



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

cap
comisión académica
de posgrado
universidad de la república



ANII

Tesis de Doctorado en Física.

**Caracterización de Materiales
Nanoestructurados para celdas
fotovoltaicas:
Dispersión de Luz y Transporte de
portadores de carga.**

Carlos Javier Pereyra

Tribunal:

Dra. Erna Frins (Presidente)

Dra. Laura Fornaro

Dra. Cecilia Cabeza

Dr. Eduardo Muñoz

Dr. Ricardo Marotti (Orientador)

Dr. Paulo Valente (Suplente)

PEDECIBA-FÍSICA
Facultad de Ciencias
Universidad de la República.
Montevideo, Uruguay.

Montevideo, jueves 01 de marzo de 2018

Sres. Integrantes de la Comisión de Posgrado
Consejo Científico del PEDECIBA- Física y de la
Comisión Directiva de PEDECIBA.

Asunto: Presentación del documento de Tesis de Doctorado en Física.

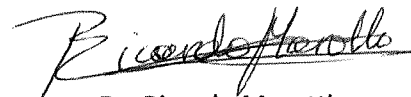
El motivo de esta nota es presentar el documento de tesis de Doctorado en Física del Estudiante Carlos Javier Pereyra para ser defendida ante el tribunal conformado con tales efectos. Este documento refleja las actividades realizadas en el marco de la tesis titulada *"Caracterización de Materiales Nanoestructurados para celdas fotovoltaicas: Dispersión de Luz y Transporte de portadores de carga"* y es una versión completa del mismo.

Sin otro particular saluda muy atentamente.



Javier Pereyra

(Estudiante)



Dr. Ricardo Marotti

(Orientador)

Resumen.

En este trabajo se estudiaron las propiedades de dispersión de la luz en el visible de diversas nanoestructuras de ZnO y $CuSCN$ principalmente nanohilos. Ambos materiales son potenciales candidatos para su uso en el desarrollo de celdas solares novedosas. En particular, se estudió la capacidad de dispersión de la luz que estos materiales exhiben como resultado de su morfología, principalmente de nanohilos de distinto diámetro, largo y orientación. Una correcta manipulación de la luz en el interior de las celdas permitiría una mejora del desempeño de los dispositivos fotovoltaicos.

Se puso en funcionamiento un sistema de medida basado en esferas integradoras que permitieron medir los espectros de Transmitancia y Reflectancia difusa de diferentes muestras nanoestructuradas. Para los espectros de Reflectancia se encontró que el diámetro de los nanohilos determina la posición del pico de la Reflectancia mientras que el largo y la densidad produce un incremento de la intensidad de iluminación. La transmitancia difusa presenta un pico característico y su posición determina la región del espectro donde se tendrá una mayor cantidad de luz difusa. La orientación y ordenamiento de los nanohilos también es un factor importante en la definición de las propiedades ópticas observadas. En particular, se observa cómo a través de la manipulación de la posición del pico es posible aumentar o disminuir la absorción dentro de las muestras. También se desarrolló un modelo basado en la teoría de Mie que permite estudiar la capacidad de dispersión de las diferentes muestras en estudio. En este caso se destaca el buen acuerdo entre el modelo implementado y los resultados experimentales.

Este trabajo también estudió la dinámica interna de los portadores de carga fotogenerados en diferentes celdas solares de tercera generación. En este caso se desarrolló un sistema de medición que permite medir los espectros de fotovoltaje y fotocorriente generados en la celda al ser excitados con una intensidad de iluminación óptica sinusoidal. Estas técnicas permiten obtener tiempos de recombinación y transporte en el interior de las celdas que se pueden vincular al desempeño de las mismas.

Se estudiaron celdas basadas en la juntura $TiO_2/CuInS_2$, celdas basadas en $ZnO/CuInS_2$ y celdas que incorporan una capa de nanohilos de ZnO . La dinámica observada muestra una fuerte influencia de los estados de defecto en el interior de las celdas. Estos estados actúan como trampas para los portadores de carga; su densidad y ubicación (energética) en el interior de la banda prohibida determinan la dinámica observada. Los resultados de las distintas caracterizaciones permitieron encontrar que diferencias en el proceso de preparación de las celdas pueden llevar a mejoras en el desempeño de las celdas de $TiO_2/CuInS_2$. También se observó que la incorporación de una capa de nanohilos de ZnO en las celdas de $ZnO/CuInS_2$ lleva a una mejora del desempeño de la celda. Se desarrolló un modelo a partir de la solución de la ecuación de continuidad obteniéndose un muy buen acuerdo entre el modelo y los resultados experimentales. En particular el modelo permitió obtener las constantes de difusión efectiva y tiempos de vida efectivos de la celda.

Abstract.

This thesis studied the light scattering properties of different *ZnO* and *CuSCN* nanorods arrays samples. Both *ZnO* and *CuSCN* are promising materials for the development of novel solar cells. Particularly the influence of the morphology on the scattering capability of these samples was studied. In particular the influence of the nanorod diameter, length and orientation on the scattering capability was considered. A good light management capability in these samples is a key property for their application in solar cells.

An experimental set-up, based on integrating spheres was implemented for the measurement of Diffuse Transmittance and Reflectance spectra of different samples. The diameter of the nanorods determines the position of the peak of the Reflectance spectra. Meanwhile, the length and density of the nanorods are responsible for the intensity of the spectra. The diffuse Transmittance exhibit a peak in the spectra indicating the wavelengths with more scattered light of the spectra. The orientation and order of the nanorods is also important for the definition of the scattering capability of the samples. Particularly the manipulation of the peak position allows to an increment or diminution of the absorption capability in the samples. The optical properties were successfully modeled with the aim of the Mie theory for the scattering of cylinders.

The inner dynamics of the photogenerated charge carriers in different third generation solar cells was also studied. An experimental set-up was implemented for the measurement of the photovoltage and photocurrent responses to an oscillating optical excitation. With these techniques the recombination and transport times in the interior of the cell can be obtained and correlated with the performance of the cells.

Different *TiO₂/CuInS₂*, *ZnO/CuInS₂* and nanorods based solar cells were studied. The observed dynamic presents a strong influence of the defect states in the interior of the bandgap. These defect states act as traps for the charge carriers; their density and position (within the bandgap) are responsible for the observed dynamic. For the *TiO₂/CuInS₂* cells the observed differences in the dynamics between the samples could be explained by the different preparation stages of the samples that affected the defect density of the cells. Moreover the addition of a *ZnO* nanorod array layer in the *ZnO/CuInS₂* cell leads to an enhancement in the performance of the cells. In this case a model based on the solution of the continuity equation was employed for the interpretation of the observed dynamic of the cell. A good agreement was obtained between the experimental results and the model. Moreover different parameters as effective diffusion constant and times were obtained from this model.

A mis Padres

Agradecimientos.

Llegando al final de esta etapa de mi vida, me encuentro con la agradable tarea de agradecer a todos los involucrados que me acompañaron durante estos años de trabajo. A mis padres, hermanos y sobrino por todo el apoyo y cariño a lo largo de estos años. A mi compañera, María Laura por su cariño incondicional, ser el remanso en los momentos de mayor estrés y alegrar mi vida en toda ocasión. A mis amigos, Álvaro, Jonnatan, Javier, Gonzalo, Sofía, Nicolás, Andrés, Fernando y muchos otros que de una forma u otra han estado en el correr de los años.

A mis compañeros de la sala beta, Matías, Agustín, Daniel y Federico por su compañía y por generar un buen ambiente de trabajo y convivencia.

A mis compañeros del Grupo de Física del Estado Sólido y nuestros colaboradores en el extranjero, trabajar con ustedes ha sido una gran experiencia y he aprendido muchísimo de todos. A todos los integrantes del Instituto de Física por generar un ambiente de trabajo que promueve el crecimiento profesional sin descuidar el lado humano de todos.

A mi orientador, Ricardo Marotti por las incontables horas de trabajo y orientación que me han moldeado a lo largo de los años tanto en lo académico como en lo personal.

A la Comisión Académica de Posgrado y la Agencia Nacional de Investigación e Innovación por el apoyo económico recibido que me permitió realizar estas actividades.

Y a todos los que en este momento olvido nombrar junto con mis más sinceras disculpas. Estos años han sido un continuo aprendizaje para mí y por suerte todas las personas con las que he interactuado han dejado una marca positiva en mi vida. Sin todos ustedes este trabajo no hubiera sido posible y agradezco que hayan estado presentes para que esto ocurriera.

Javier

0 Índice.

0	Índice.....	0-1
1	Lista de Abreviaciones usadas y Glosario.....	1-7
2	Introducción.....	2-17
2.1	Celdas Solares Fotovoltaicas.....	2-17
2.1.1	Materiales Nanoestructurados o Nanomateriales.....	2-19
2.2	Objetivos del trabajo de Tesis.....	2-20
2.3	Estructura de la Tesis.....	2-21
3	Montaje Experimental.....	3-23
3.1	Dispersión de luz en nanoestructuras.....	3-23
3.1.1	Esferas Integradoras.....	3-24
3.1.2	Medidas de Transmitancia Total y Difusa.....	3-26
3.1.3	Medidas de Reflectancia Total y Difusa.....	3-28
3.2	Caracterización de la Dinámica de los Portadores de Carga en Celdas Fotovoltaicas.....	3-33
3.2.1	Montaje Experimental Usado.....	3-33
3.2.2	Funcionamiento del Potenciostato/Galvanostato.....	3-35
3.2.3	Funcionamiento de los amplificadores Lock-in.....	3-36
4	Dispersión de la luz en Nanoestructuras.....	4-38
4.1	Dispersión de la luz.....	4-38
4.1.1	Secciones Eficaces de Scattering y Absorción.....	4-40
4.1.1.1	Resultados del cálculo de las secciones eficaces.....	4-43
4.1.1.2	Espectros de Reflectancia y Transmitancia.....	4-45
4.2	Estrategia de trabajo.....	4-52
4.3	Dispersión de la luz en Nanohilos: repaso de trabajos en la literatura.....	4-52
4.4	Anexo: Cálculo de las secciones eficaces de dispersión y extinción.....	4-54
4.4.1	Ondas Electromagnéticas.....	4-54
4.4.2	Secciones eficaces de dispersión y extinción.....	4-55
4.4.2.1	Polarización paralela al plano xz.....	4-56
4.4.2.2	Polarización perpendicular al plano xz.....	4-58
4.4.2.3	Secciones eficaces.....	4-59
4.4.3	Modelo de dos Flujos.....	4-60
4.4.3.1	Solución para el caso de reflectancia del sustrato nula $R_s = 0$	4-61

4.4.3.2	Solución para reflectancia del substrato nula $R_s \neq 0$	4-61
5	Dispersión de la Luz.	5-63
5.1	Preparación de las muestras.	5-63
5.1.1	Deposición de la capas semilla de <i>AZnO</i>	5-63
5.1.2	Deposición de la capa de <i>NHs</i> de <i>ZnO</i> (muestras con capa semilla).	5-64
5.1.3	Deposición de la capa de <i>NHs</i> de <i>ZnO</i> (muestras diseño experimental).....	5-64
5.1.4	Deposición de nanoestructuras de <i>CuSCN</i>	5-64
5.2	Dispersión de la luz en nanohilos de <i>ZnO</i> : efecto de la capa semilla en las propiedades ópticas.	5-65
5.2.1	Resumen de los resultados.....	5-72
5.3	Diseño Experimental Box-Behnken de Nanohilos.	5-73
5.3.1	Resumen de los Resultados.....	5-77
5.4	Muestras de pequeño diámetro.	5-78
5.4.1	Resumen de los Resultados.....	5-80
5.5	Estudio a partir de las secciones eficaces de scattering y absorción.	5-81
5.5.1	Resumen de los Resultados.....	5-85
5.6	Dispersión de la luz en Nanoestructuras de <i>CuSCN</i>	5-86
5.6.1	Transmitancia	5-88
5.6.2	Reflectancia	5-92
5.6.3	Resumen de los Resultados.....	5-94
5.7	Discusión.	5-95
5.7.1	Dispersión de la luz en <i>NHs</i> de <i>ZnO</i>	5-95
5.7.2	Dispersión de la luz en nanoestructuras de <i>CuSCN</i>	5-96
5.8	Conclusiones y Perspectivas.....	5-97
5.8.1	Conclusiones.....	5-97
5.8.2	Perspectivas.....	5-97
5.9	Anexo: Otros resultados.....	5-99
5.9.1	Dispersión de la luz en nanohilos de <i>ZnO</i> crecidos en un baño de ultrasonido.....	5-99
5.9.2	Estudio a partir de las secciones eficaces de Scattering y Absorción.	5-105
6	Dinámica de los portadores de carga.....	6-108
6.1	Procesos en el interior de las Celdas Solares Fotovoltaicas.....	6-108
6.1.1	Generación de portadores.	6-109
6.1.2	Procesos de Recombinación.....	6-110

6.1.2.1	Procesos mediados por estados en el interior de la banda prohibida.....	6-111
6.1.2.2	Recombinación de Shockley-Read-Hall.	6-112
6.1.2.3	Recombinación Superficial o vía estados Superficiales.....	6-115
6.1.2.4	Tiempos de Vida de los Portadores.....	6-116
6.1.3	Transporte de cargas.....	6-117
6.1.4	Ecuaciones para el transporte de carga.	6-118
6.1.5	Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy (<i>IMVS</i>).	6-121
6.1.6	Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (<i>IMPS</i>).	6-124
6.1.7	Eficiencia de colección de carga.	6-128
6.1.8	Constante de Difusión y longitud de Difusión.....	6-128
6.1.9	Comportamiento Voltaje-Corriente de una celda solar.....	6-128
6.2	Estrategia de trabajo.	6-129
6.3	Anexo: Otros conceptos asociados al transporte de carga en celdas solares.....	6-132
6.3.1	Otros procesos de Recombinación.....	6-132
6.3.1.1	Generación y Recombinación de Auger.	6-132
6.3.1.2	Generación y Recombinación Térmica.....	6-133
6.3.2	Soluciones simples de la ecuación de continuidad.	6-134
6.3.2.1	Solución Transitoria.....	6-134
6.3.2.2	Solución con Generación Modulada.	6-135
6.3.2.3	Solución para el caso de alta Inyección y Recombinación bimolecular.	6-136
6.3.3	Solución de la ecuación de continuidad.....	6-138
6.3.3.1	Solución para la forma de la respuesta de <i>IMPS</i>	6-138
6.3.3.2	Solución para la forma de la respuesta de <i>IMVS</i>	6-140
7	Caracterización de la dinámica de portadores en celdas solares.	7-142
7.1	Preparación de las muestras.	7-142
7.1.1	Deposición de la capa de TiO_2	7-143
7.1.2	Deposición de la capa de In_2S_3	7-143
7.1.3	Deposición de la capa de CuInS_2	7-144
7.1.4	Deposición de la capa de CZTS.	7-144
7.1.5	Deposición de la capa compacta de ZnO	7-145
7.1.6	Deposición de la capa de Nanohilos de ZnO	7-145
7.1.7	Deposición de la capa de Nanohilos de ZnO dopados con Cloro.....	7-145
7.2	Dinámica de los portadores de carga en celdas $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CIS}$	7-146

7.2.1	Caracterización en condiciones de circuito abierto (IMVS)	7-146
7.2.2	Caracterización en condiciones de corto circuito (IMPS).....	7-149
7.2.3	Comparación de los resultados.	7-153
7.2.4	Caracterización mediante la ecuación de continuidad.	7-155
7.3	Dinámica de los portadores de carga en celdas de ZnO/In ₂ S ₃ /CIS.....	7-159
7.3.1	Resultados preliminares.	7-160
7.3.2	Caracterización en condiciones de circuito abierto (IMVS).	7-161
7.3.3	Caracterización en condiciones de corto circuito (IMPS).....	7-163
7.3.4	Comparación de los resultados.	7-165
7.3.5	Caracterización mediante la ecuación de continuidad.	7-167
7.4	Discusión.	7-170
7.4.1	Celdas de TiO ₂ /In ₂ S ₃ /CIS.	7-171
7.4.2	Celdas de ZnO/In ₂ S ₃ /CIS.	7-172
7.5	Conclusiones y Perspectivas.....	7-173
7.5.1	Conclusiones.....	7-173
7.5.2	Perspectivas.....	7-173
7.6	Anexos:.....	7-175
7.6.1	Dinámica de los portadores de carga en celdas de TiO ₂ /In ₂ S ₃ /CZTS.....	7-175
7.6.1.1	Resultados preliminares.....	7-175
7.6.1.2	Caracterización en condiciones de circuito abierto (IMVS).	7-176
7.6.1.3	Caracterización en condiciones de circuito abierto (IMPS).....	7-177
7.6.1.4	Comparación de los resultados.	7-178
7.6.2	Otros resultados de las caracterizaciones.....	7-180
7.6.2.1	Celdas SCa y SCb.....	7-181
7.6.2.1.1	Fit_1 y Fit_2.....	7-181
7.6.2.1.2	Ajustes a partir de la ecuación de continuidad.....	7-190
7.6.2.2	Celdas SC1 y SC2.....	7-198
7.6.2.2.1	Ajustes Fit_1 y Fit_2.....	7-198
7.6.2.2.2	Ajustes a partir de la ecuación de continuidad.....	7-207
8	Conclusiones y Perspectivas.....	8-215
8.1	Conclusiones.....	8-215
8.1.1	Dispersión de la luz.....	8-215
8.1.2	Dinámica de los portadores de carga.....	8-216

8.2	Perspectivas.....	8-217
8.2.1	Dispersión de la luz.....	8-217
8.2.2	Dinámica de los portadores de carga.....	8-217
8.3	Publicaciones.....	8-219
8.3.1	Publicaciones en revistas arbitrarias.....	8-219
8.3.2	Presentaciones en congresos y eventos.....	8-220
9	Referencias.....	9-221

1 Lista de Abreviaciones usadas y Glosario.

Compuestos Químicos.

