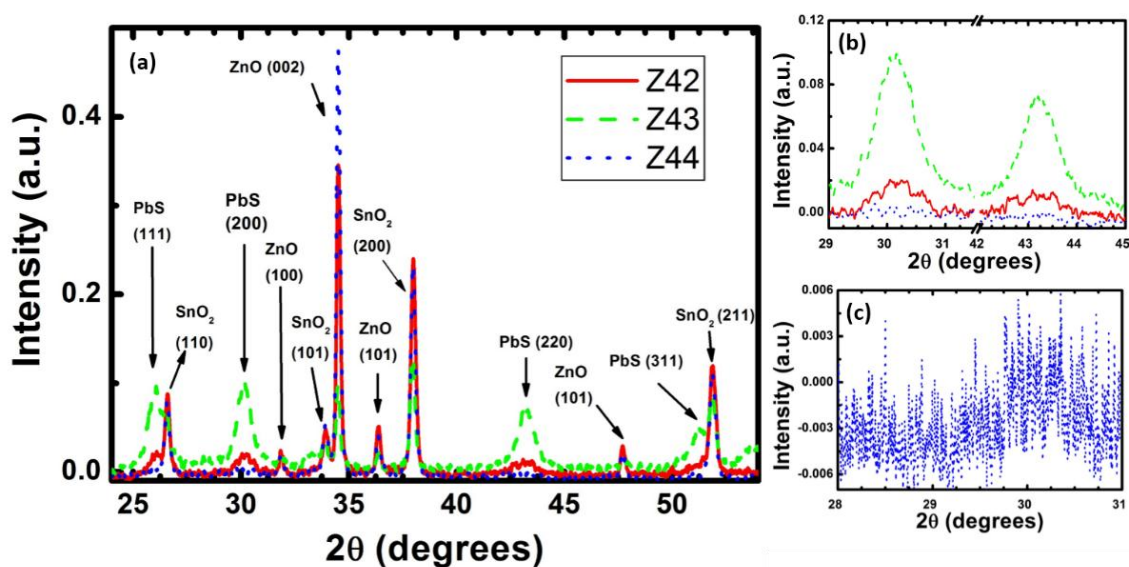


Figura 94: Patrones de difracción de rayos X obtenidos en incidencia rasante para las muestras de la serie PbS/ZnO. Se observan picos característicos del ZnO en forma de nanopilares y de nanopartículas de PbS.

Un análisis de difracción de rayos X (Figura 94) realizado a la serie de muestras PbS/ZnO en un difractómetro Philips PW1729 con una velocidad de barrido de 0.02 grados por segundo (TC=2) (Se agradece al Ing. Daniel Solis de la Universidad de Málaga y a Guillermo Jauregui por las medidas y la ayuda en el análisis y la interpretación de los resultados) indica en todos los casos la presencia de ZnO en su forma cristalina en fase Wurtzita y además la presencia de SnO₂, uno de los principales componentes del FTO.

También se observan en los difractogramas de las muestras Z42 y Z43 picos característicos de nanopartículas de PbS con estructura FCC ($2\theta=26^\circ$, 30° , 43° y 51°). El tamaño de las nanopartículas se estimó utilizando la ecuación de Scherrer (*Ec. 26* del capítulo 3) a partir de un ajuste por una función Lorentziana del ancho de los picos ubicados en 30° y 43° , ya que estos presentan una amplitud importante y además no se encuentran mezclados con los picos del SnO₂ (inset de la Figura 94 b) como es el caso de los picos a 26° y 51° grados. Este cálculo dio como resultado un tamaño de las nanopartículas de 10.6 ± 0.2 y 3.2 ± 0.4 nanómetros para las muestras Z43 y Z42 respectivamente. Este análisis no pudo efectuarse en una primera instancia para la muestra Z44 debido a que en el difractograma los picos no son observables, probablemente debido a que al estar preparada con menos ciclos de SILAR contenga una menor cantidad de PbS depositada.

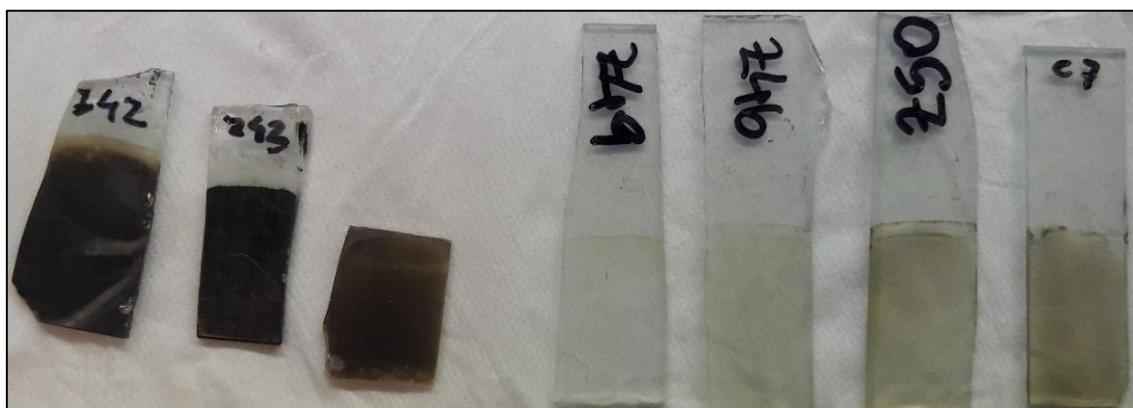


Figura 95: Imagen de las muestras analizadas. Izquierda: serie PbS/ZnO, Derecha: serie PbS/FTO.

Por esta razón en esta muestra se realizó una segunda medida en los intervalos $2\theta = 25^\circ - 31^\circ$ y $2\theta = 42^\circ - 45^\circ$ grados disminuyendo la velocidad de barrido a 0.002 grados por segundo (TC=2). En la primera de estas medidas se registró un pico de intensidad pequeña, pero detectable (Figura 94 c). Al utilizar la ecuación de Scherrer utilizando el ancho del pico ajustado con una curva Lorentziana se obtuvo un tamaño de nanopartícula de 2.53 nm. Debido a las muestras de la serie PBS/FTO tienen un contenido de PbS muy bajo, como puede verse en la imagen de la Figura 95, no se realizó un estudio de difracción de rayos X.