ZnO Óxido de Zinc

CuSCN Tiocianato de Cobre

TiO₂ Dióxido de Titanio

CuInS₂ Bisulfuro de Cobre e Indio

Cu(In,Ga)Se₂ Familia de Compuestos de estructura calcopirita como el CuInS₂ o el CuInSe₂

CIS Sigla para los compuestos de CuInS₂

SnO₂ Óxido de Estaño

FTO Óxido de Estaño dopado con Flúor (sigla en inglés)

AZnO Óxido de Zinc dopado con Aluminio

CdTe Teleruro de Cadmio

CdS Sulfuro de Cadmio

Si Silicio

S Azufre

Se Selenio

Cu₂ZnSnS₂ Sulfuro-Estañato de Cobre y Zinc

Cu₂ZnSe₂ Seleniuro-Estañato de Cobre y Zinc

CZTS Sigla para los compuestos Sulfuro-Estañato de Cobre y Zinc

CZTSe Sigla para los compuestos Seleniuro-Estañato de Cobre y Zinc

Cu₂O Óxido cuproso

In₂S₃ Sulfato de Indio

ZnAc₂ Acetato de Zinc

SCN⁻ Iones de Tiocianato

Cu²⁺ Iones de Cobre 2

Zn²⁺ Iones de Zinc 2

KCN Cianuro de Potasio

ECS Electrodo de calomelanos Saturados

NH₄Cl Cloruro de Amonio

Unidades usadas

eV	Electrón volt
W	Watt
mW	miliWatt
GW	gigaWatt
Hz	Hertz
kHz	kilohertz
mm	milimetro
nm	nanómetro
min	minuto
°C	grados Celcius
K	grados Kelvin
rpm	revoluciones por minuto

Siglas

NHs Nanohilos

CSIC Comisión Sectorial de Investigación Científica

IMVS Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy

IMPS Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy

DSSC Dye Sensitized Solar Cells

SEM Scanning Electron Microscopy

FE-SEM Field Emission-Scanning Electron Microscopy

HR-TEM High Resolution Transmission Electron Microscopy

Variables usadas para el cálculo del modelo de dispersión de la luz.

a	Radio del cilindro
λ	Longitud de Onda de la luz
$x = \frac{2\pi a}{\lambda}$	Factor de tamaño
D	tamaño de la partícula
R	distancia de observación
\vec{E}_S	Campo dispersado
\hat{i}	Dirección de incidencia de la luz
\hat{O}	Dirección de observación
$\vec{f}(\hat{O}, \hat{i})$	Amplitud de la onda dispersada
S_I	Flujo de Potencia Incidente
S_S	Flujo de Potencia dispersado
W_a	Tasa de flujo de energía absorbida
W_S	Tasa de flujo de energía dispersado
W_{Ext}	Tasa de flujo de energía de extinción
P_a	Potencia absorbida
σ_d	Sección eficaz diferencial
$d\omega$	Diferencial de ángulo sólido
σ_a	Sección eficaz de absorción
σ_S	Sección eficaz de dispersión
σ_E	Sección eficaz de extinción
Φ	Diámetro de los Nanohilos
L	Largo de los Nanohilos
N	Densidad de los Nanohilos
Θ	ángulo de Incidencia de la luz

$Q_{S,ext}$	Eficiencia de dispersión, extinción
a_n	Coefficientes del desarrollo en funciones de Bessel
b_n	Coefficientes del desarrollo en funciones de Bessel
$h(\Theta)$	Distribución de Orientaciones
$f(\Phi)$	Distribución de Diámetros
$\sigma_{S,E}^{av}$	Sección eficaz media de dispersión, extinción
$\sigma_{S,E}^{ef}$	Sección eficaz efectiva de dispersión, extinción
$\langle \Phi \rangle$	Diámetro medio
σ_Φ	Desviación estándar de los diámetros
F_+	Flujo propagándose hacia la muestra
F_-	Flujo propagándose desde la muestra
K	Coefficiente efectivo de absorción
S	Coefficiente efectivo de dispersión
R_{KM}^D	Reflectancia difusa calculada
T_{KM}^D	Transmitancia calculada
δ	Espesor de la película
$\gamma = \sqrt{\sigma_A^{ef} (\sigma_A^{ef} + 2\sigma_S^{ef})}$	
$\gamma' = \gamma/N$	
\vec{E}	Campo eléctrico
\vec{H}	Campo Magnético
ψ	Potencial escalar
\vec{M}	Vector generador
\vec{N}	Vector generador
J_n	Función de Bessel de 1 ^{er} grado
Y_n	Función de Bessel de 1 ^{er} grado

$I_i(\lambda)$ $i = 1 - 4$	Intensidades para las medidas de Transmitancia
$I_i^R(\lambda)$ $i = 1 - 6$	Intensidades para las medidas de Reflectancia
TT	Transmitancia Total
DT	Transmitancia Difusa
H _T	Haze de Transmitancia
DRi	Reflectancia Difusa
R _T	Reflectancia Total
A_1	Pendiente de la TT
λ_{peah}^{DT}	Posición del pico de la DT
$I_{(hkl)}$	Intensidad XRD correspondiente al plano cristalográfico hkl
$I_{0(hkl)}$	Intensidad XRD correspondiente al plano cristalográfico hkl de una referencia de policristal sin orientación
$T_{(hkl)}$	Textura correspondiente al plano cristalográfico hkl
$\sigma_{(hkl)}$	Grado de ordenamiento preferencial del plano cristalográfico hkl
T_{meas}	Transmitancia medida experimentalmente
T_{sample}	Transmitancia de la muestra
T_{FTO}	Transmitancia del substrato
TT_{μ}	Transmitancia calculada al considerar la distribución de diámetros y orientaciones
TT_{Φ}	Transmitancia calculada al considerar sólo la distribución de orientaciones
UV	Rango del espectro que corresponde con el Ultravioleta
IR	Rango del espectro que corresponde con el Infrarrojo
R_{Diff}^{UV}	Reflectancia difusa en la región Ultravioleta
λ_g	Logitud de onda correspondiente a la energía de Bandgap
a_B	Radio de Bohr del excitón

a_H	Radio de átomo de Hidrógeno
ϵ_S	Constante dieléctrica del semiconductor
m_{ex}	masa efectiva del excitón
E_b	Energía de ligadura del excitón
E_H	Energía del nivel fundamental del átomo de Hidrógeno
E_g	Energía del bandgap
ΔE_g	Variación en la energía del bandgap
f_{US}	Frecuencia del ultrasonido

Variables usadas para el cálculo de la ecuación de continuidad.

E_b	Campo Interno
L_n	Longitud de difusión de los electrones
L_p	Longitud de difusión de huecos
PEH	Par electrón-hueco
h	Constante de Planck
ν	frecuencia de los fotones
$h\nu$	Energía de los fotones
SRH	Procesos Shockley-Read-Hall
R	Tasa de generación-recombinación
B	Constante de proporcionalidad
n	densidad de estados ocupados por electrones
p	densidad de estados ocupados por huecos
R'	Tasa neta de generación-recombinación
n_i^2	Densidad de portadores intrínseca

ε_t	Energía del estado de defecto
N_r	Densidad de estados de defecto
$C_{n,p}$	Sección eficaz de captura de electrones o huecos
f_r	distribución de probabilidad de que el estado de defecto esté ocupado
$\varepsilon_{V,C}$	Energía de los bordes de la banda de Valencia y de Conducción
$N_{V,C}$	Densidades efectivas de las bandas de Valencia y Conducción
δp	Exceso de la densidad de huecos
δn	Exceso de la densidad de electrones
$\tau_{n0,p0}$	Tiempo característico de electrones y huecos en materiales extrínsecos
τ	Tiempo de vida de los portadores en exceso
$C_{nS,pS}$	Sección eficaz de captura de electrones o huecos por estados superficiales
N_{rS}	Densidad de estados de defecto superficiales
R_S	Tasa neta de generación-recombinación por estados superficiales
τ_n	Tiempo de vida de los electrones
τ_h	Tiempo de vida de los huecos
G	Tasa de generación uniforme
τ_{rec}	Tiempo de recombinación
τ_A	Tiempo de recombinación Auger
τ_B	Tiempo de recombinación Bulk
τ_{RAD}	Tiempo de recombinación de los procesos radiativos
τ_{SRH}	Tiempo de recombinación de los procesos Shockley-Read-Hall
τ_{Sup}	Tiempo de recombinación superficial

α	Coeficiente de absorción
I_0	Componente continua de la excitación óptica
I_A	Componente modulada de la excitación óptica
D_n	Constante de Difusión para electrones
τ_n	Tiempo de vida efectivo de electrones
k_{trap}	Tasa de atrapado de electrones
k_{detrap}	Tasa de liberación de electrones
k_{sep}	Tasa de separación de los portadores en la interface
k_{ext}	Tasa de extracción de portadores hacia los contactos eléctricos
D_{ef}	Constante de difusión efectiva
D'_{ef}	Constante de difusión efectiva para una celda con estados de trampa
τ_{ef}	Tiempo de vida efectivo
τ'_{ef}	Tiempo de vida efectivo para una celda con estados de trampa
τ_{IMVS}	Tiempo característico de IMVS
δn_{SS}	Densidad de estados de defecto
E_F	Energía del nivel de Fermi
E_C	Energía de la banda de conducción
E_V	Energía de la banda de valencia
T	Temperatura absoluta
K_B	Constante de Boltzmann
$m_{e,h}^*$	Masa efectiva de electrones, huecos
$E_{FN,FP}^*$	Cuasi niveles de Fermi para electrones y huecos

q	Carga del electrón
τ_{IMPS}	Tiempo característico de IMPS
τ_{trans}	Tiempo de tránsito
RC	Tiempo característico de un circuito RC
$\Phi_{measured}$	Respuesta de IMPS medida experimentalmente
Φ_{Int}	Respuesta de IMPS interna de la celda
η_{CC}	Eficiencia de Colección de carga
γ	Constante de proporcionalidad
d	Espesor de la celda
V_{OC}	Voltaje de circuito abierto
I_{CC}	Corriente de cortocircuito
I_S	Corriente de saturación
I_L	Corriente de iluminación
$A^{Re,Im}$	Amplitud de la respuesta para la parte real e imaginaria
$\tau_{Re,Im}$	Tiempo característico de la respuesta para la parte real
$\tau'_{Re,Im}$	Tiempo característico de la respuesta para la parte imaginaria
X_4	Potencia en la parte imaginaria de la respuesta de la celda
\mathcal{G}	Tasa de generación óptica
t_{off}	Tiempo de apagado de la excitación óptica
$t' = t - t_{off}$	Cambio de variable
Δp	Exceso de huecos
τ_{ef}^{VS}	Tiempo característico efectivo de IMVS
τ_{ef}^{PS}	Tiempo característico efectivo de IMPS

$D_{ef}^{VS/PS}$ Constante de difusión efectiva obtenida por IMVS, IMPS

η_{con} Eficiencia de conversión de energía

2 Introducción.

Behold the blessed vision of the sun, no longer pouring forth his energies unrequited into space, but, by means of photo-electric cells and thermopiles, these powers gathered into electric store-houses to the total extinction of steam engines and the utter repression of smoke.

Mr. Punch, The Telegraphic Journal and Electrical Review, 1891

2.1 Celdas Solares Fotovoltaicas.

El efecto fotoeléctrico fue descubierto en 1839 por Henri Becquerel, pero no fue hasta 1954 cuando se desarrolló en Bell Labs la primera celda solar de Silicio (Si) [1–4]. En sus comienzos, las celdas solares fueron usadas principalmente en la industria aeroespacial, en 1958 se pusieron en órbita 108 celdas solares en el satélite Vanguard [4]. Su utilización en el espacio permitió el desarrollo de la tecnología, pero su aplicación en dispositivos terrestres no comenzó hasta que la crisis del petróleo de 1973/74 forzó la búsqueda de alternativas a los combustibles fósiles como fuentes de energía [3,4].

Algunas de las principales ventajas de las celdas solares fotovoltaicas frente a otros dispositivos generadores de energía son [1–4]:

1. Que convierte directamente la radiación solar en electricidad.
2. En general no requiere de partes mecánicas.
3. No funcionan a altas temperaturas ni generan polución de ningún tipo al operar.
4. Los módulos suelen tener vidas útiles que se extienden por años.
5. El rango de aplicación de esta técnica es muy amplio (pueden fabricarse generadores de pocos microwatts hasta varios megawatts).

En un principio el material usado para la fabricación de celdas solares fue el Si monocristalino, que se podía obtener de muy alta pureza gracias a las técnicas desarrolladas en la industria electrónica. El Silicio es un semiconductor indirecto, con una baja absorción óptica en el rango de longitudes de onda del espectro de radiación solar. Por lo tanto, para asegurar una buena absorción de luz, es necesario utilizar una capa muy gruesa de Si [4]. Buscando abaratar costos, se comenzó a trabajar en celdas de Si policristalino y amorfo que gracias a su mayor absorción óptica permiten la fabricación de celdas con una capa activa más delgada [4]. Este nuevo tipo de celdas, se denominan celdas de película delgada y/o celdas de segunda generación [5,6]. Adicionalmente al Si, otros materiales han

empezado a surgir como alternativas viables. Entre otros materiales se destacan el $CdTe$ (como material absorbedor tipo p) junto con una capa de CdS (tipo n) para construir la juntura [6]. El $CdTe$, tiene una energía de bandgap de ca. 1.5 eV , que es muy próximo al valor óptimo obtenido en el límite de “Schokley-Queisser” para la eficiencia de celdas solares [7]. Otra alternativa lo constituyen las celdas de calcopiritas que intentan sustituir al $CdTe$ [8,9]. Las calcopiritas son materiales (cuya estructura es $Cu(In,Ga)Se_2$ o incluso S por Se) tipo p donde el ancho de la banda prohibida depende de la composición del material. En esta misma dirección también han empezado a surgir celdas basadas en kesteritas (materiales de composición Cu_2ZnSnS_2 o $Cu_2ZnSnSe_2$, o de forma más breve $CZTS$ y $CZTSe$ respectivamente) [10]. En Paralelo a estos desarrollos basados solamente en materiales inorgánicos, también se está investigando intensamente las celdas solares que utilizan compuestos orgánicos. El esquema más común es el de una celda de conductores transparentes que se sensibilizan con colorantes (para poder absorber la radiación solar). Este tipo de celdas se conocen popularmente como Celdas Solares Sensibilizadas con Colorantes o por sus siglas en ingles $DSSC$ (Dye Sensitized Solar Cells) [11–13]. Finalmente, otro enfoque para mejorar la eficiencia de los dispositivos consiste en buscar superar las eficiencias máximas teóricas esperadas para las celdas de juntura simple. Las celdas contenidas en este enfoque se denominan celdas de tercera generación [5,14]. Estos dispositivos buscan utilizar materiales de bajo costo que permitan obtener eficiencias altas mediante un diseño más inteligente de la celda. En esta categoría se encuentran las celdas tándem, que cuentan con más de una juntura en su interior. Cada juntura está diseñada para absorber eficientemente una parte diferente del espectro de radiación solar obteniéndose así un mejor aprovechamiento de la radiación y una mejor eficiencia [5,14]. Otros enfoques en este grupo son los que pretenden minimizar la pérdida de fotones a través de la manipulación del camino óptico que la luz realiza en el interior de la celda. Estos enfoques se conocen como light management y light trapping [15–17]. La opción más interesante consiste en modificar la morfología de los materiales de forma de que se mejoren las propiedades de reflectividad y scattering de la luz tanto en las superficies como en el interior del material [18–22]. De esta forma, se puede lograr que el material “atrape” a los fotones en su interior el tiempo suficiente para lograr la absorción óptica de la mayoría de ellos (esto se conoce como Light harvesting). Para lograr las estructuras que admitan esta manipulación de la luz es necesario recurrir a celdas con estructuras nanométricas que permitan obtener las propiedades ópticas deseadas.

La generación de energía mediante el uso de fuentes de energía renovables ha presentado un crecimiento destacado durante las últimas décadas. Dicho crecimiento implicó que en el 2010, las fuentes de energía renovable generarán un 16.7 % del consumo final de energía a nivel mundial [23]. En la actualidad la capacidad de generación de energía mediante celdas fotovoltaicas a nivel mundial es de aproximadamente 227 GW y presenta un crecimiento sostenido desde el año 2005 [23]. Sin embargo, la consolidación de esta tecnología todavía presenta dificultades tecnológicas ocasionadas en el costo de los materiales necesarios y la baja eficiencia de las celdas solares. Además, se busca la sustitución del Silicio por materiales de menor costo y el uso de técnicas de fabricación simples (fácilmente llevables a escala industrial) para abaratar costos y a su vez, reducir el impacto ambiental del proceso de fabricación [23,24]. El aumento de la eficiencia de las celdas solares permitiría satisfacer la demanda de energía con una menor superficie de paneles, llevando así a una disminución del costo asociado.

Con el fin de lograr la consolidación de la tecnología fotovoltaica, la investigación de nuevas configuraciones y composiciones para celdas es cada vez más importante. Entre otras líneas a investigar, la utilización de materiales alternativos al *Si* y morfologías que permitan mejorar la absorción de la luz en la celda es sumamente interesante.

No sólo es importante que la celda absorba eficientemente la radiación solar, también es importante que los portadores de carga generados sean eficientemente extraídos del interior de la celda. Por lo tanto, las modificaciones realizadas no deben alterar el comportamiento de los portadores de carga en la celda. En este sentido, estudiar el comportamiento de los tiempos de recombinación y transporte (o extracción de portadores) es importante. La utilización de técnicas que permiten conocer los tiempos característicos y estimar la eficiencia de colección de carga de la celda es muy interesante. Dichas técnicas son conocidas como *IMVS* (Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy) e *IMPS* (Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy) según se mida el fotovoltaje o la fotocorriente respectivamente [25,26].

2.1.1 Materiales Nanoestructurados o Nanomateriales

Los materiales nanoestructurados están siendo fuertemente estudiados debido a sus interesantes y novedosas propiedades físicas. Se definen como materiales en los que su estructura presenta cambios en dimensiones menores o iguales a los *100 nm*. Esta definición, permite que un gran número de estructuras se puedan clasificar como nanoestructuras. Los nanohilos (*NHs*) son estructuras donde una de las dimensiones es nanoestructurada, mientras que para las nanopartículas todas las dimensiones son nanoestructuradas. La particularidad de estos materiales es que dado su pequeño tamaño exhiben propiedades físicas novedosas [27,28]. Además, dada la diferencia en la morfología respecto a la estructura de películas tendremos un beneficio adicional, que es el incremento de la relación superficie volumen. La alta relación superficie volumen, lleva a un aumento de la interacción del material con el medio circundante. Por estas razones, los *NHs* semiconductores tienen un gran número de potenciales aplicaciones en diversas áreas tecnológicas como sensores ópticos, celdas solares y otros dispositivos optoelectrónicas [4,29–31]. Además, la morfología de *NHs* ofrece varias ventajas sobre la tradicional arquitectura de celdas solares planas [30,32–34]. Para celdas solares, los óxidos semiconductores de gran energía de bandgap son muy buenos candidatos p.e. el *TiO₂* y *ZnO* [32,35]. El *ZnO* es un gran candidato para este tipo de aplicaciones debido a sus propiedades de conducción, estabilidad y no toxicidad entre otras. Dado que el *ZnO* es un óxido semiconductor transparente por su gran energía de bandgap, para el mejor aprovechamiento del espectro solar y mejorar la eficiencia, es necesario aumentar su absorción óptica en las longitudes de onda del espectro solar. Por esto, es necesario sensibilizar dichos *NHs* con otros semiconductores de menor energía de bandgap [36,37]. Con este objetivo es que actualmente está adquiriendo importancia el estudio de distintas estructuras compuestas. En general, estas estructuras emulan a las *DSSC* donde los *NHs* son sensibilizados con distintos semiconductores en lugar de colorantes orgánicos. Entre otros materiales, los más utilizados como material sensibilizante son el *CdS* [37–39], *Cu₂O* [36], *CdTe* [38,40], *CuInSe₂* [41] y *CuInS₂* [42,43].

Los *NHs*, también podrían optimizar el desempeño de las celdas solares gracias a que presentan efectos de emparejamiento de índices de refracción. Este efecto disminuye la reflexión de la luz [21,44,45], que en conjunto con los esquemas de light harvesting los vuelven candidatos muy prometedores para celdas solares. En cuanto a la dinámica de los portadores de carga en el interior del material, los *NHs* permiten separar los dos procesos vinculados a los portadores de carga en una celda solar. La absorción óptica se puede dar a lo largo del nanohilo mientras que la separación de los portadores de carga se daría a través de la dirección radial, permitiendo la utilización de *NHs* muy largos sin detrimento de la eficiencia de colección de carga [19,34].

2.2 Objetivos del trabajo de Tesis.

El trabajo de tesis buscó estudiar dos aspectos vinculados al desempeño de las nanoestructuras para su utilización en celdas solares fotovoltaicas. El primero, fue estudiar la capacidad de dispersión de la luz en nanoestructuras semiconductoras (principalmente *NHs* de *ZnO*). Como ya se discutió previamente, la dispersión de la luz puede dar lugar al desarrollo de celdas solares fotovoltaicas delgadas con menor material activo sin pérdida de eficiencia. Para ello, fue necesario realizar el montaje de un sistema de medidas basado en el uso de esferas integradoras. El objetivo de esta actividad fue comprender el comportamiento de la luz al atravesar los distintos tipos de morfologías de *NHs*. Se buscó específicamente comprender cuál es la relación entre la morfología y la dispersión de la luz. Se estudió la incidencia del proceso de crecimiento de las muestras sobre las propiedades ópticas de los *NHs*. Además, se buscó modelar el efecto de la morfología sobre las propiedades ópticas, para optimizar la absorción en el rango de longitudes de onda correspondiente al espectro solar.

La otra actividad en la que se hizo hincapié fue el estudio de la dinámica de los portadores de carga en celdas solares que incluyan nanoestructuras o celdas compuestas con materiales alternativos. Actualmente, hay mucho interés en lograr materiales que tengan recorridos libres medios y tiempos de vida largos para los portadores de carga. Estos materiales permitirían una mejor recolección de los portadores de carga, permitiendo mejorar la generación de energía. Específicamente se comenzó a estudiar estas propiedades de forma local, en base a la conformación e implementación de un sistema de medida específico. El objetivo que se buscó fue el de caracterizar el desempeño de celdas fotovoltaicas en condiciones de laboratorio. En particular, se puso en funcionamiento un montaje experimental para la medición de *IMVS* e *IMPS*. Esta constituye una primera etapa en el desarrollo de técnicas que permitan estudiar la eficiencia de generación de electrones por los fotones del espectro solar. Estas técnicas (*IMVS* e *IMPS*) se basan en el estudio de la respuesta temporal ante una perturbación sinusoidal en la intensidad de la luz incidente [46–50]. Por ello, permiten obtener información de la dinámica de los portadores de carga. También, permite conocer tiempos de vida medio así como tasas de recombinación de los portadores de carga y tasas de transporte.

Para todas las medidas, se buscó correlacionar los resultados de las caracterizaciones con la morfología. A partir de esta correlación se podrá retroalimentar el proceso de síntesis de las

muestras. Además, como usualmente las técnicas utilizadas son de bajo costo y fácilmente escalables (p.e. electrodeposición) lograr desarrollar muestras de buena calidad con buenas propiedades es muy importante, sobre todo pensando en su posible aplicación futura en la industria.

2.3 Estructura de la Tesis.

Teniendo en cuenta los dos objetivos planteados al comienzo del trabajo de tesis, este documento se organiza reflejando las dos actividades que se practicaron a lo largo de las diferentes etapas del proyecto de trabajo.

En el capítulo 2, se presentan las técnicas experimentales desarrolladas a lo largo de este trabajo de tesis. Estos montajes experimentales se desarrollaron especialmente para las caracterizaciones realizadas. Y actualmente están disponibles para su uso por otros integrantes del grupo de investigación.

En el capítulo 3, se encuentra una descripción del fenómeno de dispersión de la luz, necesario para su posterior uso en la interpretación de las medidas de Reflectancia y Transmitancia total y difusa. El capítulo incluye un breve repaso por las teorías de dispersión de la luz por partículas, especialmente para partículas cilíndricas. Se explica cómo se generalizó ese resultado para la interpretación de las medidas en arreglos de *NHs*. El capítulo termina con un modelo que permite obtener las formas de los espectros de Reflectancia y Transmitancia para arreglos de *NHs*.

En el capítulo 4, se describen los principales resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones explicadas en el capítulo 2, para las propiedades de dispersión de la luz en los arreglos de *NHs*. Este capítulo se divide en varias secciones donde se estudian *NHs* y nanoestructuras de *ZnO* crecidas mediante distintas técnicas. Además, se estudian diferentes nanoestructuras de *CuSCN* un material transparente con mucho interés para utilizarlo como electrodo para el transporte de huecos en celdas solares.

A partir del capítulo 4, se produce un cambio en el contenido de la tesis ya que se comienza con el estudio de las propiedades de transporte de portadores de carga en el interior de diferentes celdas solares.

En el capítulo 5, se describen los principales procesos de transporte y recombinación de los portadores de carga en nanoestructuras. Además, se explica un modelo realizado a partir de la ecuación de transporte para materiales semiconductores que permite explicar la forma de los espectros obtenidos.

En el capítulo 6, se presentan los resultados experimentales obtenidos a partir de las caracterizaciones por *IMVS* e *IMPS* y los diversos ajustes realizados a partir del modelo. En este caso, se estudian tres tipos de celdas solares fotovoltaicas. Se presentan resultados de celdas basadas en la junta *TiO₂/CuInS₂* y celdas cuya junta es *ZnO/CuInS₂*. En el anexo, se presenta el resultado de las

caracterizaciones sobre una celda basada en $TiO_2/CZTS$. Además, en el anexo se presenta el conjunto de resultados de los ajustes realizados que no se incluyeron en el texto principal.

Para finalizar, en el capítulo 7 se describen las principales conclusiones obtenidas a partir del trabajo realizado, las perspectivas y futuras caracterizaciones a las que este trabajo dio comienzo. El final del capítulo contiene una lista de las diferentes publicaciones en las que el trabajo de tesis contribuyó, tanto publicaciones en revistas arbitradas como presentaciones en diferentes eventos.

3 Montaje Experimental.

En este capítulo se presentan los montajes experimentales utilizados para la caracterización de las propiedades de dispersión de la luz en nanoestructuras y el transporte de carga en celdas solares de estado sólido.

En la sección 3.1 se presenta el montaje desarrollado para la medida de los espectros de Transmitancia Total, Transmitancia Difusa, el cálculo del Haze y la Reflectancia. Este montaje se pudo desarrollar gracias al apoyo económico de un Proyecto de Iniciación a la Investigación de CSIC que financió la compra de una esfera integradora que complementará a la ya disponible en el laboratorio. Este es un equipamiento indispensable para la medición de las cantidades antes mencionadas.

En la sección 3.2 se presenta el montaje experimental para la caracterización de la dinámica de los portadores de carga en celdas solares de estado sólido.

Cabe acotar también que a lo largo de este documento se presentarán diferentes imágenes de microscopía electrónica de barrido, de transmisión y de emisión de campo para las diferentes muestras estudiadas. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico JEOL JSM-5900LV, las imágenes de alta resolución de microscopía electrónica de transmisión (HR-TEM) con un microscopio FEI Talos F200X. Las imágenes de microscopía de emisión de campo (FE-SEM) se obtuvieron con un microscopio Helios Nanolab 650 de doble haz. La caracterización cristalográfica se realizó con un difractómetro de rayos X Philips PW3710, que usa la radiación $\text{CuK}\alpha$ en la configuración de Bragg-Brentano. Finalmente las caracterizaciones de perfilometría se realizaron en un perfilómetro KLA Tencor D-100. Estas medidas fueron realizadas por los diferentes colaboradores con los que cuenta el Grupo de Física del Estado Sólido y se presentan en este trabajo como un complemento para la discusión de las propiedades estudiadas.

3.1 Dispersión de luz en nanoestructuras.

En la sección 3.1.1 se describe el funcionamiento de una esfera integradora y las características de la esfera utilizada en este trabajo. En la sección 2.3 se detallará el procedimiento experimental de medida para la determinación de los espectros de Transmitancia Difusa (DT), Transmitancia Total (TT) y Haze de transmitancia (H_T). En la sección 3.1.3 se presenta el procedimiento experimental para la medición de los espectros de Reflectancia Difusa (DRi) y Reflectancia Total (R_T).

Para la medición de ambas cantidades (Transmitancias y Reflectancias) se utilizó una esfera integradora (Gigahertz-Optik *UPB-150-ART*) de 150 mm de diámetro. Consta de 5 puertos distribuidos en un mismo plano de la esfera. La distribución de los puertos permite realizar distintas configuraciones para el haz de luz incidente y la posición de la muestra o referencia. Todos los montajes experimentales utilizaron una lámpara halógena (*Ocean Optics HL-2000*) como fuente de excitación óptica. El haz de luz, se acopló dentro de la esfera mediante un colimador conectado a la lámpara mediante una fibra óptica de $1000\ \mu\text{m}$ de abertura. La señal integrada por la esfera fue recogida mediante otra fibra óptica de $100\ \mu\text{m}$ de abertura (colocada en el puerto de detección, ubicado en el polo norte de la esfera) y se analizó con un espectrómetro (*Ocean Optics S2000*). Para algunas de las medidas, se utilizó un accesorio de la esfera que permite eliminar ciertas componentes de la luz (denominado trampa de luz). La trampa de luz es un dispositivo que mediante la combinación de una geometría interna específica y un recubrimiento opaco evita la reflexión de la luz que ingresa en su interior. Finalmente, también se presentan medidas de reflectancia difusa obtenidas con otra esfera integradora (*Ocean Optics ISP-REF*), esta esfera se usó principalmente al principio cuando la esfera principal no estaba disponible o cuando las muestras presentaban una reflectancia muy baja (ver más abajo). Estas medidas se enfocaron en la región del espectro visible, sin embargo en algunos casos se optó por realizar caracterizaciones complementarias en la región del ultravioleta-visible siguiendo las mismas técnicas que se detallan en las siguientes secciones.

3.1.1 Esferas Integradoras.

En esta sección se explicará brevemente el funcionamiento de una esfera integradora y la forma (y disposición) de la principal esfera utilizada en este trabajo. Una esfera integradora es un dispositivo diseñado para producir un gran número de reflexiones de la luz en su interior. De esta forma, si el interior de la esfera cumple ciertas propiedades, es posible obtener una distribución homogénea de la luz en el interior de la misma. Para poder obtener este comportamiento, es importante que en el interior de la esfera ocurran múltiples reflexiones del tipo lambertiano. Una superficie es lambertiana si emite o refleja la radiación en todas las direcciones posibles dentro de un hemisferio [51] (ver Figura 3-1). Para lograr una superficie lambertiana, los distintos fabricantes utilizan pinturas basadas en sulfato de Bario. Este material presenta una alta reflectancia en una amplia región del espectro (ver Figura 3-1), lo que asegura no sólo el comportamiento lambertiano sino que también un amplio rango de longitudes de onda de trabajo.

Las reflexiones múltiples sin una dirección privilegiada provocan que la irradiancia en el interior de la esfera sea proporcional a la potencia de iluminación entrante e inversamente proporcional a la superficie interior de la esfera [51]. Esta propiedad se verifica con independencia de la orientación y de la distribución geométrica del haz incidente dentro de la esfera. La constante de proporcionalidad se conoce como multiplicador de la esfera y para una esfera ideal depende únicamente de la reflectancia de la cobertura interior de la esfera [51]. Por esto, es importante que el recubrimiento tenga una reflectancia uniforme en las longitudes de onda de trabajo para que el desempeño de la esfera no dependa de la longitud de onda.

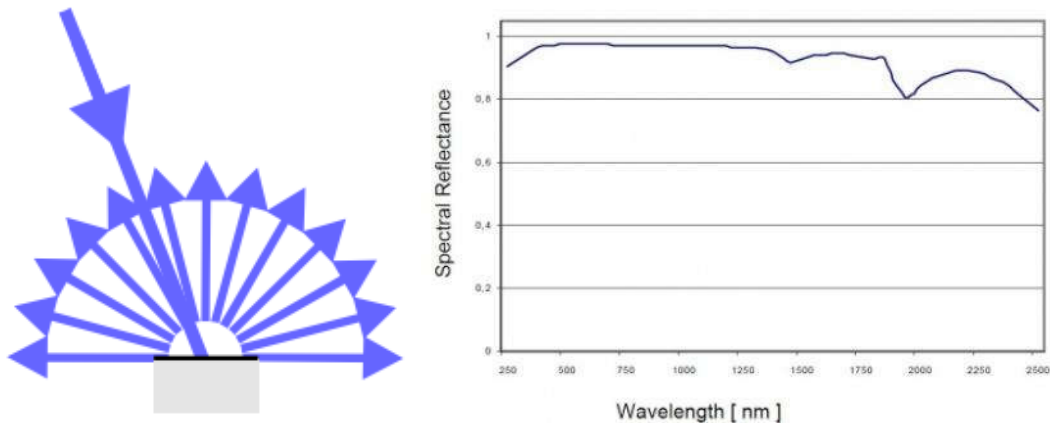


Figura 3-1 Izquierda esquema de la radiación reflejada por una superficie Lambertiana. Derecha espectro de reflectancia del sulfato de Bario utilizado como recubrimiento interior de la esfera. Imágenes extraídas de [51].

En la Figura 3-2 pueden observarse imágenes de la esfera integradora utilizada en este trabajo. A la izquierda, puede verse la disposición exterior junto con algunos accesorios como el porta muestras, reductores de aberturas que permiten la medición de distintas muestras de interés y la trampa de luz. El puerto ubicado en la parte superior de la esfera será el puerto utilizado para la detección de las diferentes señales. Dada su ubicación superior respecto al plano ecuatorial (el que posee todas las demás aberturas) se denominará puerto en el polo norte de la esfera. A la derecha, se presenta un corte de la esfera que permite observar el plano ecuatorial donde están dispuestos los distintos puertos y su ubicación geométrica. Estos puertos pueden usarse indistintamente según la medida que se pretenda realizar organizando las disposiciones de la entrada de luz, la muestra y la trampa de luz.

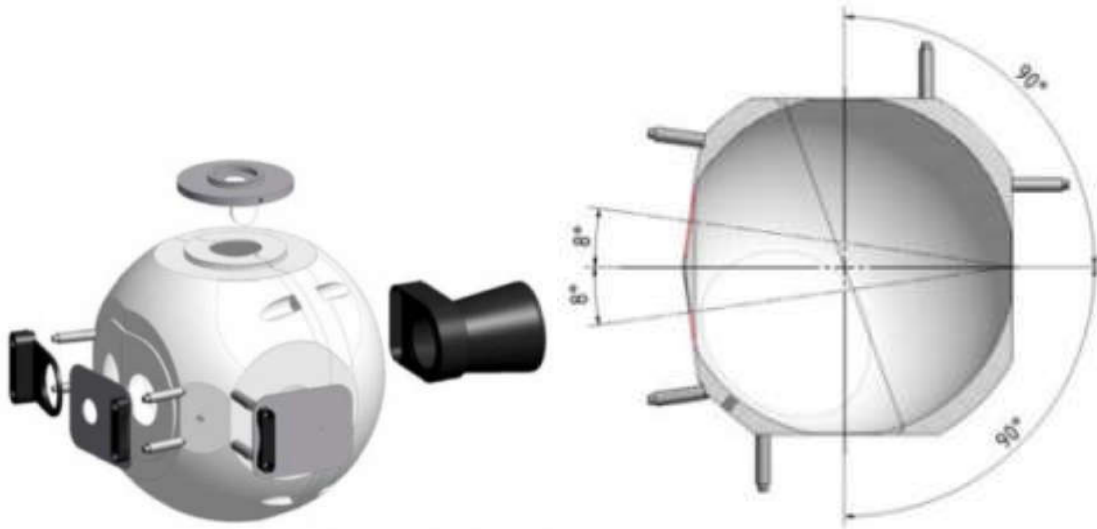


Figura 3-2 Izquierda imagen de la esfera integradora utilizada, derecha esquema de la ubicación de los distintos puertos de la esfera ubicados sobre el plano ecuatorial. Imágenes extraídas de [51].

En las siguientes secciones se utilizará el esquema ecuatorial de la ubicación de la esfera para explicar las distintas medidas realizadas para la obtención de los espectros de Reflectancia y Transmitancia de las diferentes muestras. Se comenzará explicando la configuración utilizada para la medición de la Transmitancia, que incluye la utilización de dos puertos simultáneamente. Posteriormente se explicará la configuración utilizada para la medición de la Reflectancia cuyo procedimiento es un poco más elaborado.

3.1.2 Medidas de Transmitancia Total y Difusa.

El montaje experimental para la determinación de la Transmitancia requiere de la medición de 4 espectros distintos ($I_i(\lambda) \quad i = 1 - 4$) que se obtienen utilizando los distintos puertos de la esfera. En la Figura 3-3 (a) puede verse el montaje utilizado para la medición del espectro $I_2(\lambda)$, para ello se hace incidir el haz de luz sobre la muestra y en el puerto diametralmente opuesto al de la muestra se coloca una trampa de luz; en esta configuración la luz transmitida de forma directa (en la misma dirección del haz incidente) es atrapada y por lo tanto la esfera da una señal proporcional a la luz transmitida de forma difusa por la muestra [52,53]. En la configuración de la subfigura (b) la totalidad de la luz transmitida por la muestra es recogida por la esfera obteniéndose así el espectro $I_3(\lambda)$. En (c) se mide la totalidad de la luz incidente sobre la muestra $I_1(\lambda)$ y finalmente en (d) se muestra la configuración para la medición de la luz que se dispersa al atravesar la esfera integradora $I_4(\lambda)$ [52,53].

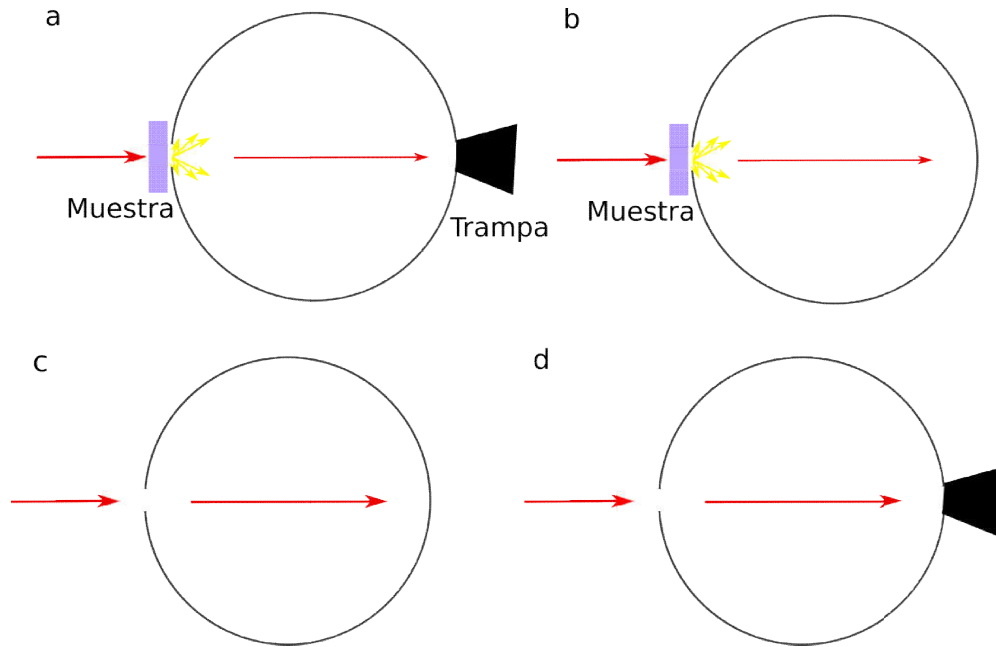


Figura 3-3 Esquema del montaje experimental y las distintas mediciones para la determinación de la transmitancia total y difusa. (a) Configuración para la medida de la señal $I_2(\lambda)$, (b) configuración para la medida de $I_3(\lambda)$, (c) configuración para la medida de $I_1(\lambda)$ y la configuración para la medida de $I_4(\lambda)$

Una vez realizadas las distintas medidas se pueden calcular las transmitancias operando sobre los distintos espectros obtenidos [52–55].

$$TT(\lambda) = \frac{I_3(\lambda)}{I_1(\lambda)} \quad (2.1)$$

$$DT(\lambda) = \frac{(I_2(\lambda) - TT(\lambda)I_4(\lambda))}{I_1(\lambda)} \quad (2.2)$$

Mediante las dos ecuaciones anteriores se pueden calcular los espectros de Transmitancia Total (TT) y Difusa (DT), cabe destacar que las distintas medidas se realizaron iluminando la muestra por el lado de la nanoestructura [53–55]. Finalmente, a partir de dichos espectros es posible calcular el espectro de Haze de Transmitancia $H_T(\lambda)$ como

$$H_T(\lambda) = \frac{DT(\lambda)}{TT(\lambda)} \quad (2.3)$$

3.1.3 Medidas de Reflectancia Total y Difusa.

El montaje experimental para la determinación de las Reflectancias requiere de la medición de 6 espectros distintos ($I_i^R(\lambda)$ $i = 1 - 6$) que se obtienen utilizando los distintos puertos de la esfera. En la Figura 3-4 (a) puede verse el montaje utilizado para la medición del espectro $I_1^R(\lambda)$, para ello se hace incidir el haz de luz sobre la muestra, mientras que la trampa de luz se coloca de tal forma de que la luz reflejada de forma especular sea atrapada. En esta configuración, la esfera da una señal proporcional a la luz reflejada de forma difusa por la muestra (ver sección 3.1.1). En la configuración de la subfigura (b) la totalidad de la luz reflejada por la muestra es recogida por la esfera obteniéndose así el espectro $I_2^R(\lambda)$. En (c) se muestra la configuración para la medición de la luz reflejada en forma difusa por una referencia lambertiana. En (d) se mide la totalidad de la luz reflejada por la referencia $I_4^R(\lambda)$. Finalmente en (e) y (f) las configuraciones para la medición de $I_5^R(\lambda)$ y $I_6^R(\lambda)$ que corresponden a las medidas de luz reflejada por la esfera tanto de forma difusa como total.