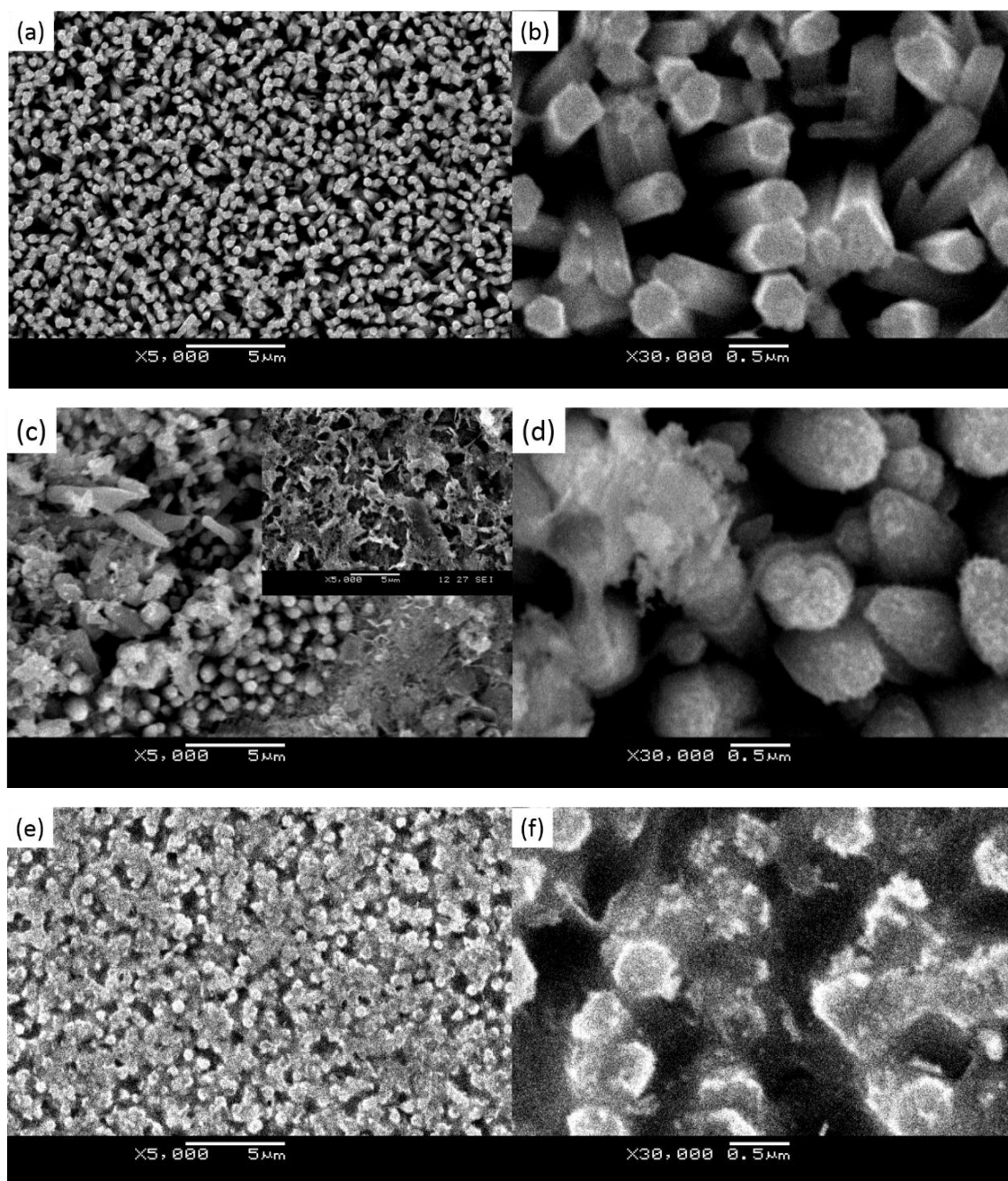


Figura 96: Imágenes SEM muestras: Z44 (a) (b); Z43 (c) (d) y Z42 (e) (f). Imágenes obtenidas por la Lic. Claudia Pereyra.

En la Figura 96 se muestran imágenes de las muestras de la serie PbS/ZnO obtenidas utilizando microscopía SEM con magnificaciones X5,000 y X30,000. En todos los casos se observa la formación de nanopilares de ZnO y la presencia de PbS depositados en su superficie. Se observa también una diferencia sustancial en la forma en la que el PbS se encuentra depositado en las distintas muestras. En primer lugar en la muestra Z44 (Figura 96 a,b) los nanopilares presentan una densidad uniforme sobre el sustrato, y el PbS se encuentra depositado en forma de pequeñas nanopartículas en su superficie.

En la muestra Z42 (Figura 96 e,f) la formación de nanopilares también es evidente así como la presencia de PbS. Existe sin embargo una diferencia sustancial en la forma en la que el material

sensibilizante se encuentra depositado respecto de la muestra anterior, ya que en esta última muestra el material además de encontrarse en la superficie de los nanopilares también se encuentra ocupando el espacio entre ellos. También se ve que la cantidad de material sensibilizante depositado es mucho mayor en la muestra Z42 que en la Z44, lo que puede atribuirse al aumento del número de ciclos de deposición del material sensibilizante. La imagen de la muestra Z43 (Figura 96 c,d) muestra la formación de nanopilares de ZnO solamente en algunas zonas y en otros casos estos están totalmente cubiertos por una capa compacta de PbS, como puede verse en el inset de la Figura 96 c. Esto indica la deposición de una cantidad mayor de material sensibilizante sobre los nanopilares, hecho que puede comprobarse al observar a simple vista esta muestra, que presenta un aspecto mucho más oscuro y opaco. La diferencia en la estructura de esta muestra respecto de las anteriores probablemente se debe a una variación en las condiciones de deposición del PbS sobre los nanorods de ZnO.

7.2.2 Estudio de Propiedades Ópticas:

Para estudiar las propiedades ópticas de estas muestras en primer lugar se midió el espectro de transmitancia de las muestras entre 200 y 850nm utilizando el espectrómetro Ocean Optics Flame-S-UV-VIS-ES con el montaje descrito en la sección 3.10-2 del capítulo 3, utilizando como referencia para su cálculo el espectro del sustrato vidrio/FTO. Las muestras Z42 y Z44 presentan un borde de absorción entorno a los 375 nm que puede ser atribuido a la presencia de ZnO, ya que la transmitancia del FTO en esa región, calculada utilizando el espectro del simulados solar como referencia, no presenta ningún tipo de estructura como puede verse en la línea continua negra de la Figura 97 a. También puede verse que el borde es más marcado para la muestra Z44 que para la Z42 y para la muestra Z43 es inexistente como se resalta en el inset de esta última figura. Obtener una transmitancia mayor para la muestra Z44 que para la Z42 es esperable debido a que la cantidad de PbS depositado en la primera de las muestras es menor que en la última como puede verse en las imágenes SEM. En la muestra Z43 el cambio en las condiciones de deposición del PbS produjo una muestra sea casi totalmente opaca en esta región del espectro por lo que su transmitancia es prácticamente cero como puede verse en la curva verde a trazos de la Figura 97 a.

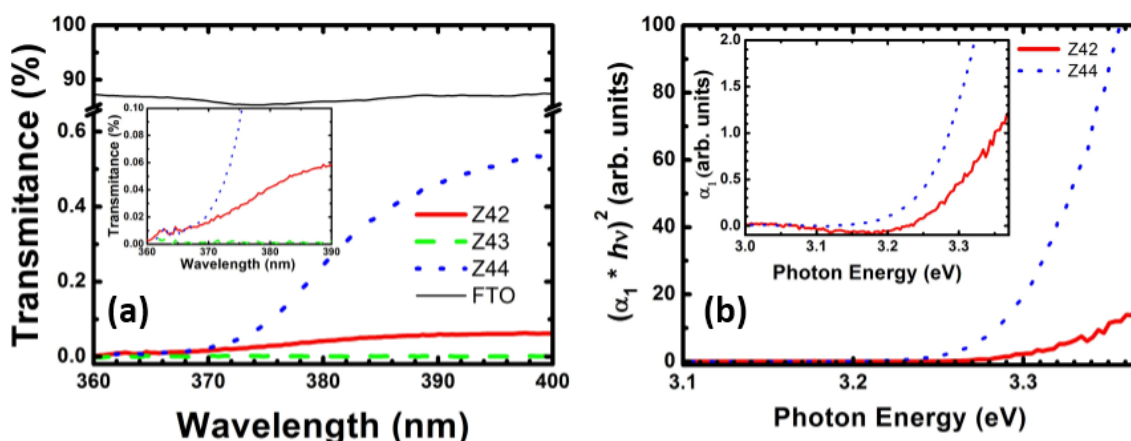


Figura 97: (a) Transmitancias calculadas para las muestras de la serie PbS/ZnO. Se observa un borde de absorción entorno a los 375 nm en las muestras Z42 y Z44. (b) Gráfico de Tauc para las muestras Z42 y Z44 calculado a partir del coeficiente de absorción corregido α_1 .

El gráfico de Tauc directo para las muestras que presentan una transmitancia distinta de cero es mostrado en la Figura 97 b, donde el coeficiente de absorción utilizado, α_1 , es el corregido utilizando un borde de absorción indirecto como ya se explicó en las secciones anteriores. A partir de estos gráficos se calculó la energía del band gap óptico del ZnO obteniéndose resultados de 3.30 ± 0.01 eV para la muestra Z42 y 3.29 ± 0.01 eV para la muestra Z44, valores que se encuentran en acuerdo con el valor aceptado del band gap de este semiconductor.

Para detectar la presencia de PbS utilizando métodos ópticos se midió el espectro de transmitancia en el intervalo entre 600 y 1600 nm de los dos juegos de muestras utilizando el montaje experimental descrito en la sección 3.10.3. En este montaje en particular se utilizó como fuente de luz un emisor infrarrojo Newport 6337, la red de difracción Oriel 77299 y un detector Newport 71616 InGaAs termoenfriado. Las transmitancias calculadas para las muestras de las series PbS/ZnO y PbS/FTO, utilizando como referencia el espectro del FTO/vidrio, se muestran en la Figura 98 a y b respectivamente. Además en la primera de estas figuras se muestra en trazo continuo negro el espectro de transmitancia del FTO, calculado utilizando como referencia el espectro del emisor infrarrojo. Este espectro muestra oscilaciones entre los 700 y los 1200 nm originadas por efectos de interferencia en la capa de FTO depositada sobre vidrio. A partir de la posición de los extremos de este espectro se estimó, utilizando la Ec. 23 (sección 3.5) y considerando $n_{FTO}(1000nm) \cong 1.4$, el espesor de la capa de FTO en 2000 nm. En los resultados obtenidos para la serie de muestras PbS/ZnO se observa un borde de absorción suave alrededor de los 1200 nm. Este borde de absorción no es inicialmente visible en las muestras de la serie PbS/FTO debido a oscilaciones presentes en el espectro de reflectancia, como puede verse en la Figura 98 b. Las posiciones de los extremos de estas oscilaciones indican que son producidas por una capa de un espesor del orden de 2000 nm, por lo que también pueden ser asociados a efectos de interferencia introducidos por la capa de FTO. Debido a que el logaritmo es una función monótona suave al calcular el coeficiente de absorción de las muestras de la serie PbS/FTO también se obtiene un espectro con oscilaciones, que dificulta la determinación de la posición del borde de absorción del PbS. Las oscilaciones observadas siguen una dependencia sinusoidal con la energía de acuerdo a lo discutido en la sección 3.5, por lo tanto puede calcularse un coeficiente de absorción corregido $\alpha_{corr} = \alpha_{exp} - A \cdot \cos(h\nu * 2\pi/T + \varphi)$, siendo $h\nu$ la energía de los fotones incidentes A y T la amplitud y el período de las oscilaciones y φ un factor de fase. Utilizando esta corrección los efectos de interferencia pueden ser parcialmente eliminados.

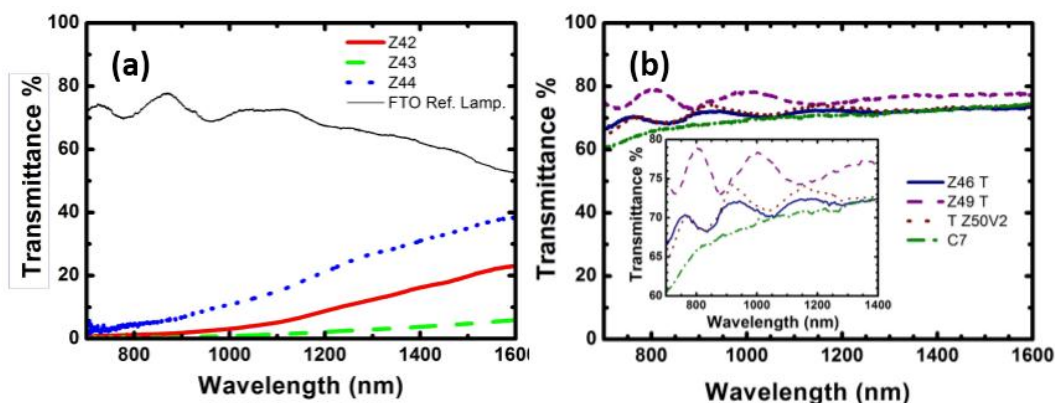


Figura 98: Espectros de Transmitancia de los juegos de muestras (a) PbS/ZnO y del FTO utilizando como referencia el espectro del emisor infrarrojo (b) PbS/FTO, las oscilaciones observadas son producidas por efectos de interferencia en la capa de FTO.

La eliminación no es en general total ya que la frecuencia de las oscilaciones varía lentamente con la longitud de onda. Por esta razón los parámetros utilizados para la corrección fueron elegidos de forma de que permitieran mejorar la determinación del borde de absorción.

A modo de ejemplo en la Figura 99 se muestra la corrección realizada en el coeficiente de absorción respecto de los resultados experimentales (trazo continuo rojo y símbolos azules respectivamente en el inset) y el gráfico de Tauc directo de la muestra Z46. Los resultados muestran que la corrección produce una mejora sustancial en la definición de la zona lineal a partir de la que se determina la energía del band gap óptico lo que se verifica también para las otras muestras de esta serie. Los resultados obtenidos para el coeficiente de absorción corregido (α_{corr}) de la serie PbS/FTO se muestran en el inset superior de la Figura 100 b.

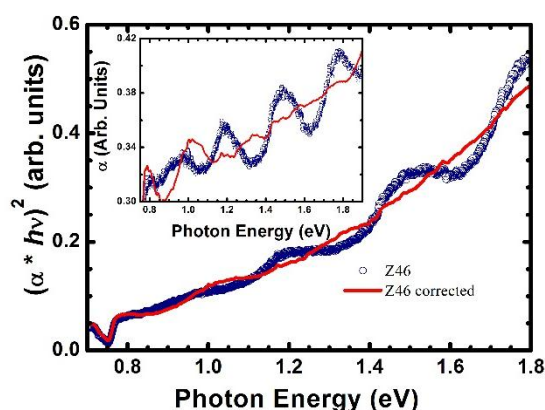


Figura 99: Gráfico de Tauc directo resultados experimentales (símbolos azules) y resultados corregidos (trazo rojo continuo) calculados a partir del coeficiente de absorción experimental y corregidos (inset).

En la serie de muestras PbS/ZnO los efectos de interferencia no están presentes (inset de la Figura 100 a) debido a que la textura introducida por los nanorods produce efectos de dispersión de la luz. A partir de los coeficientes de absorción corregidos de la serie PbS/FTO y los coeficientes de absorción experimentales de la serie PbS/ZnO se calcularon las energías del band gap óptico del PbS utilizando los gráficos de Tauc para un semiconductor directo mostrados en la Figura 100 a y b. Los resultados, detallados en la cuarta columna de la Tabla 9 e ilustrados en la Figura 101, se calcularon como el valor medio de distintas regresiones lineales y la incertidumbre asociado a estos valores como su desviación estándar. Los resultados obtenidos muestran en todos los casos valores de E_g para el PbS sensiblemente mayores que el valor del band gap óptico aceptado para el PbS bulk.