Durante las caracterizaciones preliminares se utilizó una esfera integradora (*Ocean Optics ISP-REF*) que permite seguir el mismo procedimiento experimental desde (a) hasta (f) de la Figura 3-4. La principal característica de esta esfera es que posee una fuente de luz propia (mediante una lámpara incorporada) y el diámetro es de 30 mm . Sin embargo, no permite la medición de transmitancia total y difusa. Adicionalmente, dado que el tamaño de las muestras fue muy pequeño, fue necesario confeccionar máscaras que permitan utilizar la esfera de 150 mm . Estas máscaras fueron pintadas con una pintura basada en Sulfato de Bario y permitieron la reducción de los puertos de la esfera desde 15 mm a 8 mm de diámetro.

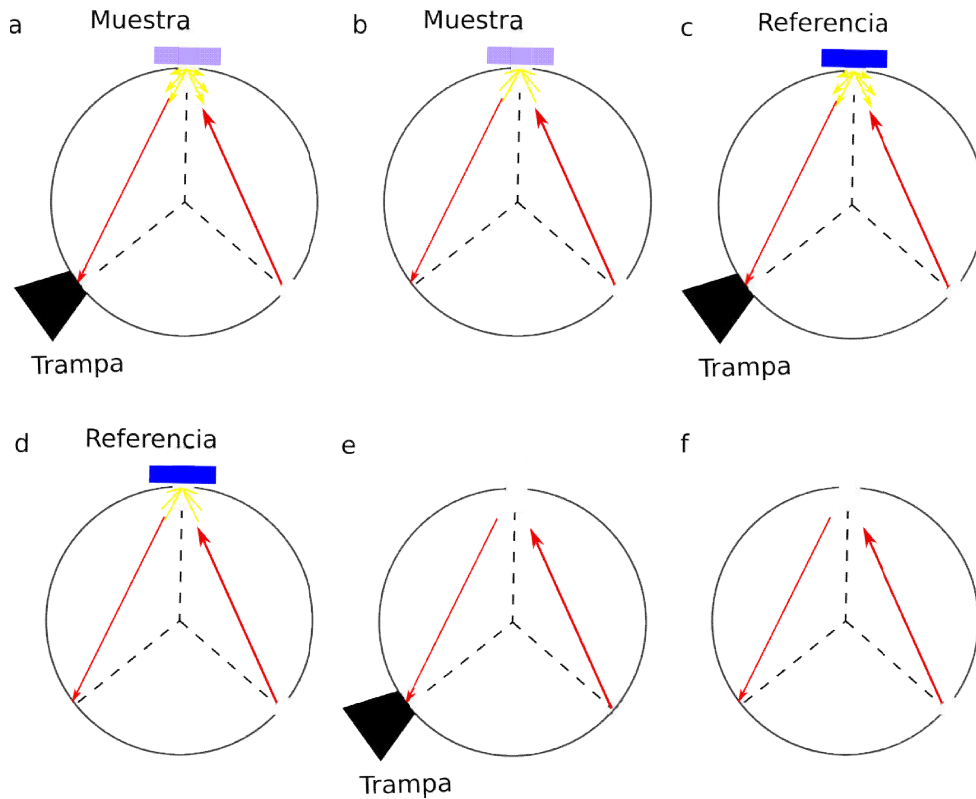


Figura 3-4 Esquema del montaje experimental y las distintas mediciones para la determinación de la Reflectancia total y difusa. (a) Configuración para la medida de la señal $I_1^R(\lambda)$, (b) configuración para la medida de $I_2^R(\lambda)$, (c) configuración para la medida de $I_3^R(\lambda)$ y la configuración para la medida de $I_4^R(\lambda)$ finalmente (e) y (f) muestran las configuraciones para la medición de $I_5^R(\lambda)$ e $I_6^R(\lambda)$ respectivamente.

Una vez obtenidos los diferentes señales, los espectros de Reflectancia Total (R_T) y Reflectancia Difusa (DRi) pueden calcularse como

$$R_T(\lambda) = \frac{(I_2^R(\lambda) - I_6^R(\lambda))}{(I_4^R(\lambda) - I_6^R(\lambda))} \quad (2.4)$$

$$DRi(\lambda) = \frac{(I_1^R(\lambda) - I_5^R(\lambda))}{(I_3^R(\lambda) - I_5^R(\lambda))} \quad (2.5)$$

Como ya se mencionó anteriormente la señal de la esfera disminuye con la superficie de la misma. Por esta razón, la esfera de 30 mm de diámetro permite la obtención de señales con mayor relación señal ruido. Esto es particularmente importante para las muestras cuya reflectancia sea baja. Por

esta razón, en aquellas muestras que presentaban una reflectancia baja se optó por la utilización de la esfera de 30 mm (*ISP-REF*). Este cambio de esferas fue necesario sobre todo por la utilización de las máscaras, que eran iluminadas durante todo el proceso de medición haciendo que las señales $I_5^R(\lambda)$ e $I_6^R(\lambda)$ fueran altas en comparación con $I_1^R(\lambda)$ y $I_2^R(\lambda)$ lo que provocaba una disminución de la relación señal ruido. En la Figura 3-5 se presentan los espectros de Reflectancia Difusa para diferentes muestras de *NHs* de *ZnO* tanto medidos con la esfera *ISP-REF* (curva continua) y la esfera *UPB150* (curva discontinua). Puede observarse como a medida que los espectros de *DRI* crecen la diferencia entre ambas medidas disminuye. Sin embargo, aún cuando los espectros se igualan la medida con *UPB150* siempre mantiene una gran cantidad de ruido y oscilaciones.

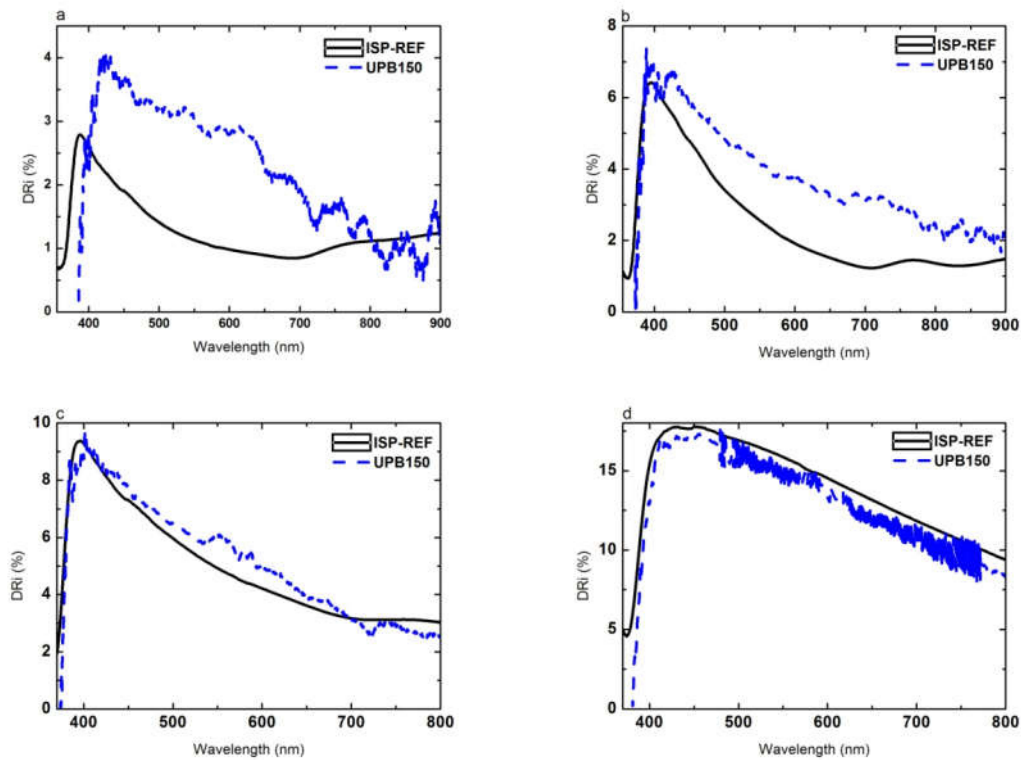


Figura 3-5 Espectros de Reflectancia Difusa medidos con ambas esferas integradoras.

El mismo comportamiento también puede observarse en los espectros de Reflectancia Total (ver Figura 3-6). En este caso, el espectro incluye la contribución de la luz reflejada de forma especular por la muestra.

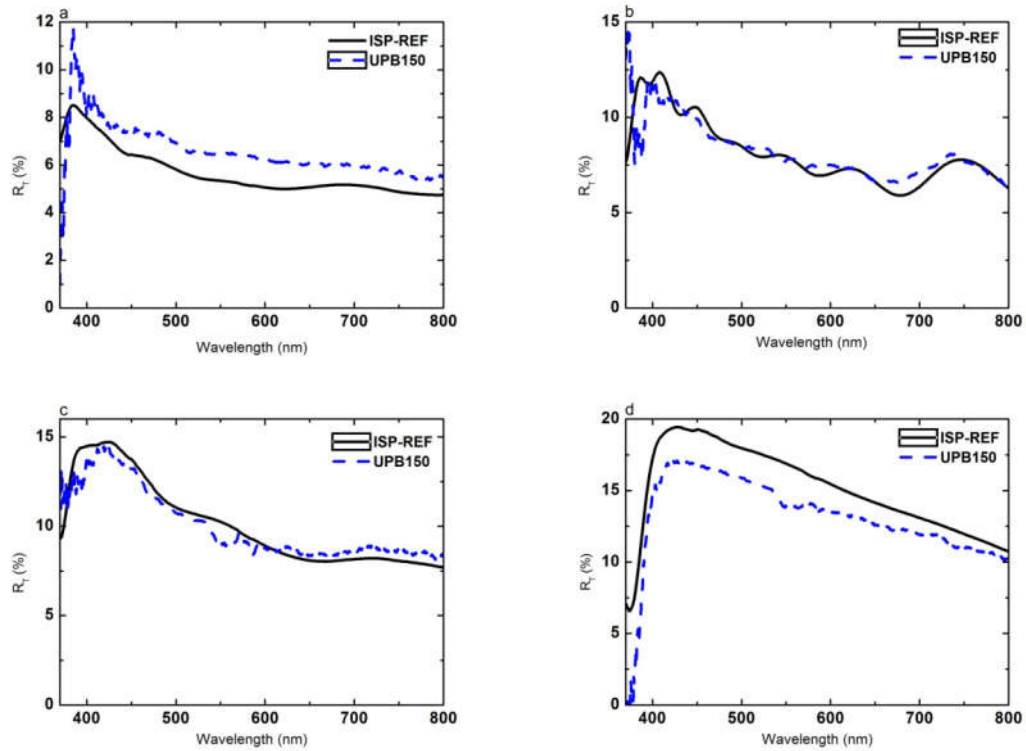


Figura 3-6 Espectros de Reflectancia Total medidos con ambas esferas integradoras.

Otro comportamiento interesante es el que se presenta en la Figura 3-7, se destaca la reducción entre la diferencia de los espectros de Reflectancia total y Reflectancia difusa. También, se puede observar que no hay un cambio significativo entre ambos espectros. Estos efectos indican que la componente especular de la Reflectancia disminuye a medida que aumenta la cantidad de luz reflejada o no modifica substancialmente la forma de los espectros. Aunque este no es un resultado que pueda generalizarse al resto de las muestras. En conjunto con el contenido del capítulo siguiente este comportamiento nos permitirá concentrarnos en los espectros de Reflectancia difusa.

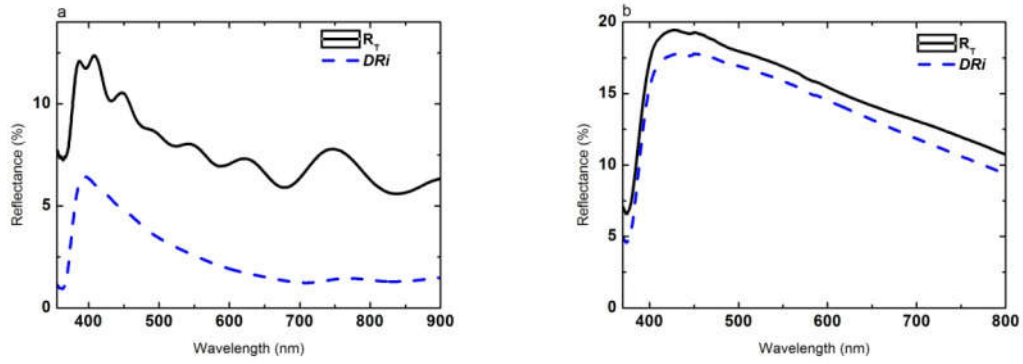


Figura 3-7 Espectros de Reflectancia Total (curva continua) y Reflectancia Difusa (curva discontinua). (a) espectros para una muestra de *NHs* con baja reflectancia y (b) para un arreglo de *NHs* de mayor reflectancia.

3.2 Caracterización de la Dinámica de los Portadores de Carga en Celdas Fotovoltaicas.

En esta sección se describe el montaje experimental utilizado para el estudio de la dinámica de los portadores de carga en celdas solares. En la sección 3.2.1 se explica el montaje utilizado para la medición de las respuestas de *IMVS* e *IMPS* de las celdas. Dado que el montaje requiere de la utilización de equipamiento específico como lo son el potencióstato/galvanostato y los amplificadores Lock-in para la detección de las señales de interés. En la sección 3.2.2 se explica el funcionamiento del potencióstato/galvanostato, mientras que en la sección 3.2.3 se explica el funcionamiento de los amplificadores Lock-in.

3.2.1 Montaje Experimental Usado

En esta sección se describe el montaje experimental para la medición de los espectros de *IMVS* e *IMPS*. Como fuente de excitación óptica se utilizó un Laser rojo de 635 nm de longitud de onda (Coherent LabLaser *C MVP* $\lambda=635\text{ nm}$ 7 mW) que admite la modulación temporal de la intensidad de luz. Un generador de funciones (Tektronix *AFG 3022B*) fue usado como fuente de modulación para el laser. Una forma sinusoidal fue la escogida para la excitación del laser, los valores de voltaje medio y amplitud pico a pico fueron ajustados para obtener una intensidad óptica sinusoidal cuya amplitud pico a pico fuera aproximadamente igual al 10% del valor medio de intensidad (i.e. $I(\omega, t) = I_0 + I_A \cos(\omega t)$, con $I_A/I_0 \approx 10\%$ donde I_0 e I_A son las componentes de continua y modulada respectivamente). El haz del laser se dividió en distintas direcciones (ver Figura 3-8) de tal forma que la intensidad del laser pudiera ser monitoreada por un medidor de potencia óptica (*ORIEL70260*). Este detector permite la medición en tiempo real de la componente continua de la intensidad del laser. Otra parte del haz se hizo incidir sobre un fotodiodo rápido (*UV Enhanced Silicon Detector*) que se utilizó para la medición de la señal del laser a tiempo real y la última parte del haz se hizo incidir sobre las diferentes celdas de interés. Las señales fueron medidas a través del conversor *A/D* de un potencióstato (*Teq4*) que se ajustaba en las condiciones de circuito abierto y cortocircuito cuando se buscaba medir *IMVS* e *IMPS* respectivamente. Luego de convertidas las amplitudes de las señales fueron detectadas por dos amplificadores Lock-in (*Stanford Research Systems SRS-530*) que midieron la amplitud y la fase relativa de las señales ϕ y θ respectivamente.

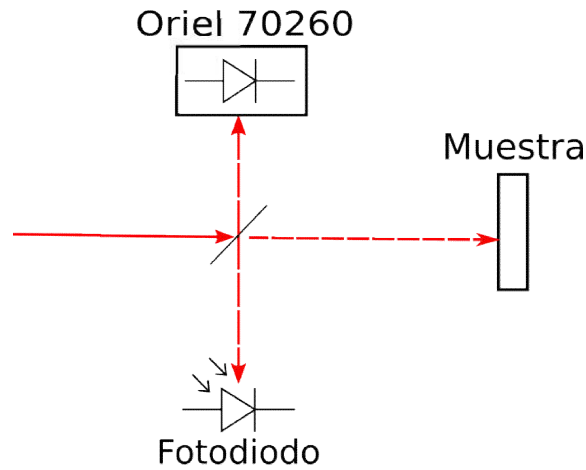


Figura 3-8. Montaje experimental para la medición de los espectros de *IMVS* e *IMPS*

Para la caracterización de las muestras se realizaron distintos barridos de frecuencia desde 1 a 100 kHz variando la componente de continua de la señal mientras se mantenía la relación de 10 % con la componente modulada. La relación entre las amplitudes se verificó en todos los casos midiendo la señal del fotodiodo directamente con un osciloscopio (Tektronix *TDS210*) que previamente se había amplificado mediante un preamplificador de corriente (Standford Research Systems *SRSSR570*). El haz del láser se hizo incidir sobre el sustrato de la muestra.

El modulo de la respuesta del sistema ($H(\omega)$) se calculo a través del cociente entre las señales de la muestra ($\phi_{sample}(\omega)$) y el fotodiodo $\phi_{pd}(\omega)$ como:

$$H_{IMVS/IMPS}(\omega) = \frac{\phi_{sample}(\omega)}{\phi_{pd}(\omega)} \frac{1}{I_0} \quad (2.6)$$

donde la respuesta será de *IMVS* o *IMPS* según se midiera en configuración de circuito abierto o cortocircuito respectivamente, mientras que la fase se calculó a partir de la diferencia entre las fases relativas del fotodiodo y la muestra. Finalmente, la división con I_0 se usó para favorecer la comparación de los distintos espectros medidos a distintos valores de I_0 .

La presentación de los resultados se realizó en un formato similar al de los diagramas de Nyquist y Bode para facilitar la comparación entre las distintas medidas. El análisis de los resultados se focalizó en la determinación del tiempo característico mediante el mínimo de los diagramas de Nyquist [48,56,57] y el ajuste de la parte imaginaria de la respuesta ($H''(\omega)$) con la solución para un modelo basado en la ecuación de continuidad que se discutirán en el capítulo 5.

Finalmente, en la misma conexión utilizada para *IMVS* e *IMPS* se realizaron las medidas de corriente de cortocircuito I_{CC} y voltaje de circuito abierto V_{OC} bajo la misma intensidad de

iluminación de continua I_0 . Estas medidas se realizaron con el fin de estudiar si bajo las intensidades utilizadas las celdas mantienen el comportamiento con la intensidad de iluminación típica del funcionamiento de las celdas solares.

3.2.2 Funcionamiento del Potenciostato/Galvanostato.

Un Potenciostato/Galvanostato es un instrumento electrónico que permite controlar la diferencia de potencial o corriente entre el electrodo de trabajo y el de referencia en una celda electroquímica. Cuando se controla la diferencia de potencial se dice que se está funcionando en el modo potenciostato. Por otro lado, en el modo galvanostato, se controla la corriente aplicada entre el electrodo de trabajo y el de referencia. En la Figura 3-9 se muestra un esquema simplificado de un potenciostato, para controlar la corriente o el voltaje, este equipo se vale de un amplificador (*Amp*) que provee la corriente a través del contraelectrodo (*CE*). El electrodo de referencia (*RE*) mide la diferencia de potencial en el electrodo de trabajo (*WE*) y la retroalimenta hacia el amplificador donde se compara con el voltaje deseado o de control (*E*). La corriente entre el *CE* y el *WE* es monitoreada en (*M*) respecto del *CE* en la Figura 3-9 puede observarse un esquema básico de las conexiones.