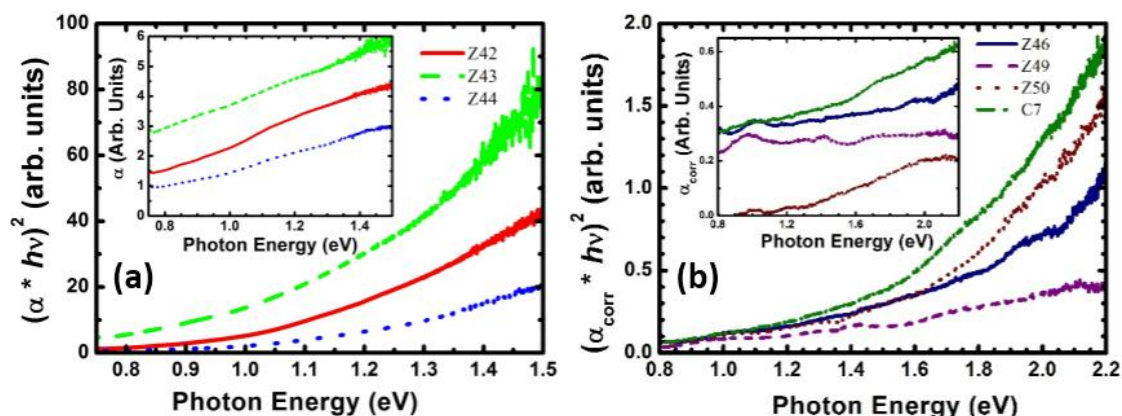


Figura 100: Gráfico de Tauc utilizado para calcular la energía del band gap óptico del PbS en las series de muestras (a) PbS/ZnO y (b) PbS/FTO.

Estas variaciones pueden atribuirse a efectos de confinamiento cuántico, al menos para la serie PbS/ZnO, ya que los tamaños estimados de las nanopartículas son menores que el radio de Bohr. Si bien no se tiene un valor estimado para el tamaño de las nanopartículas de la serie PbS/FTO se espera que, al haber sido preparada con el mismo número de ciclos de SILAR e igual concentración de precursor su tamaño sea del orden de las de la serie PbS/ZnO, por lo tanto los efectos de tamaño también deben ser importantes. De hecho al ser los valores obtenidos para E_g del PbS mayores para la serie PbS/FTO que para la serie PbS/ZnO estos efectos deberían ser mayores. La diferencia puede ser asociada a las diferencias en el tipo de sustrato en el que se realiza la deposición.

Muestra	Ciclos SILAR	Sustrato	E_g ZnO (eV)	E_g PbS (eV)	Tamaño NP's (nm) XRD	Tamaño NP's (nm) HBM
Z42	50	ZnO/FTO	3.30±0.01	1.07±0.01	3.2±0.4	5.36
Z43	30	ZnO/FTO	--	1.03±0.02	10.6±0.2	5.83
Z44	20	ZnO/FTO	3.29±0.01	1.13±0.01	2.53±0.3	5.25
Z49	10	FTO		1.14±0.01	--	5.14
Z46	20	FTO		1.34±0.03	--	4.72
Z50	30	FTO		1.48±0.02	--	3.94
C7	50	FTO		1.38±0.01	--	4.27

Tabla 9: Resultados de la energía del band gap óptico para el ZnO (solo para la serie PbS/ZnO) y para el PbS

Al calcular el tamaño de los puntos cuánticos a partir de la energía del band gap obtenida experimentalmente utilizando la Ec. 27 del capítulo 3 (con los valores E_{QD} igual a la energía del band gap del PbS calculo a partir de las medidas ópticas, $E_{Bulk} = 0.41\text{eV}$ (a $T=300\text{K}$), R es el radio de los puntos cuánticos, $m_e^* = 0.085m_0$ y $m_h^* = 0.085m_0$ siendo m_0 la masa del

electrón en reposo¹⁰⁷) se obtienen los tamaños estimados, definidos como $2R$, para las nanopartículas de la última columna de la Tabla 9. Para la muestra Z42 y Z 44 los resultados difieren pero son cercanos. Sin embargo para la muestra Z43 los valores obtenidos por los dos cálculos difieren considerablemente. Esto puede deberse a que existan dos tamaños de puntos cuánticos, los primeros más pequeños se encontrarían depositados en la superficie de los nanopilares y los segundos más grandes formarían la capa en la superficie de las nanoestructuras de ZnO. El borde de absorción observado en las medidas de la Figura 100 estaría producido por la distribución de nanopartículas más pequeñas y debería encontrarse además otro nuevo borde de absorción más cercano al valor del band gap del material bulk. También en el difractograma de esta muestra debería observarse un nuevo pico, más ancho y centrado en el mismo valor con el que se calculó el tamaño de 10.6nm pero de menor intensidad, que sería el correspondiente a las nanopartículas más pequeñas. Sin embargo este no fue detectado en las medidas con las que se contaba.

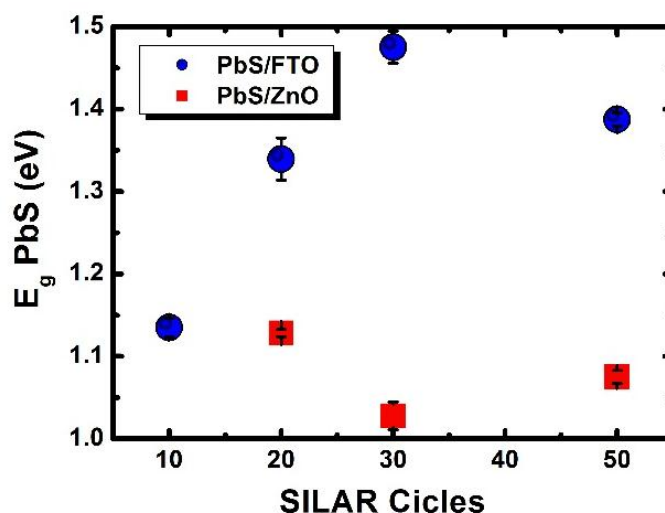


Figura 101: Representación gráfica de los resultados calculados para el band gap óptico del PbS de las series de muestras PbS/FTO (azul) y PbS/ZnO (rojo) de la Tabla 9.

7.2.3 Conclusiones:

La presencia de ZnO y de PbS se constató a partir de las imágenes SEM de las muestras y de un análisis por difracción de rayos X. A partir de las medidas ópticas en el UV-Vis se corroboró la presencia de ZnO, obteniéndose un valor para el band gap óptico cercano al valor esperado para las muestras Z44 y Z42; no así para la muestra Z43 debido a que en esta muestra se depositó una gran cantidad de PbS que la hace totalmente opaca en esta región del espectro. A partir del espectro de reflectancia en el infrarrojo de las muestras en todos los casos se detectó un borde de absorción correspondiente al PbS en forma de nanopartículas, siendo los valores obtenidos para las nanopartículas depositadas sobre vidrio/FTO mayores que los obtenidos para las depositadas sobre vidrio/FTO/NP_ZnO. El tamaño de las nanopartículas fue estimado a partir del ensanchamiento de los picos del difractograma (ecuación de Scherrer) y a partir de la expresión que relaciona el tamaño de las nanopartículas y la energía del band gap dada por el Modelo Hiperbólico de Bandas (HBM). La correlación entre los valores obtenidos por los dos métodos es baja, aunque los resultados se mantienen siempre dentro del mismo orden de magnitud. En particular para la muestra Z43, en la que se observa deposición de PbS en forma de nanopartículas sobre los nanopilares y en forma de capa en su superficie,

la diferencia fue asociada a la presencia de dos distribuciones de tamaño asociadas por su lugar de deposición.

7.3 Perspectivas:

Dados los buenos resultados obtenidos en los nanotubos un estudio sistemático de la deposición de material sensibilizante en estas nanoestructuras parece imprescindible. Con esto podría aumentarse la eficiencia con la que se deposita el material sensibilizante en la superficie de las nanoestructuras permitiendo así aumentar su eficiencia de conversión de energía. También resulta fundamental continuar estudiando distintos materiales como alternativas a los materiales utilizados normalmente.

7.4 Apéndice: Deposición por método SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction)

El método SILAR, introducido en 1985 por Ristov y colaboradores, está basado en la adsorción y reacción de iones presentes en soluciones y el enjuague entre inmersiones con agua destilada para evitar la precipitación homogénea en la solución como se ilustra en la Figura 102. Al sumergir el sustrato en el precursor aniónico/catiónico, los aniones/cationes son adsorbidos en la superficie del sustrato formando una doble capa llamada doble capa de Helmholtz. En el siguiente paso se enjuaga el sustrato en agua destilada para separar el exceso de material depositado no adsorbido evitando la precipitación homogénea. En la segunda inmersión en el precursor se produce una reacción de los aniones/cationes de la solución precursora con los aniones cationes ya adsorbidos en el sustrato. Las partículas que no reaccionaron son removidas por un nuevo enjuague en agua destilada. Estos cuatro pasos, ilustrados en las Figura 103 a-d, completan un ciclo de SILAR. Repitiendo este proceso un número determinado de veces pueden depositarse películas multicapa o nanopartículas sobre una gran variedad de sustratos y también permite dopar fácilmente, virtualmente con cualquier elemento en cualquier proporción, sin necesidad de utilizar etapas de vacío o de alta temperatura. La tasa de deposición y el espesor de las películas o de las nanopartículas puede ser controlada fácilmente cambiando los ciclos de deposición Figura 103 e, f. Otras ventajas del método son la no existencia de restricciones en cuanto al sustrato utilizado o dimensiones de la muestra, es económico simple y conveniente para deposiciones en áreas grandes. Deposiciones estequiometrias se depositan fácilmente debido a que los materiales de partida son iones en vez de átomos.

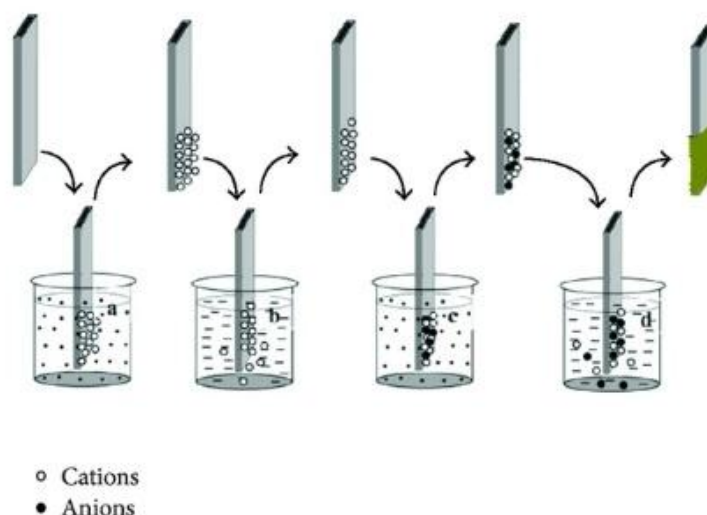


Figura 102: Esquema del método SILAR para deposición (a) adsorción del precursor catiónico (b) enjuague I (c) adsorción de precursor aniónico (d) enjuague II.

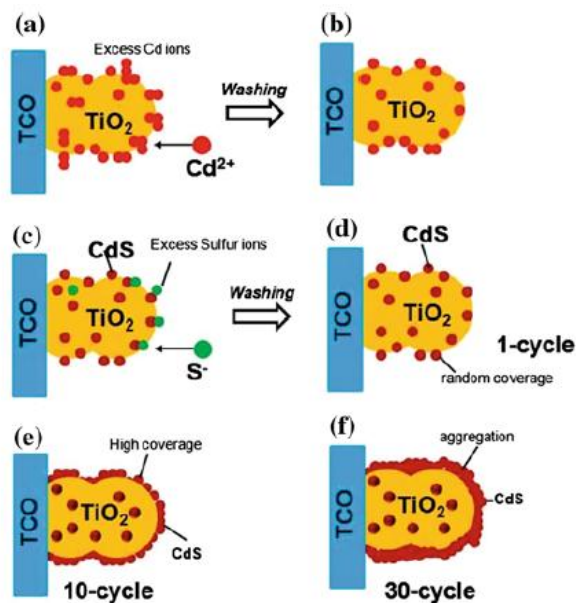


Figura 103: Representación esquemática del método de deposición SILAR para la deposición de CdS sobre TiO₂. (a) Adsorción de los iones catiónicos Cd²⁺ (b) primera etapa de enjuague para remover el exceso de material adsorbido (c) reacción de los aniones S²⁻ con los iones preadsorbidos de Cd²⁺ para formar CdS (d) segunda etapa de enjuague para remover el exceso especies sin reaccionar. La cantidad de material depositado aumenta al aumentar el número de ciclos (e) deposición de (10) ciclos (f) deposición de (30) ciclos. Imagen extraída de⁹⁷.

En el caso particular de la deposición de puntos cuánticos los parámetros que controlan el tamaño de las partículas, y por lo tanto el valor de su band gap, son la concentración del precursor, el pH de las soluciones precursoras y la duración de las etapas de adsorción, reacción y enjuague.

8 Conclusiones Generales:

En primer lugar se trabajó con superficies selectivas nanoestructuradas, en particular compuestas por una capa de alúmina nanoporosa en la que se depositan nanopartículas metálicas. En este caso se utilizó una rutina de Matlab previamente desarrollada para calcular numéricamente el espectro de reflectancia de superficies selectivas, con una composición atómica que varía continuamente con la profundidad, para optimizar su respuesta. Los resultados obtenidos muestran que el perfil de concentración atómica que maximiza su rendimiento se obtiene aumentando el espesor de la capa de alúmina nanoporosa y el contenido de inclusiones metálicas depositados. Se observó también un efecto de saturación, es decir que si la cantidad de inclusión metálica depositada sobrepasa cierto valor límite el rendimiento de la superficie selectiva comienza a disminuir.

En una segunda etapa se trabajó con celdas solares de segunda generación, implementando un algoritmo que permite obtener los parámetros eléctricos del modelo de un solo diodo de una celda solar a partir de una única curva de densidad de corriente en función del voltaje. Este modelo fue aplicado a resultados experimentales obteniéndose un buen ajuste. Si bien las eficiencias calculadas de estas celdas en particular son bajas el conocer los valores de los parámetros eléctricos permite reconocer los factores que limitan su eficiencia brindando una herramienta sumamente útil para mejorarla.