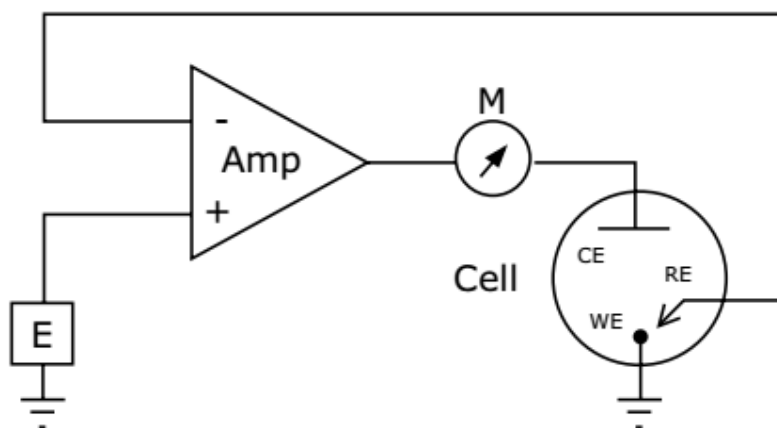


Figura 3-9 Esquema de las conexiones necesarias para el funcionamiento del potenciostato. La salida del amplificador operacional se trasmite a la celda mediante el contraelectrodo. El objeto de estudio se sitúa en el electrodo de trabajo. El electrodo de referencia compara su medida con el voltaje de control (*E*). Figura extraída de [58].

En este caso el esquema usado es similar al de una celda electroquímica de 3 electrodos, en esta configuración el potencial del electrodo de trabajo se monitorea a través del electrodo de referencia. Sin embargo, la corriente circula a través de los electrodos de trabajo y contraelectrodo [59].

Para la caracterización de celdas solares, se puede utilizar una celda electroquímica, donde el electrodo de trabajo sería la celda y el contraelectrodo un electrodo de platino mientras que el electrodo de referencia es un electrodo de Calomelanos Saturados. Esta configuración es particularmente útil si la celda no cuenta con electrodos propios que permitan la conexión eléctrica de la celda. En este caso, la solución electrolítica serviría como soporte para el transporte de carga entre los dos electrodos. Si la muestra tiene depositados los contactos eléctricos no es necesario recurrir a la celda electroquímica. En este caso, la celda puede conectarse directamente al potencióstato. Para la conexión directa se optó por cortocircuitar el electrodo de referencia con el contraelectrodo. De esta forma, el potencióstato puede mantener fija la diferencia de potencial o la corriente aplicada entre los terminales de la celda según se necesite para medir *IMVS* o *IMPS*.

3.2.3 Funcionamiento de los amplificadores Lock-in.

Los amplificadores Lock-in son dispositivos electrónicos capaces de realizar una detección sensible a la fase. Es un dispositivo capaz de extraer una señal de cierta frecuencia rechazando todas las contribuciones del ruido cuya frecuencia sea diferente a la de interés sin alterar la señal a medir [60,61]. Para su funcionamiento, requieren de una referencia de frecuencia que coincida con la frecuencia de la señal de interés (ver más adelante). La detección sensible a la fase permite detectar señales de interés aún cuando la cantidad de ruido es muy alta. En el caso de tener señales relativamente buenas (i.e. con poco ruido) el amplificador es capaz de obtener señales de buena resolución en variaciones de señal de varios órdenes de magnitud o en el rango muy grande de variación de la frecuencia de la señal [60,61]. En nuestro caso la señal a medir corresponde con las señales de fotocorriente y fotovoltaje generadas al utilizar como excitación el Laser modulable. La señal de referencia de frecuencia será la señal de referencia emitida por el generador de funciones. De esta forma, la detección sensible a la fase permitirá obtener señales de buena calidad en todo el rango de frecuencias estudiadas si la respuesta de las celdas es buena. Mientras que, si la respuesta de la celda es baja, la detección sensible a la fase podrá extraer la señal de interés aunque la medida contenga mucho ruido experimental.

La detección sensible a la fase se puede ejemplificar de forma simple considerando que la señal a detectar ($V_{sig}(t)$) es sinusoidal

$$V_{sig}(t) = V_{sig} \sin(\omega_{sig}t + \theta_{sig}) \quad (2.7)$$

Donde ω_{sig} y θ_{sig} son la frecuencia angular y la fase de la señal de interés. El amplificador generará una señal interna (V_{ref}) a partir de su señal de referencia

$$V_{ref}(t) = V_{ref} \sin(\omega_{ref}t + \theta_{ref}) \quad (2.8)$$

Donde ω_{ref} y θ_{ref} son la frecuencia angular y la fase de la referencia generada

La detección sensible a la fase se basa en estudiar el producto entre ambas señales

$$V(t) = \frac{1}{2} V_{sig} V_{ref} \left[\cos((\omega_{sig} - \omega_{ref})t + \theta_{sig} - \theta_{ref}) - \cos((\omega_{sig} + \omega_{ref})t + \theta_{sig} + \theta_{ref}) \right] \quad (2.9)$$

De esta forma, tenemos dos señales sinusoidales de frecuencias $(\omega_{sig} - \omega_{ref})$ y $(\omega_{sig} + \omega_{ref})$ por lo tanto, si se aplica un filtro pasabajos el resultado de (2.9) será nulo. La clave para la detección sensible a la fase es que la señal de referencia interna cumple que $\omega_{ref} = \omega_{sig}$. Esto hace que después de aplicar el filtro pasabajo se obtenga como resultado

$$V = \frac{1}{2} V_{sig} V_{ref} \cos(\theta_{sig} - \theta_{ref}) \quad (2.10)$$

Que es una señal proporcional a la amplitud de la señal de interés.

Con un único detector sensible a la fase es posible medir la señal de interés, aunque el resultado es dependiente de la diferencia de fases entre la señal de interés y la referencia $\theta_{sig} - \theta_{ref}$. Sin embargo, si se cuenta con un segundo detector desfasado 90° respecto al detector anterior. La señal de este segundo detector va a dar lugar a una medida V_2 (después del filtro pasabajo) que va a tener la forma

$$V_2 = \frac{1}{2} V_{sig} V_{ref} \sin(\theta_{sig} - \theta_{ref}) \quad (2.11)$$

Como las señales de referencia son conocidas, a partir de (2.10) y (2.11) es posible definir las cantidades X e Y como

$$X = V_{sig} \cos(\theta_{sig} - \theta_{ref}) \quad Y = V_{sig} \sin(\theta_{sig} - \theta_{ref}) \quad (2.12)$$

Y de esta forma se puede obtener

$$V_{sig} = \sqrt{X^2 + Y^2} \quad \theta_{sig} - \theta_{ref} = \tan^{-1}\left(\frac{Y}{X}\right) \quad (2.13)$$

Por lo tanto la utilización de dos detectores sensibles a la fase permitiría obtener la señal de interés y su diferencia de fase.

4 Dispersión de la luz en Nanoestructuras.

Como ya se mencionó anteriormente para mejorar el desempeño de las celdas solares es importante que la absorción de la luz sea lo mayor posible. Una estrategia para lograrlo es hacer que la luz recorra un camino largo en el interior de la muestra, esto se conoce como atrapamiento de la luz o light trapping. En este contexto, el diseño de la celda debe favorecer la dispersión de la luz en su interior. De esta forma, aumenta la probabilidad de que los fotones sean absorbidos al viajar en el material. Esta cualidad es especialmente importante para celdas solares de película delgada, donde por el pequeño espesor de las capas se absorbe poca luz. Una aproximación a este problema para celdas solares consiste en utilizar interfaces rugosas o texturadas para lograr una mayor absorción de la luz en las muestras [62–64].

En este trabajo nos concentraremos en muestras con una morfología muy marcada, ya que las muestras a estudiar están compuestas por arreglos de nanohilos (*NHs*) de *ZnO*. Teniendo en cuenta esto, es posible visualizar a las muestras como un conjunto de centros de dispersión cilíndricos de diámetro $2a$. Un parámetro importante a tener en cuenta es el factor de tamaño x ($x = 2\pi a/\lambda$) donde λ es la longitud de onda de la luz [65,66]. El régimen de dispersión de la luz dependerá del valor que tome x para los centros de scattering. Podemos tener scattering del tipo Rayleigh si $x \ll 1$ [67] y en el caso de $x \approx 1$ ó $x \geq 1$ tendremos que el proceso dominante será scattering de Mie. Por otro lado, para centros de dispersión de mayor tamaño se puede trabajar con óptica geométrica para entender las propiedades ópticas [65,66].

4.1 Dispersión de la luz.

En esta sección se describe una aproximación teórica basada en la teoría de Mie para la dispersión de la luz. Este enfoque se divide en dos etapas, en la primera, se obtienen las secciones eficaces de dispersión y extinción de la luz. En la segunda etapa se utiliza ese resultado para obtener el espectro de Reflectancia y Transmitancia de las muestras.

Cuando sobre una partícula incide una onda electromagnética (ver Figura 4-1) parte de la intensidad de la onda va a ser dispersada en todas las direcciones y otra parte será absorbida por la partícula. Para modelar el fenómeno es necesario considerar una onda plana de longitud de onda λ que incide sobre una partícula de tamaño D . A partir de estas cantidades, pueden distinguirse dos regímenes para la dispersión de la luz. Si R (la distancia de observación) cumple que $R < D^2/\lambda$ estamos en régimen de campo cercano y en general la forma de la onda dispersada será complicada. En este caso, aparecen efectos de interferencia ocasionados en las distintas regiones de la partícula [65,66,68]. Si por el contrario, se cumple que $R > D^2/\lambda$ estamos en el régimen de campo lejano y el campo dispersado puede suponerse como una onda esférica.

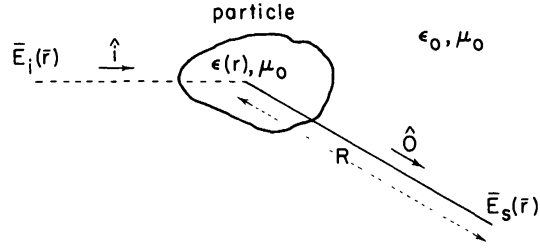


Figura 4-1 Esquema mostrando una onda incidente sobre una partícula y el campo dispersado observado en la dirección de \hat{O} a una distancia R . Figura extraída de [68].

En el régimen de campo lejano el campo dispersado puede escribirse como

$$\vec{E}_s(\vec{r}) = \vec{f}(\hat{O}, \hat{i}) \frac{e^{jkR}}{R} \quad (3.1)$$

Donde la función f representa la amplitud, fase y polarización de la onda.

En este contexto se define la sección eficaz diferencial a partir del cociente entre el flujo de potencia dispersado (S_s) en la dirección de \hat{O} a una distancia R comparando con la irradiancia incidente (S_I)

$$\sigma_d(\hat{O}, \hat{i}) = \lim_{R \rightarrow \infty} \left[(R^2 S_s) / S_I \right] = |f(\hat{O}, \hat{i})|^2 \quad (3.2)$$

Considerando la totalidad de la potencia dispersada en todas las direcciones tendremos la sección eficaz de scattering o dispersión

$$\sigma_s = \int_{4\pi} \sigma_d d\omega = \int_{4\pi} |f(\hat{O}, \hat{i})|^2 d\omega \quad (3.3)$$

Donde $d\omega$ es el elemento de ángulo sólido. Si por el otro lado, se considera la potencia absorbida por la partícula (P_a), de forma análoga, es posible definir la sección eficaz de absorción σ_a . Para calcular P_a se puede recurrir a la ley de Ohm utilizando el campo interno a la partícula [69].

$$\sigma_a = \frac{P_a}{S_I} \quad (3.4)$$

y la sección eficaz total o sección eficaz de extinción σ_E

$$\sigma_E = \sigma_a + \sigma_s \quad (3.5)$$

Otra forma de obtener las secciones eficaces consiste en considerar la tasa de absorción del flujo de energía por una superficie A [65]

$$W_a = -\int_A \vec{S} \cdot \hat{n} dA = W_{ext} - W_S \quad (3.6)$$

Y las tasas para el flujo de energía dispersada y de extinción W_S y W_{ext} respectivamente

$$W_S = \int_A (S_S)_r dA \quad W_{ext} = RL \int_A (S_{ext})_r dA \quad (3.7)$$

Donde $(S_S)_r$ y $(S_{ext})_r$ son las componentes radiales de los vectores de Poynting

$$S_S = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \vec{E}_S \times \vec{H}_S^* \} \quad S_{ext} = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \vec{E}_i \times \vec{H}_S^* + \vec{E}_S \times \vec{H}_i^* \} \quad (3.8)$$

A partir de las cantidades anteriores es posible definir las secciones eficaces de dispersión, absorción y extinción como

$$\begin{aligned} \sigma_S &= \frac{W_S}{I_i} \\ \sigma_a &= \frac{W_a}{I_i} \\ \sigma_{ext} &= \frac{W_{ext}}{I_i} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Donde I_i es la irradiancia incidente

4.1.1 Secciones Eficaces de Scattering y Absorción.

Antes de explicar el cálculo utilizado para obtener las secciones eficaces de dispersión vamos a repasar algunas propiedades generales de las secciones eficaces. Estas propiedades se dan para dos límites en la relación entre el tamaño de la partícula y la longitud de onda. Si $D \gg \lambda$ la sección total de dispersión tiende a la sección geométrica, esto se conoce como paradoja de extinción [65,66,68]. Si por otro lado, tenemos que $D \ll \lambda$ la sección eficaz de dispersión será inversamente proporcional a la cuarta potencia de λ (i.e. $\sigma_S \propto 1/\lambda^4$) este es el resultado conocido como dispersión de Rayleigh [65,66,68].

Como se dijo anteriormente estos arreglos de *NHs* pueden entenderse como un conjunto de cilindros de diámetro Φ , largo L , densidad N y el ángulo de incidencia Θ , de aquí en adelante se va a asociar con la inclinación de los *NHs*. Existe un gran número de trabajos que estudian las propiedades ópticas de muestras similares mediante la teoría de Mie aplicada a cilindros. Entre

muchos trabajos, se destacan los utilizados para estudiar *NHs* de Silicio [70–72] y muestras de arreglos de *ZnO* [62,67,73]. En nuestro caso, nos ayudaremos en un modelo basado en la teoría de Mie para interpretar los resultados de las diferentes medidas. En particular, usaremos una aproximación similar a la usada por Bao et. al. para la interpretación de arreglos de *NHs* de *Si* [70]. Se utilizó la teoría de Mie para calcular las secciones eficaces de dispersión (σ_s) y extinción (σ_E) de cilindros de longitud infinita [65,66,70,73]. De esta forma, las secciones eficaces por unidad de longitud pueden ser obtenidas a partir de un desarrollo del campo eléctrico dispersado en términos de funciones de Bessel [65,66,70].

$$\sigma_{S,I} = Q_{S,I} \Phi = Q_{ext,I} = \frac{2\Phi}{x} \left[|b_{0I}|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (|a_{nI}|^2 + |b_{nI}|^2) \right] \quad (3.10)$$

$$\sigma_{E,I} = Q_{E,I} \Phi = \frac{2\Phi}{x} \operatorname{Re} \left(b_{0I} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (b_{nI}) \right) \quad (3.11)$$

Donde $a_{n,I}$ y $b_{n,I}$ son los coeficientes del desarrollo del campo en funciones de Bessel [65,66,70], k es el vector de onda y el subíndice I simboliza la polarización paralela al plano xz (ver Figura 4-2 observar también el cambio de ζ por Θ) y $\Phi = 2a$. Además, se usó la relación entre la sección eficaz y la eficiencia ($Q_{SCA,E}$) $Q_{SCA,E} = \sigma_{S,E} / \Phi$. En el apéndice se puede encontrar un resumen del procedimiento necesario para la obtención de las eficiencias $Q_{SCA,E}$. En el caso de tener la otra polarización, se puede llegar a expresiones similares a las (3.10) y (3.11).

$$\sigma_{S,II} = Q_{S,II} \Phi = Q_{ext,II} = \frac{2\Phi}{x} \left[|a_{0II}|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (|a_{nII}|^2 + |b_{nII}|^2) \right] \quad (3.12)$$

$$\sigma_{E,II} = Q_{E,II} \Phi = \frac{2\Phi}{x} \operatorname{Re} \left(a_{0II} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (a_{nII}) \right) \quad (3.13)$$

Donde $a_{n,II}$ y $b_{n,II}$ son los coeficientes del desarrollo cuando estamos en el caso de que la polarización sea perpendicular al plano xz . A partir de las secciones eficaces para cada polarización por separado, es posible obtener las secciones eficaces sin polarización:

$$\sigma_S(\lambda, \Phi, \Theta) = \frac{1}{2} (\sigma_{S,I} + \sigma_{S,II}) \quad \sigma_E(\lambda, \Phi, \Theta) = \frac{1}{2} (\sigma_{E,I} + \sigma_{E,II}) \quad (3.14)$$

En la ecuación anterior σ_S y σ_E son funciones de la longitud de onda, el diámetro y la orientación de los *NHs*. Dado que las muestras son arreglos de *NHs*, en general no todos los *NHs* serán idénticos o tendrán la misma orientación, por lo tanto es pertinente introducir dos funciones de distribución para las orientaciones y diámetros [70] $h(\Theta)$ y $f(\Phi)$ respectivamente. Estas funciones de distribución se utilizarán para tomar valores medios de las secciones eficaces como una

combinación de secciones eficaces de *NHs* aislados. Los valores medios de las secciones eficaces de dispersión y extinción σ_S^{av} y σ_E^{av} respectivamente [70].

$$\sigma_{S,E}^{av} = \frac{1}{A} \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} h(\Theta) f(\Phi) \sigma_{S,E} \sin(\Theta) d\Phi d\Theta \quad (3.15)$$

En este caso se supone que el arreglo de *NHs* está constituido por *NHs* de diámetros comprendidos entre Φ_1 y Φ_2 (con $\Phi_1 < \Phi_2$) y orientaciones comprendidas entre Θ_1 y Θ_2 (con $\Theta_1 < \Theta_2$) [70]. La constante *A* agrupa a las constantes de normalización de las funciones de distribución de diámetros y orientaciones. La ecuación (3.15) permite obtener un estimativo del efecto acumulado de todos los *NHs* como función únicamente de λ interpretándolo como si fuese un único centro de dispersión. Finalmente es importante incluir el efecto de la cantidad de *NHs* presentes en la muestra, para ello se puede suponer que la dispersión de la luz es un proceso lineal. Si el proceso es lineal, las secciones eficaces efectivas (σ_S^{ef} y σ_E^{ef}) pueden obtenerse a partir de los valores medios y la densidad de *NHs* (*N*) como

$$\sigma_S^{ef} = N\sigma_S^{av} \quad \sigma_E^{ef} = N\sigma_E^{av} \quad (3.16)$$

Las funciones de distribución se pueden obtener a partir de las imágenes *SEM* de las diferentes muestras. Para las funciones de distribución se puede suponer que si tenemos un número elevado de *NHs* la distribución de diámetros será similar a la gaussiana obtenida a partir del estudio de las imágenes *SEM*. Para la distribución de inclinaciones, teniendo en cuenta la gran dispersión de inclinaciones observadas y la dificultad en medir ángulos (teniendo en cuenta la inclinación propia de la imagen), se optó por tomar una distribución homogénea probando diferentes valores extremos Θ_1 y Θ_2 para hacer diversos ajustes.

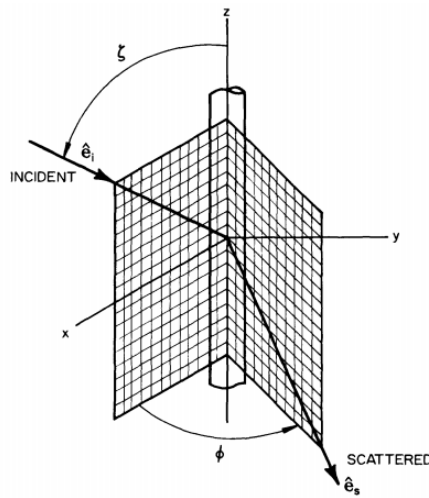


Figura 4-2 Esquema para la incidencia del haz de luz sobre los *NHs*, en el texto se sustituye ζ por Θ Figura extraída de [65].