La tercera parte del trabajo se centró en la caracterización óptica de nanoestructuras de ZnO dopadas con Cl y crecidas con métodos sonoelectroquímicos. En las muestras dopadas con Cl se calculó, utilizando el modelo de Drude, la densidad de portadores libres y el coeficiente de amortiguamiento a partir de medidas de Reflectancia en el infrarrojo. Los resultados obtenidos permitieron comprobar que el método utilizado para dopar las muestras permite aumentar la densidad de portadores aumentando la concentración del precursor de Cl durante la preparación. Estos resultados mostraron tener una muy fuerte correlación con los obtenidos a partir de medidas ópticas en el UV-Vis realizadas por otros integrantes del grupo. En el caso de las muestras crecidas por métodos sonoelectroquímicos se comprobó que la frecuencia del ultrasonido aplicado durante la deposición juega un papel determinante en la formación de nanoestructuras. En particular se observó que si la frecuencia del ultrasonido aplicado es de 37KHz se forman nanohilos de ZnO y si esta es aumentada a 80 KHz se obtienen ZnO en forma de películas. A partir de medidas ópticas en el UV-Vis se calculó el band gap de las muestras. Comparando los valores de este parámetro con un valor de referencia, calculado para una muestra crecida sin ultrasonido, se comprobó que los nanohilos crecidos por métodos sonoelectroquímicos tienden a disminuir el band gap y que las películas tienden a aumentarlo. No se encontró en principio una correlación de estos resultados con los tamaños de las cristalitas de ZnO como era esperado. Esto puede deberse a que los valores del parámetro de ensanchamiento calculados con la Cola de Urbach presentan valores particularmente grandes. Esto parece estar relacionado con la morfología de las muestras.

Por último se caracterizaron por métodos ópticos muestras de ZnO sensibilizados con CdS y con PbS. En el primero de los casos las nanoestructuras de ZnO presentaban distintas morfologías producidas por variaciones en las condiciones de preparación, a pesar de esto en todos los casos el método de deposición del material sensibilizante resultó efectivo, ya que se observó un aumento de la cantidad de material sensibilizante al aumentar el número de ciclos de deposición así como al aumentar la concentración de las soluciones precursoras. Esto se constató tanto por las imágenes FESEM, por un aumento del coeficiente de absorción como

por un aumento en la fotocorriente medida en un sistema PEC. En particular se observó que existe un incremento grande en la eficiencia de deposición en la estructura de nanotubos respecto de los nanopilares. En el caso de las muestras sensibilizadas con PbS a partir de las medidas de difracción de rayos X se comprobó la presencia de ZnO y de nanopartículas de PbS. Además a partir del ancho de los picos se calculó el tamaño asociado a estas nanoestructuras. La presencia de ZnO y de PbS también se determinó a partir de medidas ópticas en el UV-Vis y en el infrarrojo a partir de las que se calculó el band gap de estos semiconductores. En el caso del PbS se detectaron efectos de corrimiento del valor del band gap respecto del valor del material bulk, lo que fue asociado a efectos de confinamiento cuántico de las partículas. Si bien no se obtuvo una correlación exacta entre los tamaños de las nanopartículas y las energías del band gap en todos los casos los valores calculados tienen el orden de magnitud esperado.

9 Publicaciones en revistas arbitradas:

Anteriores al comienzo de los trabajos de Maestría:

Pereyra, C. J. *et al.* Optical Properties of Sensitized Zinc Oxide Nanorods Electrochemically Prepared. *Energy Environ. Focus* **2**, 257–269 (2013).

Gau, D. L. *et al.* Design of nanostructured selective surfaces for solar to thermal energy conversion. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1709**, (2014).

Durante los trabajos de Maestría:

Berruet, M., Gau, D. L., Dalchiale, E. A., Vázquez, M. & Marotti, R. E. Optical, electrical and structural characterization of chloride-doped ZnO nanopillars obtained by electrodeposition. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **49**, 215103 (2016).

Submetidos a publicación:

Di Iorio, Y., Berruet, M., Gau D.L., Spera E.L., Pereyra C. J., Marotti R.E., Vázquez M. Efficiency improvements in solution-based CuInS₂ solar cells incorporating a Cl-doped ZnO nanopillars array. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*.

10 Presentaciones en Eventos:

(Durante los trabajos de maestría)

Gau D.L., Berruet M., Di Iorio Y.D., Marotti R.E. Obtención de los Parámetros Eléctricos de una Celda Solar a Partir de una Única Curva Corriente-Voltaje. (Presentación Oral) TOPFOT/EEOF 2017 Optics and Photonics in Petrol and Energy; 2017, Neuquén, Argentina.

Gau D.L., Berruet M., Di Iorio Y.D., Pereyra J.C., Dalchiale E.A., Vázquez M., Marotti R.E. Utilización de nanoestructuras de ZnO dopadas con Cl para incrementar la eficiencia de celdas solares (Presentación Oral) XV Reunión de la Sociedad Uruguaya de Física “Enrique Loedel Palumbo”, 2016, La Paloma, Uruguay.

Gau D.L., Berruet M., Botasini S., Dalquiele E.A., Marotti R.E. Infrared Optical Characterization of Doped ZnO Nanorods (Poster) XVII Juan José Giambiagi Winter School, 2015, Buenos Aires, Argentina

11 Referencias

1. Fanchi, J. R. & Fanchi, C. J. *Energy in the 21st Century*. (World Scientific Publishing Co Inc, 2016).
2. Chu, S., Cui, Y. & Liu, N. The path towards sustainable energy. *Nat Mater* **16**, 16–22 (2017).
3. International Energy Outlook 2016 (Administration, US Energy Information, 2016).
4. Team, E. W. ESRL Global Monitoring Division-Global Greenhouse Gas Reference Network. (2005).
5. Butler, J. & Montzka, S. A. The NOAA annual greenhouse gas index (AGGI). *NOAA Earth Syst. Res. Lab. Glob. Monit. Div. www.esrl.noaa.gov/gmd/aggi/aggi.html*, viewed **19**, (2013).
6. Gaidos, B. S. Charging the Future. *Sci. News* (2017).
7. Chu, S. Carbon capture and sequestration. *Science* (80-.). **325**, 1599 (2009).
8. Gibbins, J. & Chalmers, H. Carbon capture and storage. *Energy Policy* **36**, 4317–4322 (2008).
9. Green, M. A. *Third generation photovoltaics*. (Springer, 2006).
10. Oelhafen, P. & Schüler, A. Nanostructured materials for solar energy conversion. *Sol. Energy* **79**, 110–121 (2005).
11. Sapoval, B. & Hermann, C. *Physics of semiconductors*. (Springer Science & Business Media, 2003).
12. Grundmann, M. *The physics of semiconductors: an introduction including nanophysics and applications*. (Springer, 2015).
13. Wooten, F. *Optical properties of solids*. (Academic press, 2013).
14. Stenzel, O. *The physics of thin film optical spectra: an introduction*. **44**, (Springer, 2015).
15. Simmons, J. H. & Potter, K. S. *Optical Materials*. (Academic Press, 2000).
16. Verdeyen, J. T. Laser electronics. *Laser Electron. Ed. by JT Verdeyen, Englewood Cliffs, NJ, Prentice Hall, 1989, 640 p.* (1989).
17. Jackson, J. D. *Classical electrodynamics*. (John Wiley & Sons, 2007).
18. Roth, A. P., Webb, J. B. & Williams, D. F. Band-gap narrowing in heavily defect-doped ZnO. *Phys. Rev. B* **25**, 7836–7839 (1982).
19. Urbach, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953).
20. Martin, R. W., Middleton, P. G., O'donnell, K. P. & Van der Stricht, W. Exciton localization and the Stokes' shift in InGaN epilayers. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 263–265 (1999).
21. He, H. P. *et al.* Strain and its effect on optical properties of Al-N codoped ZnO films. *J. Appl. Phys.* **99**, 23503 (2006).

22. Johnson, S. R. & Tiedje, T. Temperature dependence of the Urbach edge in GaAs. *J. Appl. Phys.* **78**, 5609–5613 (1995).
23. Brennan, K. F. *The physics of semiconductors: with applications to optoelectronic devices*. (Cambridge University Press, 1999).
24. Badawi, A. *et al.* Study of the back recombination processes of PbS quantum dots sensitized solar cells. *Superlattices Microstruct.* **100**, 694–702 (2016).
25. Wang, Y., Suna, A., Mahler, W. & Kasowski, R. PbS in polymers. From molecules to bulk solids. *J. Chem. Phys.* **87**, 7315–7322 (1987).
26. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *J. Appl. Phys.* **25**, 676–677 (1954).
27. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.* **32**, 510–519 (1961).
28. Green, M. A. & Bremner, S. P. Energy Conversion Approaches and Materials for High Efficiency Photovoltaics. *Nat. Mater.* **16**, Page# to be added (2017).
29. Chiu, P. T. *et al.* 35.8% space and 38.8% terrestrial 5J direct bonded cells. in *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2014 IEEE 40th* 11–13 (IEEE, 2014).
30. New world record for solar cell efficiency at 46% French-German cooperation confirms competitive advantage of European photovoltaic industry. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems (1 December 2014) <http://go.nature.com/2bnQbeA>.
31. Luque, A. & Marti, A. The intermediate band solar cell: progress toward the realization of an attractive concept. *Adv. Mater.* **22**, 160–174 (2010).
32. Slooff, L. H. *et al.* A luminescent solar concentrator with 7.1% power conversion efficiency. *Phys. status solidi (RRL)-Rapid Res. Lett.* **2**, 257–259 (2008).
33. Beard, M. C., Luther, J. M. & Nozik, A. J. The promise and challenge of nanostructured solar cells. *Nat Nano* **9**, 951–954 (2014).
34. Kayes, B. M., Atwater, H. A. & Lewis, N. S. Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells. *J. Appl. Phys.* **97**, 114302 (2005).
35. Brus, L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.* **80**, 4403–4409 (1984).
36. Xu, Y., Gong, T. & Munday, J. N. The generalized Shockley-Queisser limit for nanostructured solar cells. *Sci. Rep.* **5**, 13536 (2015).
37. Tabor H. Selective radiation. I. Wavelength discrimination. II. Wavefront discrimination. *Sol. Energy* **1**, 63 (1957).
38. McDonald, G. E. Spectral reflectance properties of black chrome for use as a solar selective coating. *Sol. Energy* **17**, 119–122 (1975).
39. Teixeira, V. *et al.* Spectrally selective composite coatings of Cr-Cr₂O₃ and Mo-Al₂O₃ for solar energy applications. *Thin Solid Films* **392**, 320–326 (2001).
40. Crnjak Orel, Z., Leskovšek, N., Orel, B. & Hutchins, M. G. Spectrally selective silicon paint coatings: Influence of pigment volume concentration ratio on their optical

- properties. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **40**, 197–204 (1996).
41. Craighead, H. G. & Buhrman, R. A. Optical properties of selectively absorbing Ni/Al₂O₃ composite films. *Appl. Phys. Lett.* **31**, 423–425 (1977).
 42. Wang, C.-B., Cheng, W., Ma, P., Xia, R. & Ling, X. High performance Al–AlN solar spectrally selective coatings with self-assembled nanostructure AlN anti-reflective layer. *J. Mater. Chem. A* (2017). doi:10.1039/C6TA09460K
 43. Chopra, K. L. & Reddy, G. B. Optically selective coatings. *Pramana* **27**, 193–217 (1986).
 44. Kennedy, C. E. Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorber Materials Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorber Materials. (2002).
 45. Köhl, M. *et al.* Advanced procedure for the assessment of the lifetime of solar absorber coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **84**, 275–289 (2004).
 46. Galione, P. A. *et al.* Origin of solar thermal selectivity and interference effects in nickel-alumina nanostructured films. *Surf. Coatings Technol.* **204**, 2197–2201 (2010).
 47. Chen, B., Yang, D., Charpentier, P. A. & Nikumb, S. Optical and structural properties of pulsed laser deposited Ti:Al₂O₃ thin films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 1025–1029 (2008).
 48. Granqvist, C. G. & Hunderi, O. Selective absorption of solar energy in ultrafine metal particles: Model calculations. *J. Appl. Phys.* **50**, 1058–1065 (1979).
 49. Davoine, F. *et al.* Modeling of gradient index solar selective surfaces for solar thermal applications. *Sol. Energy* **91**, 316–326 (2013).
 50. Stenzel, O. *The physics of thin film optical spectra.* (Springer, 2005).
 51. Gau, D. L. *et al.* Design of nanostructured selective surfaces for solar to thermal energy conversion. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1709**, (2014).
 52. Polman, A., Knight, M., Garnett, E. C., Ehrler, B. & Sinke, W. C. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science* (80-.). **352**, aad4424 (2016).
 53. Green, M. A. The path to 25% silicon solar cell efficiency: history of silicon cell evolution. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **17**, 183–189 (2009).
 54. Chopra, K. L., Paulson, P. D. & Dutta, V. Thin-film solar cells: an overview. *Prog. photovoltaics* **12**, 69–92 (2004).
 55. Lee, T. D. & Ebong, A. U. A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 0–1 (2016). doi:10.1016/j.rser.2016.12.028
 56. Song, X. *et al.* A review on development prospect of CZTS based thin film solar cells. *Int. J. Photoenergy* **2014**, (2014).
 57. Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. & Dunlop, E. D. Solar cell efficiency tables (Version 45). *Prog. photovoltaics Res. Appl.* **23**, 1–9 (2015).
 58. Wang, W. *et al.* Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–5 (2014).