4.1.1.1 Resultados del cálculo de las secciones eficaces.

En esta sección se muestran los resultados de aplicar la ecuación (3.15) en diferentes configuraciones. En la Figura 4-3, puede observarse el resultado de la sección eficaz de dispersión de la luz para un arreglo de cilindros de *ZnO* de diámetro 50, 100 y 200 nm para las curvas negra, roja y azul respectivamente. La región espectral en la que se muestran los resultados se debe a que para poder calcular las secciones eficaces del *ZnO* es necesario usar su índice de refracción. Los datos de las constantes ópticas usadas se encuentran en la región comprendida entre 370 y 800 nm y por esta razón se muestran en esta región. Se observa un incremento de la sección eficaz de dispersión con el diámetro de los nanohilos (observar que la curva negra está multiplicada para que pueda observarse con claridad en la Figura 4-3). También, se observa un cambio en la forma de los espectros con el diámetro de los *NHs*, el espectro se ensancha y hay un pequeño corrimiento en la posición del pico. Este cambio en la forma se expresa mayoritariamente en que la muestra de mayor diámetro presente dos picos en el espectro, uno próximo a los anteriormente observados y otro próximo a 500 nm. La aparición de picos adicionales está asociada con la resonancia de la luz en el interior de los *NHs* [65,66,74–76].

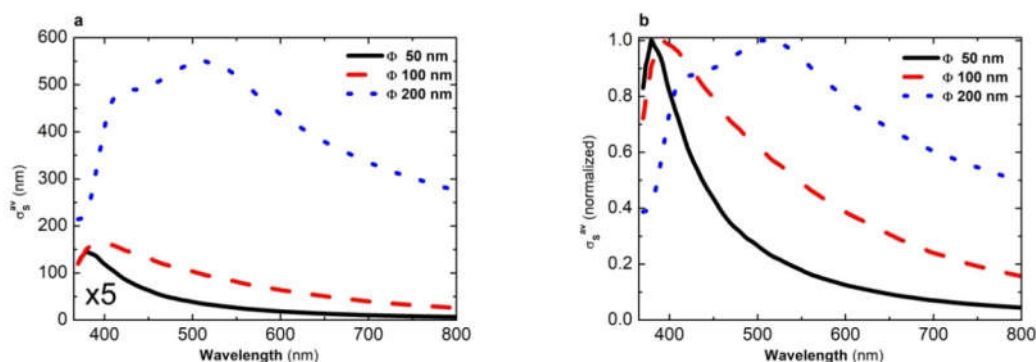


Figura 4-3 (a) Secciones eficaces de dispersión para diferentes diámetros y la misma distribución de ángulos. (b) los mismos espectros pero normalizados según el máximo valor obtenido.

Otra forma de estudiar el comportamiento de la ecuación (3.15) es variando el rango de ángulos involucrados (Θ_1 y Θ_2). En este caso, se mantuvo el diámetro fijo y se optó por cambiar los valores de Θ_1 y Θ_2 , de esta forma, es posible estudiar el efecto del ángulo de incidencia sobre las secciones eficaces de dispersión. En la Figura 4-4 puede observarse el comportamiento de los espectros para los distintos rangos de ángulos empleados (en la figura se explican los rangos utilizados) el diámetro usado para el cálculo fue de 100 nm. En la subfigura (a) puede observarse una gran variación en la intensidad de los distintos espectros. La forma de los espectros se puede observar con mayor

claridad en la subfigura (b), a diferencia de lo observado en la figura anterior, la forma de los espectros no cambia significativamente. Sin embargo, puede observarse un cambio en la posición del pico de σ_S^{av} (hacia mayores longitudes de onda) para el caso de $\Theta_1 = 5^\circ$ y $\Theta_2 = 30^\circ$. Para los otros rangos, se observa una pequeña variación en la posición del pico, se destaca la configuración $\Theta_1 = 60^\circ$ y $\Theta_2 = 90^\circ$ es la que presenta el pico en la menor longitud de onda. Estos resultados son consistentes con un aumento del diámetro aparente en la muestra producida por el ángulo de incidencia (y por lo tanto la orientación de los NHs) [65,66,74,75]. Además, la diferencia en las intensidades de los espectros puede explicarse en el término $\sin(\Theta)$ (ver ecuación (3.15)) que tiende a reducir el resultado final, sobretodo en el caso de $\Theta_1 = 5^\circ$ y $\Theta_2 = 30^\circ$.

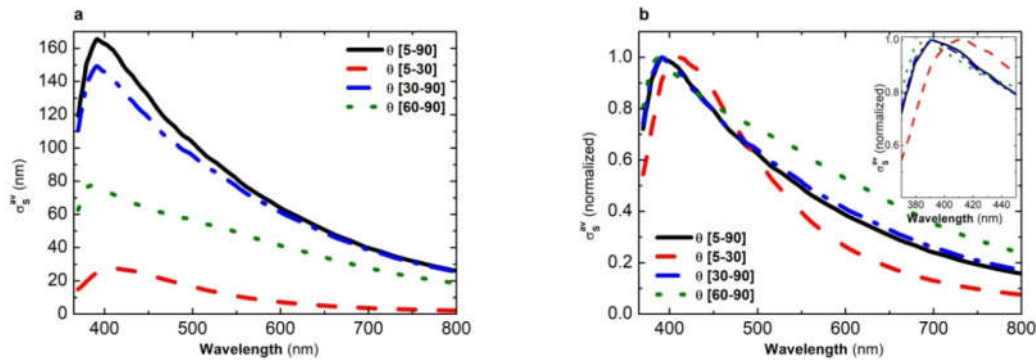


Figura 4-4 (a) Secciones eficaces de dispersión para el mismo diámetro y diferentes rangos de ángulos. (b) los mismos espectros pero normalizados según el máximo valor obtenido. El diámetro utilizado fue de 100 nm.

Finalmente, el efecto del cambio en el rango de los diámetros utilizados (los valores de Φ_1 y Φ_2) puede observarse en la Figura 4-5, en este caso, el cambio es mucho menor que el observado en los resultados anteriores. Para el cálculo, se tomaron diferentes rangos de diámetros mientras que se mantuvo la desviación estándar y el rango de ángulos fijo. En la Tabla 4-1, se detallan las configuraciones de diámetros utilizados. El rango de ángulos utilizado en todos los casos fue de $\Theta_1 = 5^\circ$ y $\Theta_2 = 90^\circ$.

Configuración	Φ_1 (nm)	Φ_2 (nm)	$\langle \Phi \rangle$ (nm)	σ_Φ (nm)
1	80	120	100	20
2	10	120	100	20
3	10	150	100	20
4	50	150	100	20

Tabla 4-1 Parámetros utilizados para el cálculo de las secciones eficaces de dispersión y extinción.

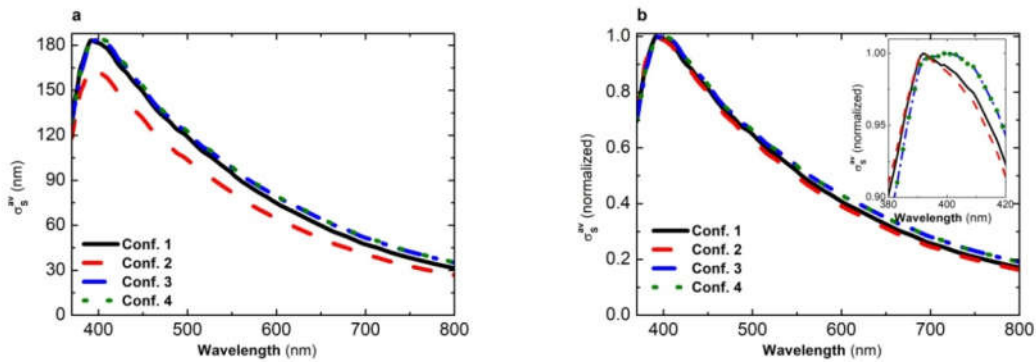


Figura 4-5 (a) Secciones eficaces de dispersión para diferentes distribuciones de diámetros y el mismo rango de ángulos. (b) los mismos espectros pero normalizados según el máximo valor obtenido. Los parámetros utilizados en cada configuración se detallan en la Tabla 4-1.

4.1.1.2 Espectros de Reflectancia y Transmitancia.

Una vez obtenidas las secciones eficaces de dispersión y extinción efectivas para un arreglo de NHs es posible utilizarlas para estimar los espectros de Reflectancia y Transmitancia óptica. El cálculo se realizó utilizando un modelo de dos flujos conocido también como modelo de Kubelka-Munk [68,71,72,77–79]. Este modelo, supone que tenemos dos flujos de intensidad totalmente difusos viajando a través de la muestra F_+ y F_- . En la Figura 4-6 puede observarse como la muestra se modela como una capa de espesor δ en la que los dos flujos F_+ y F_- se propagan. Uno de estos flujos viaja adentrándose en la muestra (en la misma dirección del flujo incidente) que denominaremos F_+ y el otro flujo F_- que viaja saliendo de la muestra (en la dirección opuesta a F_+).

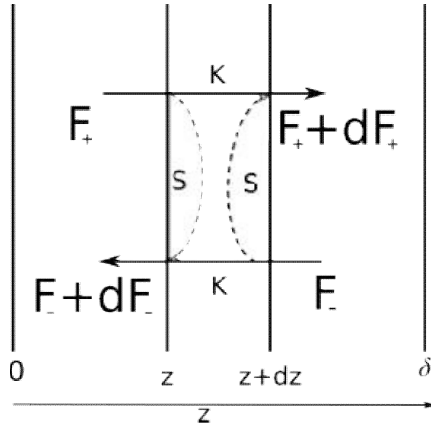


Figura 4-6 Esquema de los flujos a considerar en el interior de las muestras.

En este modelo la variación espacial de ambos flujos está determinada por la introducción de dos parámetros empíricos S y K . Estos parámetros se identifican con los coeficientes de dispersión y absorción efectivos de la muestra [68,71,72,77–79]. De esta forma, la dependencia espacial de los flujos puede calcularse al resolver el siguiente sistema de ecuaciones [68,71,72,77–79].

$$\begin{aligned} \frac{dF_+}{dz} &= -(K + S)F_+ + SF_- \\ \frac{dF_-}{dz} &= (K + S)F_- - SF_+ \end{aligned} \quad (3.17)$$

Para el cálculo se siguieron las hipótesis realizadas por Bao et. al. [70], para obtener los coeficientes efectivos $K = 2\sigma_A^{ef} = 2(\sigma_E^{ef} - \sigma_S^{ef})$ y $S = \sigma_s^{ef}$ donde σ_A^{ef} es el sección eficaz de absorción obtenida a partir de las secciones eficaces de dispersión y extinción [70]. En este caso, cabe recordar que las ecuaciones (3.10) y (3.11) definían secciones eficaces por unidad de longitud (i.e. $[\sigma_{A,S}^{av}] = [L]$) y la densidad de NHs es una densidad superficial. De esta forma, la ecuación (3.16) da como resultado para las dimensiones de $[\sigma_{A,S}^{ef}] = [L]^{-1}$ haciendo que la asociación con los parámetros S y K sea dimensionalmente correcta. Para resolver el sistema de ecuaciones es necesario conocer las condiciones de borde.

$$\begin{aligned} F_+(0) &= I_0 \\ F_-(\delta) &= R_S F_+(\delta) \end{aligned} \quad (3.18)$$

donde R_S es la reflectancia de la interface FTO/ZnO y δ el espesor de la película [68,71,72,77–79]. A partir de las ecuaciones (3.17) y las condiciones (3.18) puede resolverse para la reflectancia difusa de la muestra a partir del modelo de Kubleka-Munk R_{KM}^D

$$R_{KM}^D = F_-(0) \quad (3.19)$$

Finalmente se puede obtener también el espectro de Transmitancia Total T_{KM}

$$T_{KM}^D = F_+(\delta)(1 - R_s) \quad (3.20)$$

Para los flujos se supuso una dependencia exponencial con la profundidad dentro de la muestra (i.e. $e^{-\gamma z}$ con $\gamma = \sqrt{\sigma_A^{ef}(\sigma_A^{ef} + 2\sigma_S^{ef})}$).

En el anexo se puede observar el detalle del cálculo desarrollado en esta sección. En particular se va a obtener el resultado para el caso de tener una reflectancia en la interface *FTO/ZnO* nula ($R_s = 0$) es

$$R_{KM}^D = F_-(0) = \frac{I_0(\beta - 1)(\beta + 1)\text{sh}(\gamma\delta)}{(\beta^2 + 1)\text{sh}(\gamma\delta) + 2\beta\text{ch}(\gamma\delta)} \quad (3.21)$$

$$T_{KM}^D = F_+(\delta) = \frac{2\beta I_0}{(\beta^2 + 1)\text{sh}(\gamma\delta) + 2\beta\text{ch}(\gamma\delta)}$$

Mientras que para el caso reflectancia de la interface *FTO/ZnO* no nula ($R_s \neq 0$) tendremos

$$F_-(0) = I_0 \frac{[R_s(\beta - 1)\{2\beta\text{sh}(\gamma\delta) - 2\text{ch}(\gamma\delta)\} + (\beta + 1)(1 - \beta)2\text{sh}(\gamma\delta)]}{2[R_s(\beta^2 - 1)\text{sh}(\gamma\delta) - (1 + \beta^2)\text{sh}(\gamma\delta) - 2\beta\text{ch}(\gamma\delta)]} \quad (3.22)$$

$$F_+(L) = \frac{2I_0\beta}{[R_s(1 - \beta^2)\text{sh}(\gamma\delta) + (1 + \beta^2)\text{sh}(\gamma\delta) + 2\beta\text{ch}(\gamma\delta)]}$$

Donde la cantidad $\beta = \frac{(2\sigma_S^{eff} + \sigma_A^{eff})}{\gamma}$ se obtienen durante el cálculo (ver anexo). En ambos casos, las expresiones para los dos espectros dependen de la cantidad $\gamma\delta$, según lo observado en las ecuaciones (3.16) las secciones eficaces verifican $\sigma_{S,E}^{ef} = N\sigma_{S,E}^{av}$. Por lo tanto γ verifica

$$\gamma = N\sqrt{\sigma_A^{av}(\sigma_A^{av} + 2\sigma_S^{av})} = N\gamma'$$

Esta dependencia lineal en la número de los *NHs* lleva a que el argumento $\gamma\delta$ se pueda escribir como $\gamma'N\delta$ y permite hacer los ajustes usando como único parámetro de ajuste a $N\delta$. El producto $N\delta$ agrupa el efecto de la densidad y el espesor de la capa de *NHs* en la muestra en un único parámetro. Estos dos parámetros (N y δ) son difíciles de estimar a priori, sobretudo el espesor ya que en general no se cuenta con imágenes *SEM* de sección transversal. Dado que este parámetro depende del producto de las dos cantidades, el efecto de las variaciones de N y δ pueden compensarse mutuamente en los espectros de Reflectancia. Las soluciones de la ecuación (3.22) se pueden escribir en términos de γ' y $N\delta$ como

$$R_{KM}^D = F_-(0) = I_0 \frac{\left[R_s (\beta - 1) \{ 2\beta \text{sh}(\gamma' N \delta) - 2\text{ch}(\gamma' N \delta) \} + (\beta + 1)(1 - \beta) 2\text{sh}(\gamma' N \delta) \right]}{2 \left[R_s (\beta^2 - 1) \text{sh}(\gamma' N \delta) - (1 + \beta^2) \text{sh}(\gamma' N \delta) - 2\beta \text{ch}(\gamma' N \delta) \right]} \quad (3.23)$$

$$T_{KM}^D = F_+(\delta)(1 - R_s) = \frac{2I_0\beta(1 - R_s)}{\left[R_s (1 - \beta^2) \text{sh}(\gamma' N \delta) + (1 + \beta^2) \text{sh}(\gamma' N \delta) + 2\beta \text{ch}(\gamma' N \delta) \right]}$$

Con el fin de clarificar los resultados de este modelo, en las siguientes figuras se van a presentar algunos resultados del cálculo de Reflectancias para diferentes configuraciones de arreglos de *NHs*. En la Figura 4-7 se pueden observar los espectros de Reflectancia para las secciones eficaces presentadas en la Figura 4-3 utilizando el mismo valor del parámetro $N\delta$ para los tres casos. En particular, se destaca el gran incremento en la Reflectancia para la muestra de mayor diámetro y el pequeño valor de Reflectancia para el arreglo de menor diámetro, reproduciendo el comportamiento observado en las secciones eficaces.

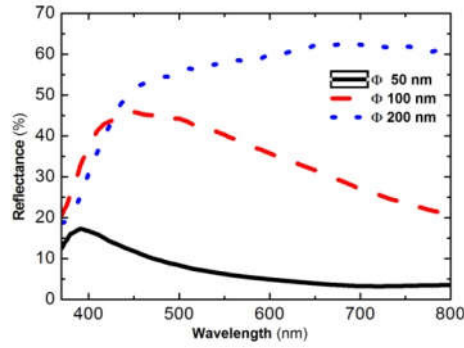


Figura 4-7 Espectros de Reflectancia obtenidos para las secciones eficaces calculadas a partir de arreglos de *NHs* de diferentes diámetros y la misma distribución de ángulos el valor del parámetro $N\delta = 1 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$.

Para estudiar la influencia de $N\delta$ sobre la forma y magnitud de la Reflectancia, se calcularon diferentes espectros en dos rangos de valores de $N\delta$. En la Figura 4-8 se presentan los espectros de Reflectancia obtenidos para la muestra de 50 nm de diámetro (la misma configuración que la correspondiente a la Figura 4-3). En la subfigura (a) tenemos un rango de variación pequeña de $N\delta$, mientras que en (b) el rango de variación es de un orden de magnitud. En (c) y (d) tenemos los mismos rangos de variación para la muestra de 100 nm de diámetro. Además, tenemos una diferencia de un orden de magnitud entre los valores de $N\delta$ usadas. Estos valores se eligieron de tal forma de obtener espectros de Reflectancia de intensidades similares a los obtenidos experimentalmente. Si se observa el comportamiento de los espectros para el rango de variación pequeña (subfiguras (a) y (c)), obtenemos un incremento en la intensidad de la reflectancia próximo al 32 y 50 % para las muestras de 50 y 100 nm respectivamente. Este cambio en la intensidad, está acompañado de un corrimiento menor al 2 % en el pico de la reflectancia para ambas muestras. Para el mayor rango de valores del parámetro, podemos observar un incremento del 50 y 20 % para las

muestras de 50 y 100 nm respectivamente. En este caso, el corrimiento en el pico de la Reflectancia es mayor que en el caso anterior acumulando un corrimiento cercano al 15 y 32 % para las muestras de 50 y 100 nm de diámetro respectivamente. En la subfigura (d) puede observarse un efecto de saturación en el incremento de la Reflectancia con el valor de $N\delta$ y la formación de una meseta en la Reflectancia para grandes longitudes de onda.

Estos resultados indican que el principal efecto del parámetro $N\delta$ sobre la Reflectancia es el incremento en la intensidad. Sin embargo no se puede descartar que valores grandes de $N\delta$ den lugar a corrimientos significativos en la posición del pico de Reflectancia. Además es posible obtener un cambio importante en la forma de los espectros que conducen a un aplanamiento del espectro.

A partir de estos resultados, podemos concluir que al aumentar el espesor de la capa o la densidad de NHs es posible incrementar la intensidad de los espectros de Reflectancia. Sin embargo, si este parámetro es lo suficientemente grande es posible obtener cambios significativos en la forma del espectro.

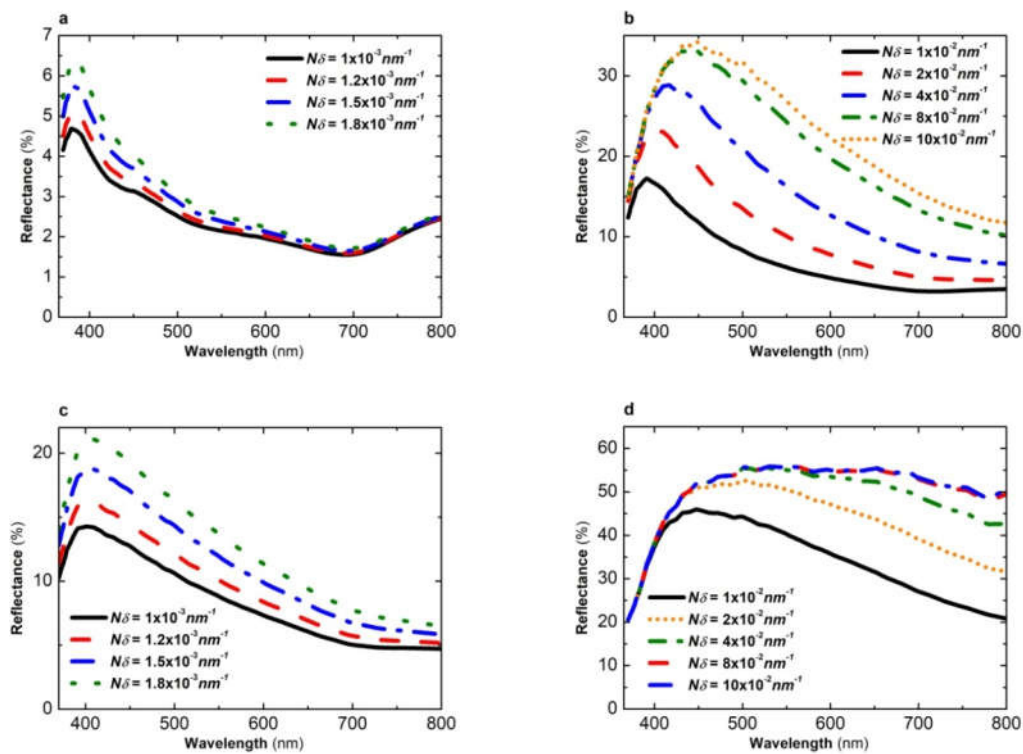


Figura 4-8 Espectros de Reflectancia obtenidos a partir de la solución de la ecuación (3.22). Para la muestra de $\Phi = 50$ nm con dos rangos de variación del parámetro $N\delta$ (a) valores chicos en una variación pequeña y (b) para valores mayores en una variación más grande. (c) y (d) utilizan los mismos valores para el parámetro pero para el diámetro $\Phi = 100$ nm .

La influencia de la inclinación de los *NHs* también puede dar lugar a diferencias en los espectros de Reflectancia. En la Figura 4-9 pueden observarse diferentes espectros de Reflectancia obtenidos a partir de las secciones eficaces de la Figura 4-4. En la subfigura (a) puede verse como las intensidades de las Reflectancias reflejan el mismo comportamiento observado en las secciones eficaces. En la subfigura (b) se observan los espectros normalizados donde se puede observar que los espectros son muy similares entre sí. Se destaca el comportamiento de la muestra con el rango $[5^\circ-30^\circ]$ respecto del resto ya que la posición del pico es la de menor longitud de onda. Sin embargo, para las secciones eficaces el pico estaba ubicado en mayores longitudes de onda que el resto. En las subfiguras (c) y (d) pueden observarse los espectros de reflectancia para los rangos de ángulos $[5^\circ-90^\circ]$ y $[5^\circ-30^\circ]$. La diferencia respecto a los espectros anteriores está en los valores de $N\delta$ usados para cada reflectancia, en este caso se redujo el valor para el rango $[5^\circ-90^\circ]$ a un quinto del valor anterior (i.e. $N\delta = 2 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ contra $N\delta = 1 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$). Con esta modificación se obtiene que, las posiciones de los picos de las reflectancias mantienen las relaciones observadas para las secciones eficaces.

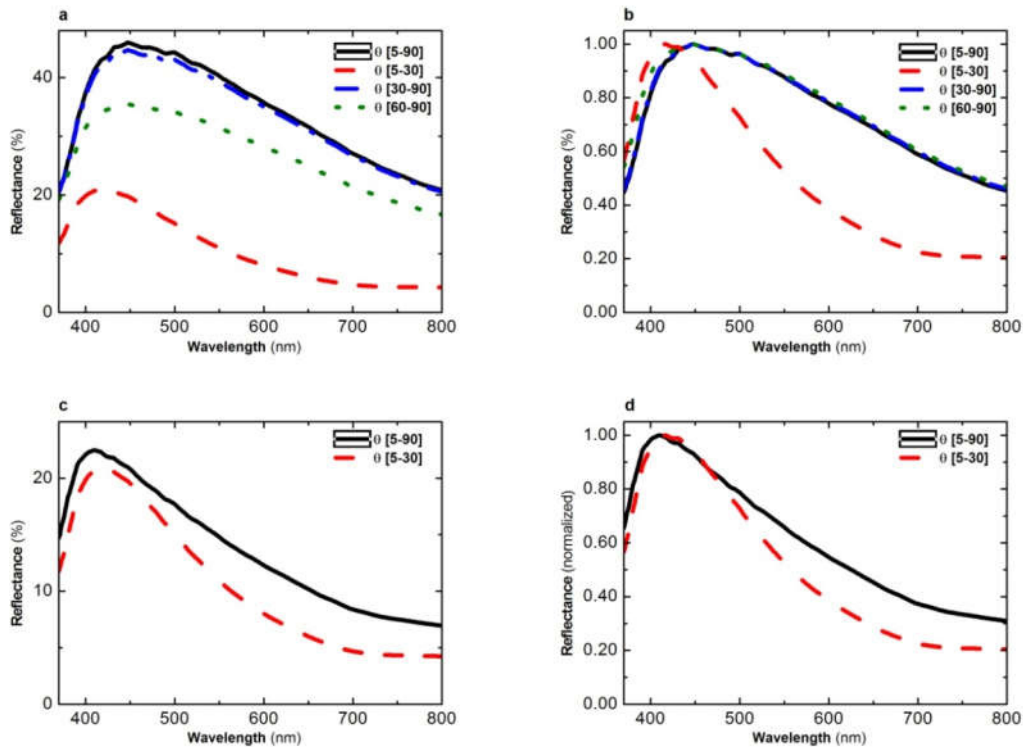


Figura 4-9 Espectros de Reflectancia para muestras con el mismo diámetro y diferentes rangos de ángulos. (a) para el mismo valor del parámetro $N\delta = 1 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$, (b) los mismos espectros normalizados. (c) para dos rangos seleccionados y diferentes valores de parámetro $N\delta = 2 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ para la curva continua y $N\delta = 1 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ para la curva discontinua, (d) los mismos espectros normalizados.

En la Figura 4-10 pueden observarse los espectros de Reflectancia para las muestras obtenidas a partir de las distintas distribuciones de diámetros con una misma distribución de ángulos. Al igual que lo observado en la Figura 4-5 los espectros de Reflectancia obtenidos son muy similares entre sí y mantiene la relación de intensidades de las secciones eficaces. En la subfigura (b) se presentan los espectros normalizados, en este caso no se observa ninguna variación de la posición del pico de la Reflectancia. Es posible observar una pequeña variación en los anchos de los espectros destacándose que la configuración 2 (la que contiene el rango de diámetros más chico) tiene el pico más estrecho mientras que las configuraciones 3 y 4 que se calcularon con distribuciones de NHs de mayor diámetro son espectros ligeramente más anchos. Esto muestra el efecto del rango de diámetros sobre la Reflectancia. Aunque las Reflectancias son muy similares, el ancho del espectro depende del tamaño de los NHs que componen al arreglo.

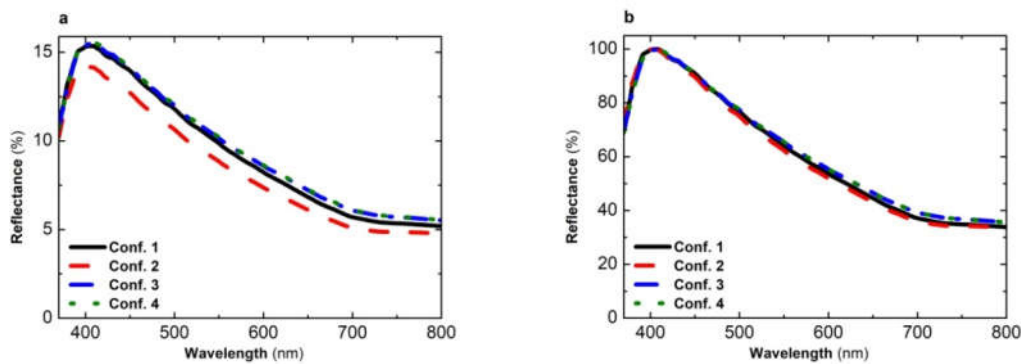


Figura 4-10 (a) Espectros de Reflectancia para diferentes distribuciones de diámetros y el mismo rango de ángulos. (b) los mismos espectros pero normalizados según el máximo valor obtenido.

Para finalizar, los resultados obtenidos a partir de este modelo permiten comprender el efecto de la morfología en la Reflectancia. El aumento del diámetro lleva a un corrimiento del pico de la Reflectancia hacia mayores longitudes de onda. Este corrimiento, puede extenderse hasta provocar un ensanchamiento del espectro, alcanzando una alta Reflectancia en todo el rango del visible. El efecto del parámetro $N\delta$ sobre los espectros de Reflectancia es el más interesante de observar. En particular, si $N\delta$ no es muy grande o no presenta una gran variación entre los diferentes espectros es el responsable del incremento de la intensidad de la luz reflejada. Si el parámetro es lo suficientemente grande puede llevar a un corrimiento en el pico de la Reflectancia o incluso a una modificación importante de la forma de los espectros (ver Figura 4-8). Teniendo en cuenta la forma de las soluciones de la ecuación (3.23), el parámetro $N\delta$ está incluido en los argumentos de las funciones hiperbólicas junto con la función de las secciones eficaces γ' . Por lo tanto, ambas cantidades van a contribuir en el mismo sentido a la forma de la Reflectancia. Esto puede dar lugar a casos donde γ' chico con $N\delta$ grande presente un espectro de reflectancia similar al obtenido si se tiene γ' grande con $N\delta$ chico. Un ejemplo de este efecto se observa en la Figura 4-9 (c) y (d) para las secciones eficaces de la Figura 4-4, no obstante hay una diferencia en la forma de los espectros.

La diferencia en la forma de los espectros está ocasionada en la dependencia de las secciones eficaces γ' con la longitud de onda, por lo tanto es esperable que γ' sea la responsable de la forma o la posición de los picos de Reflectancia mientras $N\delta$ sería el principal responsable de la intensidad de los espectros.

4.2 Estrategia de trabajo.

En este trabajo, para el cálculo de las secciones eficaces de dispersión y extinción se supuso una distribución Gaussiana de diámetros. El valor medio (μ_ϕ), la desviación estándar (s_ϕ) y el rango de diámetros Φ_1 y Φ_2 se tomaron a partir del valor medio del diámetro observado a partir de las imágenes SEM. Para el cálculo de los espectros, la distribución de orientaciones ($h(\Theta)$) se supuso uniforme y se utilizaron diferentes rangos para las orientaciones. De esta forma los *NHs* quedan definidos por el par de parámetros (Φ, Θ). Para darle independencia al cálculo realizado se escogieron los pares (Φ, Θ) de forma aleatoria dentro de los rangos obtenidos a partir de las imágenes SEM de *ZnO*. El cálculo de las secciones eficaces siguió los trabajos de Bohren y otros autores [65,66,80,81] donde la principal diferencia de este trabajo está en la elección aleatoria de los *NHs* empleados para obtener las cantidades $\sigma_{S,E}^{av}$ y en la forma que se calculó numéricamente la integral de la ecuación (3.15).

Una vez calculadas las secciones eficaces se utilizaron como parámetros de entrada para calcular el espectro de reflectancia difusa ajustando el resultado de la ecuación (3.19) al resultado experimental. A partir del ajuste es posible obtener el espectro de transmitancia total usando la ecuación (3.20) y compararla con el resultado experimental.

4.3 Dispersión de la luz en Nanohilos: repaso de trabajos en la literatura.

En esta sección se hará un breve repaso de la literatura respecto a las propiedades de dispersión de la luz en nanoestructuras de *ZnO*, el objetivo es tener en claro ciertas propiedades comunes ya reportadas en trabajos anteriores. En particular, la discusión se centrará en el efecto del diámetro, el largo y la orientación de los *NHs*.

Considerando que los *NHs* se comportan como centros dispersores de luz, el diámetro de los *NHs* es el responsable de la forma de los espectros de Reflectancia, ya que el tamaño del centro dispersor determina la interacción con la longitud de onda. En particular, se observa un corrimiento del pico de la reflectancia difusa al aumentar el diámetro de los *NHs* de *ZnO* [54,79,82,83]. Este comportamiento en las nanoestructuras se asocia con resonancias [65,66,74,75] en la reflexión interna dentro del cilindro [72,75,84,85]. Estas resonancias permiten la interacción de las ondas electromagnéticas con

el medio a su alrededor. Este fenómeno es comúnmente utilizado en diferentes aplicaciones con *NHs* de Silicio y otros semiconductores [72,75,84,85]. La interpretación como centros dispersores permite también interpretar la influencia del largo de los *NHs* en las propiedades ópticas. A mayor longitud de los *NHs* se obtiene una mayor cantidad de centros de dispersión que llevan a un aumento de la dispersión de la luz. Para los *NHs* de *ZnO* este comportamiento también ocurre y son múltiples los reportes de un aumento de la reflectancia y transmitancia difusa en nanohilos de mayor longitud [78,79,82,86]. Por otro lado, la inclinación de los *NHs* lleva a que el diámetro aparente sea mayor, incrementando de esta forma el corrimiento y ensanchamiento de los espectros de Reflectancia [83,87–90]. En cuanto a la Transmitancia, cuanto más ordenados están los *NHs* mayor será la transmitancia y por lo tanto más transparentes serán los arreglos de *NHs* y menor la cantidad de luz dispersada [89]. Los *NHs* poco ordenados llevan a una acumulación de espacios vacíos en la muestra que permiten que la luz experimente un gran número de reflexiones en la nanoestructura reduciendo así la Transmitancia, la densidad de *NHs* juega un papel similar en las dispersiones de la luz [82,87–90]. Otro enfoque en el que se pueden utilizar los *NHs* es para aprovechar la morfología y crear efectos de *macheo* de índice de refracción [21,44,45]. Este efecto provoca el surgimiento de un gradiente en el índice de refracción que induce una reducción en la reflectancia y permite acoplar más luz en el interior del material.

Estos resultados están en muy buena concordancia con los resultados de las secciones eficaces. Aunque por la forma de las soluciones obtenidas para las Reflectancias por el modelo las dependencias con la morfología no son tan claras como en las secciones eficaces.

4.4 Anexo: Cálculo de las secciones eficaces de dispersión y extinción.

En este anexo se detallan los cálculos utilizados para llegar a la forma de las secciones eficaces de dispersión y extinción (ecuaciones (3.10) y (3.11)). Además se estudiará el modelo de Kubelka-Munk utilizado para obtener las formas de los espectros de Reflectancia y Transmitancia. Este anexo constituye un resumen de los cálculos que pueden estudiarse con más detalle en las referencias utilizadas [65,66,70,73].

4.4.1 Ondas Electromagnéticas.

Los campos eléctricos y magnéticos de una onda electromagnética verifican las ecuaciones vectoriales de Helmholtz

$$\begin{aligned}\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} &= 0 \\ \nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} &= 0\end{aligned}\tag{3.24}$$

Además, se verifica que la divergencia de ambos campos es nula (i.e. $\nabla \cdot (\vec{E}, \vec{B}) = 0$) y están relacionados entre sí por el operador rotacional (la dependencia temporal de las ondas se escribe como $e^{-j\omega t}$)

$$\begin{aligned}\nabla \times \vec{E} &= j\omega\mu\vec{H} \\ \nabla \times \vec{H} &= -j\omega\varepsilon\vec{E}\end{aligned}\tag{3.25}$$

Supongamos un campo escalar $\psi(\vec{r})$, un vector constante \vec{c} y definimos \vec{M} como

$$\vec{M} = \nabla \times (\vec{c}\psi(\vec{r}))\tag{3.26}$$

A partir de la definición anterior es inmediato que $\nabla \cdot \vec{M} = 0$ y se puede demostrar a partir de identidades vectoriales que

$$(\nabla^2 \vec{M} + k^2 \vec{M}) = \nabla \times (\vec{c}(\nabla^2 \psi + k^2 \psi))\tag{3.27}$$

Por lo tanto si \vec{M} verifica la ecuación vectorial de onda entonces $\psi(\vec{r})$ debe verificar la ecuación escalar de onda

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0\tag{3.28}$$

Ahora se puede construir un nuevo vector \vec{N} a partir del vector \vec{M} como

$$\vec{N} = \frac{\nabla \times \vec{M}}{k} \quad (3.29)$$

También va a verificar la ecuación vectorial de onda y la relación entre \vec{N} y \vec{M} es

$$k\vec{M} = \nabla \times \vec{N} \quad (3.30)$$

De esta forma los vectores \vec{M} y \vec{N} verifican todas las propiedades necesarias para satisfacer la ecuación de ondas. Además, ambos campos son de divergencia nula y los rotos de ambos campos son proporcionales uno con el otro (al igual que las ecuaciones (3.25) muestran que \vec{E} y \vec{H} son proporcionales). Finalmente, el problema de resolver la ecuación de onda vectorial se reduce a la resolución de la ecuación de onda escalar. Al campo escalar se lo denomina función generadora de los vectores armónicos \vec{M} y \vec{N} , mientras que al vector \vec{c} se le denomina vector guía. Para la resolución de un problema se puede escoger a los vectores generadores según la simetría del problema.

4.4.2 Secciones eficaces de dispersión y extinción.

En esta sección se resume el desarrollo explicado en la sección 8.4 del libro "Absorption and Scattering of Light by Small Particles" de Bohren y Huffman [65]. Para obtener la forma de las secciones eficaces hay que tomar como punto de partida el desarrollo en término de funciones de Bessel para los campos eléctricos y magnéticos en coordenadas cilíndricas. La ecuación escalar de onda en coordenadas cilíndricas toma la forma

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + k^2 \psi = 0 \quad (3.31)$$

Que admite soluciones del tipo

$$\psi_n(r, \phi, z) = Z_n(\rho) e^{jn\phi} e^{jhz} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (3.32)$$

Donde $\rho = r\sqrt{k^2 - h^2}$ y Z_n es la solución de la ecuación de Bessel

$$\rho \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d}{d\rho} Z_n \right) + (\rho^2 - n^2) Z_n = 0 \quad (3.33)$$

Las soluciones de dicha ecuación son linealmente independientes, en particular son las soluciones de primer y segundo tipo de orden n J_n e Y_n respectivamente. La constante h va a estar vinculada con el campo incidente según se observa en la Figura 4-11 como $h = -k \cos \zeta$ [65]. De esta forma los vectores generadores de la onda serán:

$$\vec{M}_n = \nabla \times (\hat{e}_z \psi_n) \quad N_n = \frac{\nabla \times M_n}{k} \quad (3.34)$$

El campo incidente se propagará en la dirección de \hat{e}_i ($\hat{e}_i = -\sin \zeta \hat{e}_x - \cos \zeta \hat{e}_z$) donde ζ es el ángulo entre la onda incidente (el vector k) y el eje del cilindro (que coincide con el eje \hat{e}_z). Dada esta geometría tenemos dos posibles estados de polarización para la onda incidente: el campo eléctrico paralelo al plano xz ; y otra en la que es perpendicular al plano xz . Ambas polarizaciones se desarrollan en las siguientes subsecciones.