59. Saliba, M. *et al.* Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ. Sci.* **9**, 1989–1997 (2016).
60. Valdés, M. H., Berruet, M., Goossens, A. & Vázquez, M. Spray deposition of CuInS₂ on electrodeposited ZnO for low-cost solar cells. *Surf. Coatings Technol.* **204**, 3995–4000 (2010).
61. Di Iorio, Y., Berruet, M., Schreiner, W. & Vázquez, M. Characterization of CuInS₂ thin films prepared by one-step electrodeposition. *J. Appl. Electrochem.* **44**, 1279–1287 (2014).
62. Kitai, A. *Principles of solar cells, LEDs and diodes: the role of the PN junction.* (John Wiley & Sons, 2011).
63. Mertens, K. *Photovoltaics: Fundamentals, Technology and Practice.* (John Wiley & Sons, 2013).
64. Zhang, C., Zhang, J., Hao, Y., Lin, Z. & Zhu, C. A simple and efficient solar cell parameter extraction method from a single current-voltage curve. *J. Appl. Phys.* **110**, 64504 (2011).
65. TAMRAKAR, R. & GUPTA, A. A Review extraction of solar cell modelling parameters. *Ijireeice* **3**, 55–60 (2015).
66. Sah, C.-T., Noyce, R. N. & Shockley, W. Carrier generation and recombination in pn junctions and pn junction characteristics. *Proc. IRE* **45**, 1228–1243 (1957).
67. Shah, J. M., Li, Y.-L., Gessmann, T. & Schubert, E. F. Experimental analysis and theoretical model for anomalously high ideality factors ($n \gg 2.0$) in AlGaIn/GaN pn junction diodes. *J. Appl. Phys.* **94**, 2627–2630 (2003).
68. Brötzmann, M., Vetter, U. & Hofsäss, H. BN/ZnO heterojunction diodes with apparently giant ideality factors. *J. Appl. Phys.* **106**, 63704 (2009).
69. Mialhe, P., Khoury, A. & Charles, J. P. A review of techniques to determine the series resistance of solar cells. *Phys. status solidi* **83**, 403–409 (1984).
70. O'Hayre, R., Nanu, M., Schoonman, J. & Goossens, A. A parametric study of TiO₂/CuInS₂ nanocomposite solar cells: how cell thickness, buffer layer thickness, and TiO₂ particle size affect performance. *Nanotechnology* **18**, 55702 (2007).
71. Kirchartz, T., Deledalle, F., Tuladhar, P. S., Durrant, J. R. & Nelson, J. On the differences between dark and light ideality factor in polymer: fullerene solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2371–2376 (2013).
72. Perednis, D. & Gauckler, L. J. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *J. Electroceramics* **14**, 103–111 (2005).
73. Kapadia, R., Fan, Z., Takei, K. & Javey, A. Nanopillar photovoltaics: materials, processes, and devices. *Nano Energy* **1**, 132–144 (2012).
74. Xu, J., Chen, Z., Zapien, J. A., Lee, C. & Zhang, W. Surface Engineering of ZnO Nanostructures for Semiconductor-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* **26**, 5337–5367 (2014).

75. Green, M. A., Emery, K., King, D. L., Igari, S. & Warta, W. Solar cell efficiency tables (version 49). *Prog. photovoltaics* **13**, 49–54 (2005).
76. Yuan, G. *et al.* Tunable n-Type Conductivity and Transport Properties of Ga-doped ZnO Nanowire Arrays. *Adv. Mater.* **20**, 168–173 (2008).
77. Xu, C. X., Sun, X. W. & Chen, B. J. Field emission from gallium-doped zinc oxide nanofiber array. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1540–1542 (2004).
78. Wang, R. C., Liu, C. P., Huang, J. L. & Chen, S. J. Single-crystalline AlZnO nanowires/nanotubes synthesized at low temperature. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 1–3 (2006).
79. Norton, D. P. *et al.* ZnO: growth, doping & processing. *Mater. today* **7**, 34–40 (2004).
80. Berruet, M., Gau, D. L., Dalchiale, E. A., Vázquez, M. & Marotti, R. E. Optical, electrical and structural characterization of chloride-doped ZnO nanopillars obtained by electrodeposition. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **49**, 215103 (2016).
81. Cullity, B. D. & Stock, S. R. Elements of X-ray Diffraction. *Reading, MA Addison-Weseley* 102 (1978).
82. Madelung, O. *Semiconductors—basic data.* (Springer Science & Business Media, 2012).
83. Marotti, R. E. *et al.* Characterization of ZnO and ZnO: Al thin films deposited by the sol–gel dip-coating technique. *Thin Solid Films* **517**, 1077–1080 (2008).
84. Znaidi, L., Illia, G. S., Benyahia, S., Sanchez, C. & Kanaev, A. V. Oriented ZnO thin films synthesis by sol–gel process for laser application. *Thin Solid Films* **428**, 257–262 (2003).
85. Pereyra, C. J. *et al.* Optical Properties of Sensitized Zinc Oxide Nanorods Electrochemically Prepared. *Energy Environ. Focus* **2**, 257–269 (2013).
86. Bojorge, C. D. *et al.* Zinc-oxide nanowires electrochemically grown onto sol–gel spin-coated seed layers. *Phys. status solidi* **208**, 1662–1669 (2011).
87. Rousset, J., Saucedo, E. & Lincot, D. Extrinsic doping of electrodeposited zinc oxide films by chlorine for transparent conductive oxide applications. *Chem. Mater.* **21**, 534–540 (2009).
88. Wang, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, R829 (2004).
89. Hosni, M. *et al.* Ultrasound assisted synthesis of nanocrystalline zinc oxide: Experiments and modelling. *J. Alloys Compd.* **615**, S472–S475 (2014).
90. O'Regan, B. & Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **353**, 737–740 (1991).
91. Grätzel, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg. Chem.* **44**, 6841–6851 (2005).
92. Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **4**, 145–153 (2003).
93. Grätzel, M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1788–1798 (2009).

94. Shalom, M., Buhbut, S., Tirosh, S. & Zaban, A. Design rules for high-efficiency quantum-dot-sensitized solar cells: a multilayer approach. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2436–2441 (2012).
95. Beard, M. C. Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1282–1288 (2011).
96. Sambur, J. B., Novet, T. & Parkinson, B. A. Multiple exciton collection in a sensitized photovoltaic system. *Science (80-.)*. **330**, 63–66 (2010).
97. Wang, J. Low-cost Nanomaterials.
98. Giménez, S. *et al.* Determination of limiting factors of photovoltaic efficiency in quantum dot sensitized solar cells: Correlation between cell performance and structural properties. *J. Appl. Phys.* **108**, 64310 (2010).
99. Yella, A. *et al.* Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)–Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science (80-.)*. **334**, 629 LP-634 (2011).
100. Bhargava R. Wide Bandgap II-VI Semiconductors. *EMIS DATAREVIEWS Ser. No. 17*
101. Lo, S. S., Mirkovic, T., Chuang, C., Burda, C. & Scholes, G. D. Emergent properties resulting from type-II band alignment in semiconductor nanoheterostructures. *Adv. Mater.* **23**, 180–197 (2011).
102. Guerguerian, G. *et al.* ZnO nanorod/CdS nanocrystal core/shell-type heterostructures for solar cell applications. *Nanotechnology* **22**, 505401 (2011).
103. Nozik, A. J. Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots. *Chem. Phys. Lett.* **457**, 3–11 (2008).
104. Campo, L. *et al.* Electrochemically Grown ZnO Nanorod Arrays Decorated with CdS Quantum Dots by Using a Spin-Coating Assisted Successive-Ionic-Layer-Adsorption and Reaction Method for Solar Cell Applications. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2**, Q151–Q158 (2013).
105. Chen, Y. W., Cahen, D., Noufi, R. & Turner, J. A. Photoelectrochemical test for photovoltaic activity of p-CuInSe₂ films. *Sol. cells* **14**, 109–121 (1985).
106. González-Pedro, V. *et al.* High performance PbS Quantum Dot Sensitized Solar Cells exceeding 4% efficiency: the role of metal precursors in the electron injection and charge separation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 13835–13843 (2013).
107. Nanda, K. K., Kruis, F. E., Fissan, H. & Behera, S. N. Effective mass approximation for two extreme semiconductors: Band gap of PbS and CuBr nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **95**, 5035–5041 (2004).