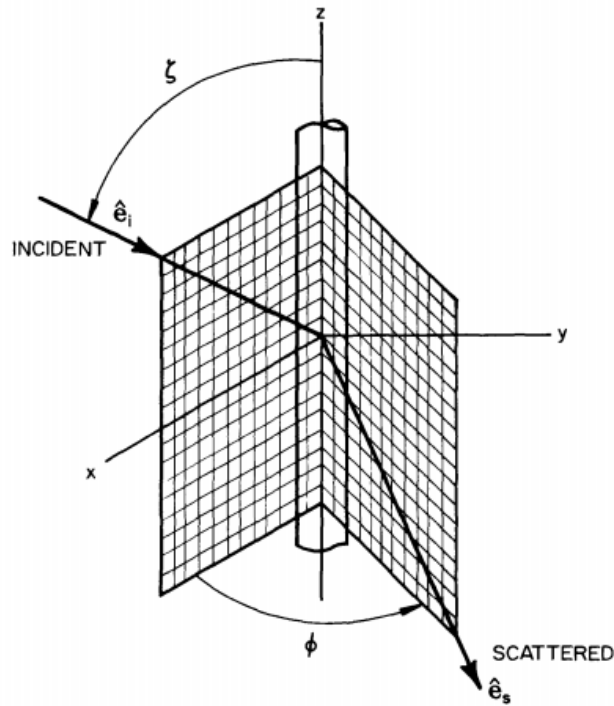


Figura 4-11 Esquema para el cálculo del campo dispersado por un cilindro. Figura extraída de [65].

4.4.2.1 Polarización paralela al plano xz .

En el caso de tener el campo eléctrico paralelo al plano xz el desarrollo en funciones de Bessel para la onda incidente toma la forma

$$\vec{E}_i = \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \vec{N}_n^{(1)} \quad \vec{H}_i = \frac{-jk}{\mu\omega} \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \vec{M}_n^{(1)} \quad (3.35)$$

Y las funciones de Bessel para los vectores generadores son las funciones $J_n(kr \sin \zeta)$ y la constante $E_n = E_0 (-j)^n / k \sin \zeta$

Para el campo interno al cilindro tendremos

$$\begin{aligned}\vec{E}_{\text{int}} &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \left[g_n \vec{M}_n^{(1)} + f_n \vec{N}_n^{(1)} \right] \\ \vec{H}_{\text{int}} &= \frac{-jk_1}{\mu\omega} \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \left[g_n \vec{N}_n^{(1)} + f_n \vec{M}_n^{(1)} \right]\end{aligned}\quad (3.36)$$

las funciones de Bessel en este caso son $J_n(kr\sqrt{m^2 - \cos^2 \zeta})$ donde m es el índice de refracción del material del cilindro

finalmente para la onda dispersada tendremos

$$\begin{aligned}\vec{E}_S &= - \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \left[b_{nl} \vec{N}_n^{(3)} + ja_{nl} \vec{M}_n^{(3)} \right] \\ \vec{H}_S &= \frac{jk_1}{\mu\omega} \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \left[b_{nl} \vec{M}_n^{(3)} + ja_{nl} \vec{N}_n^{(3)} \right]\end{aligned}\quad (3.37)$$

En este caso el campo tiene que comportarse como una onda saliente (para grandes distancias) por lo tanto las funciones de Bessel deben ser $H_n^{(1)}(kr \sin \zeta)$ que son las funciones de Hankel de primera especie. Los superíndices en los vectores generadores de las ecuaciones (3.35), (3.36) y (3.37) representan que para cada caso se usará una función de Bessel como ya se indicó anteriormente.

Ya con los campos expresados en términos de las funciones de Bessel resta aplicar las condiciones de borde en la superficie del cilindro que permiten vincular los campos en la región exterior e interior del cilindro. Con ellas es posible obtener 4 ecuaciones que vinculan a las 4 constantes del problema (a_{nl}, b_{nl}, g_n y f_n). De esta forma es posible llegar a las expresiones para a_{nl} y b_{nl}

$$a_{nl} = \frac{C_n V_n - B_n D_n}{W_n V_n + jD_n^2} \quad b_{nl} = \frac{W_n B_n + jC_n D_n}{W_n V_n + jD_n^2} \quad (3.38)$$

Donde las constantes son

$$\begin{aligned}
B_n &= \xi \left[m^2 \xi J'_n(\eta) J_n(\xi) - \eta J'_n(\xi) J_n(\eta) \right] \\
C_n &= n \cos \zeta \eta H_n^{(1)}(\xi) J_n(\eta) \left(\frac{\xi^2}{\eta^2} - 1 \right) \\
D_n &= n \cos \zeta \eta J_n(\xi) J_n(\eta) \left(\frac{\xi^2}{\eta^2} - 1 \right) \\
V_n &= \xi \left[m^2 \xi J'_n(\eta) H_n^{(1)}(\xi) - \eta H_n^{(1)}(\xi) J_n(\eta) \right] \\
W_n &= j \xi \left[\eta^n H_n^{(1)}(\xi) J_n(\eta) - \xi J'_n(\eta) H_n^{(1)}(\xi) \right]
\end{aligned} \tag{3.39}$$

Aquí $\xi = x \sin \zeta$, $\eta = x \sqrt{m^2 - \cos^2 \zeta}$ y $x = ka$, teniendo en cuenta las propiedades de las funciones de Bessel $J_{-n} = (-1)^n J_n$ y $Y_{-n} = (-1)^n Y_n$ obtenemos

$$a_{-nl} = -a_{nl} \quad b_{-nl} = b_{nl} \quad a_{0l} = 0 \tag{3.40}$$

4.4.2.2 Polarización perpendicular al plano xz.

En el caso de tener polarización perpendicular al plano xz el campo eléctrico incidente se puede escribir como

$$\vec{E}_i = -j \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \vec{M}_n^{(1)} \tag{3.41}$$

Y el campo dispersado es

$$\vec{E}_s = \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \left[ja_{nll} \vec{M}_n^{(3)} + b_{nll} \vec{N}_n^{(3)} \right] \tag{3.42}$$

En este caso las constantes a_{nll} y b_{nll}

$$a_{nll} = -\frac{A_n V_n - j C_n D_n}{W_n V_n + j D_n^2} \quad b_{nll} = -j \frac{W_n C_n + A_n D_n}{W_n V_n + j D_n^2} \tag{3.43}$$

Donde las constantes B_n , C_n , D_n , V_n y W_n son las constantes anteriores y A_n es

$$A_n = j \xi \left[\xi J'_n(\eta) J_n(\xi) - \eta J'_n(\xi) J_n(\eta) \right] \tag{3.44}$$

En este caso las propiedades de las funciones de Bessel hacen que

$$a_{-nll} = a_{nll} \quad b_{-nll} = -b_{nll} \quad b_{0ll} = 0 \tag{3.45}$$

Y es posible demostrar que $a_{nl} = -b_{nl}$

4.4.2.3 Secciones eficaces.

El cálculo desarrollado en las secciones anteriores consideraba que los cilindros tenían un largo infinito. Para ajustar el resultado a una situación más realista se va a considerar la luz dispersada y absorbida por unidad de longitud en una superficie cilíndrica (A) de largo L y radio R . La tasa a la que se absorbe energía en el interior de la superficie es

$$W_a = -\int_A \vec{S} \cdot \hat{n} dA = W_{ext} - W_S \quad (3.46)$$

Donde el vector \vec{S} es el vector de Poynting y dado que no hay contribución neta en las tapas del cilindro tenemos

$$W_S = RL \int_0^{2\pi} (S_S)_r d\phi \quad W_{ext} = RL \int_0^{2\pi} (S_{ext})_r d\phi \quad (3.47)$$

Donde $(S_S)_r$ y $(S_{ext})_r$ son las componentes radiales de los vectores de Poynting

$$S_S = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \vec{E}_S \times \vec{H}_S^* \} \quad S_{ext} = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \vec{E}_i \times \vec{H}_S^* + \vec{E}_S \times \vec{H}_i^* \} \quad (3.48)$$

A partir de las cantidades anteriores es posible definir las secciones eficaces de dispersión, absorción y extinción como

$$\begin{aligned} \sigma_S &= \frac{W_S}{I_i} \\ \sigma_a &= \frac{W_a}{I_i} \\ \sigma_{ext} &= \frac{W_{ext}}{I_i} \end{aligned} \quad (3.49)$$

Donde I_i es la irradiancia a la que está sometido el cilindro y la relación entre las secciones eficaces y las eficiencias es $Q_{SCA,E} = \sigma_{S,E} / \Phi$

Para el caso / (campo paralelo al plano xz) tendremos

$$Q_{S,I} = \frac{2}{x} \left[|b_{0I}|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (|a_{nI}|^2 + |b_{nI}|^2) \right]$$

$$Q_{ext,I} = \frac{2}{x} \operatorname{Re} \left(b_{0I} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (b_{nI}) \right)$$
(3.50)

Y para el caso II (campo perpendicular al plano xz)

$$Q_{S,II} = \frac{2}{x} \left[|a_{0II}|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (|a_{nII}|^2 + |b_{nII}|^2) \right]$$

$$Q_{ext,II} = \frac{2}{x} \operatorname{Re} \left(a_{0II} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (a_{nII}) \right)$$
(3.51)

Finalmente para luz no polarizada tendremos

$$Q_S = \frac{1}{2} (Q_{S,I} + Q_{S,II}) \quad Q_{ext} = \frac{1}{2} (Q_{ext,I} + Q_{ext,II})$$
(3.52)

4.4.3 Modelo de dos Flujos.

En esta sección se estudiará la solución del sistema de ecuaciones (3.17) para la variación de los flujos en las dos direcciones de la muestra (los presentados en la Figura 4-2 b). El sistema de ecuaciones de partida es [68,71,72,77-79]

$$\frac{dF_+}{dz} = -(K+S)F_+ + SF_-$$

$$\frac{dF_-}{dz} = (K+S)F_- - SF_+$$
(3.53)

operando sobre ambas ecuaciones (sumando y restando) es posible obtener un conjunto de dos ecuaciones desacopladas para la variación espacial de las funciones $q = F_+ + F_-$ y $p = F_+ - F_-$

$$\frac{d^2 q}{dz^2} = \gamma^2 q$$

$$\frac{d^2 p}{dz^2} = \gamma^2 p$$
(3.54)

y $\gamma^2 = K(2S+K)$ por lo tanto ambas funciones admiten una combinación de exponenciales como soluciones de p y q i.e.

$$q(z) = Ae^{\gamma z} + Be^{-\gamma z}$$

$$p(z) = Ce^{\gamma z} + De^{-\gamma z}$$
(3.55)

Para encontrar las soluciones es necesario, volver atrás el cambio de variable (recuperar F_+ y F_-) y aplicar las condiciones de borde (3.18).

4.4.3.1 Solución para el caso de reflectancia del substrato nula $R_S = 0$.

En esta subsección se va a mostrar el resultado del modelo de dos flujos para el caso en que la reflectancia del substrato es nula, es decir $R_S = 0$ en las condiciones de borde (3.18). En este caso se puede obtener una relación entre las diferentes constantes (A , B , C y D de la ecuación (3.55)) a partir de las ecuaciones (3.17) y las condiciones de borde.

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{-2I_0\beta(\beta-1)e^{-\gamma\delta}}{2(\beta^2+1)\text{sh}(\gamma\delta)+4\beta\text{ch}(\gamma\delta)} \\
 B &= \frac{2I_0\beta(\beta+1)e^{\gamma\delta}}{2(\beta^2+1)\text{sh}(\gamma\delta)+4\beta\text{ch}(\gamma\delta)} \\
 C &= \frac{-1}{\beta}A \\
 D &= \frac{1}{\beta}B
 \end{aligned} \tag{3.56}$$

Donde $\beta = \frac{(2S+K)}{\gamma}$

Finalmente se puede llegar a los resultados para los flujos viajando hacia la derecha e izquierda como

$$\begin{aligned}
 F_-(0) &= \frac{I_0(\beta-1)(\beta+1)\text{sh}(\gamma\delta)}{(\beta^2+1)\text{sh}(\gamma\delta)+2\beta\text{ch}(\gamma\delta)} \\
 F_+(L) &= \frac{2\beta I_0}{(\beta^2+1)\text{sh}(\gamma\delta)+2\beta\text{ch}(\gamma\delta)}
 \end{aligned} \tag{3.57}$$

4.4.3.2 Solución para reflectancia del substrato nula $R_S \neq 0$.

En el caso de $R_S \neq 0$ la resolución del sistema de ecuaciones es un poco más compleja ya que aparecen términos adicionales en la condición de borde (3.18). Volviendo a aplicar el procedimiento a estas nuevas condiciones de borde es posible obtener

$$\begin{aligned}
A &= \frac{2I_0\beta[(\beta-1) - R_s(\beta+1)]e^{-\gamma\delta}}{\Delta} \\
B &= \frac{2I_0\beta[R_s(\beta-1) - (\beta+1)]e^{\gamma\delta}}{\Delta} \\
C &= \frac{-1}{\beta}A \\
D &= \frac{1}{\beta}B
\end{aligned}
\tag{3.58}$$

Donde $\Delta = 2\left[R_s(\beta^2 - 1)\text{sh}(\gamma\delta) - (1 + \beta^2)\text{sh}(\gamma\delta) - 2\beta\text{ch}(\gamma\delta)\right]$

De esta forma los flujos son

$$\begin{aligned}
F_-(0) &= I_0 \frac{\left[R_s(\beta-1)\{2\beta\text{sh}(\gamma\delta) - 2\text{ch}(\gamma\delta)\} + (\beta+1)(1-\beta)2\text{sh}(\gamma\delta)\right]}{2\left[R_s(\beta^2 - 1)\text{sh}(\gamma\delta) - (1 + \beta^2)\text{sh}(\gamma\delta) - 2\beta\text{ch}(\gamma\delta)\right]} \\
F_+(L) &= \frac{2I_0\beta}{\left[R_s(1 - \beta^2)\text{sh}(\gamma\delta) + (1 + \beta^2)\text{sh}(\gamma\delta) + 2\beta\text{ch}(\gamma\delta)\right]}
\end{aligned}
\tag{3.59}$$

Se puede observar cómo en ambas soluciones tanto sea con $R_s = 0$ y $R_s \neq 0$ aparecen términos que dependen del espesor de la película en estudio (los términos en $\gamma\delta$). Estos son los términos que se combinan para realizar el ajuste de la reflectancia observada, como ya se indicó en el texto principal.

5 Dispersión de la Luz.

En este capítulo se presentan los resultados de las distintas caracterizaciones realizadas para estudiar las propiedades de dispersión de la luz en nanoestructuras. El trabajo se centró en la caracterización de nanoestructuras de ZnO y de $CuSCN$, ambos materiales transparentes. Se busca la incorporación de estos materiales en dispositivos fotovoltaicos, como substratos transparentes y electrodos que transporten electrones (ZnO) y huecos ($CuSCN$). Si bien se busca su aplicación en celdas solares fotovoltaicas, las caracterizaciones se realizaron sobre muestras de los materiales individuales y no integrados en dispositivos fotovoltaicos. El desempeño de estos materiales una vez integrados a celdas fotovoltaicas podrá interpretarse a partir de sus propiedades individuales.

En la sección 5.1 se describen las técnicas y condiciones de preparación empleadas para el crecimiento de las muestras estudiadas. En la sección 5.2 se presentan los resultados en muestras de nanohilos (NHs) de ZnO crecidos con la asistencia de una capa semilla constituida por una película delgada de nanopartículas de ZnO dopada con Aluminio ($AZnO$). En este caso se buscó hacer hincapié en el efecto de la capa semilla sobre la morfología y el de esta última sobre la capacidad de dispersión de la luz. En la sección 5.3 se presentan los resultados de un conjunto de NHs de ZnO crecidos en un trabajo de diseño experimental, donde también se estudian las propiedades ópticas en función de la morfología. En 5.4 el estudio se concentra en muestras de NHs de pequeño diámetro. En la sección 5.5 se utiliza el modelo basado en la teoría de Mie desarrollado en el capítulo anterior para interpretar las propiedades observadas. En la sección 5.6 se describen los resultados obtenidos en diferentes nanoestructuras de $CuSCN$. En la sección 5.7 se discuten los principales resultados obtenidos y en 5.8 se presentan las conclusiones y perspectivas del trabajo realizado. Por último, en el anexo de este capítulo se presentan los resultados de un conjunto de muestras de ZnO crecidas en un baño de ultrasonido (sección 5.9.1). En el anexo 5.9.2 se generalizan los resultados del modelo utilizado a otras muestras de NHs de ZnO .

5.1 Preparación de las muestras.

En esta sección se describen las técnicas y condiciones de crecimiento utilizadas para la preparación de las distintas muestras en estudio.

5.1.1 Deposición de la capas semilla de $AZnO$.

Las capas semillas de $AZnO$ fueron crecidas sobre un substrato de FTO ($SnO_2:F$ Nippon Sheets) por una técnica denominada Radiofrequency (RF) Magnetron-sputtering a 300 °C a una presión en la

cámara de $1.4 Pa$ y $100 W$ de potencia. Las distintas capas semillas se obtuvieron al depositar el $AZnO$ durante 5, 15, 30, y 45 minutos en un equipo *ORION-5-UHV* (AJA International) [54].

5.1.2 Deposición de la capa de *NHs* de ZnO (muestras con capa semilla).

Las capas de *NHs* de ZnO fueron crecidas por deposición electroquímica a partir de una solución acuosa conteniendo una concentración de Acetato de Zinc de $1 mM$ a $70 ^\circ C$ sobre las capas semillas previamente descritas. La electrodeposición fue realizada en una celda electroquímica de tres electrodos, donde el sustrato se usó como cátodo, una lámina de Zinc metálico como el contra electrodo y un electrodo de calomelanos saturados como el de referencia, en condiciones potencioestáticas durante $3600 s$ [54].

5.1.3 Deposición de la capa de *NHs* de ZnO (muestras diseño experimental).

Las muestras se crecieron sobre un sustrato de *Vidrio/FTO* al que se le depositó una capa semilla de ZnO . La capa semilla se preparó por Spin Coating ($2000 rpm$, $1 mL ZnAc_2$, $40 s$) a partir de una solución $10 mM$ de Acetato de Zinc en metanol, seguido por calentamiento ($10 min$ a $105 ^\circ C$). Se realizaron 4 ciclos de Spin Coating y finalizó con un tratamiento térmico ($350 ^\circ C$ durante $20 min$).

Los *NHs* de ZnO se crecieron por electrodeposición, previó a la deposición se elaboró un diseño experimental de superficie respuesta del tipo Box-Behnken. Para estudiar la respuesta, se utilizaron 3 tiempos de deposición ($30, 60, 90 min$), 3 temperaturas de la solución ($60, 70, 80 ^\circ C$) y 3 diferentes concentraciones de la solución ($0.1, 1, 1.9 mM$). Como solución precursora se usó Acetato de Zinc y Acetato de Sodio $0.1 M$ como electrolito soporte (el pH usado fue de 6.76).

5.1.4 Deposición de nanoestructuras de $CuSCN$.

Las Nanoestructuras de $CuSCN$ fueron crecidas mediante un proceso de dos etapas, por deposición electroquímica en condiciones potencioestáticas. La primera etapa constituyó en el crecimiento de una capa semilla de $CuSCN$ siguiendo un protocolo anteriormente utilizado por *Ni et col.* [55,91]. Una vez depositadas las capas semillas en la segunda etapa se crecieron los nanohilos de $CuSCN$, los detalles de la preparación se pueden encontrar en el artículo [55]. El parámetro fundamental para la distinción de las diferentes muestras es el cociente entre las concentraciones de los distintos precursores en la solución $r = [SCN^-]/[Cu^{2+}]$.

5.2 Dispersión de la luz en nanohilos de ZnO: efecto de la capa semilla en las propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas que los *NHs* exhiben en el visible dependen fuertemente de su morfología ya que están dadas por las condiciones que promueven la dispersión de la luz. El diámetro (Φ), largo (L), densidad (N) y su dirección de crecimiento preferencial serán características importantes para tener scattering en la nanoestructura [17]. En particular, es importante la relación entre la longitud de onda de la luz (λ) y la morfología de la muestra. Si λ es similar al diámetro de los *NHs* su largo o su separación, entonces el scattering múltiple será muy importante, mientras que si λ es mucho mayor que la morfología de la muestra es esperable que el efecto dominante sea el de medios efectivos o matcheo de índice de refracción [17,92]. En cuanto al ordenamiento, se ha encontrado que en muestras de *NHs* de *ZnO* de diámetro pequeño la transmitancia es menor si los nanohilos están desordenados que si los *NHs* están muy ordenados [87,88]. Además, se ha encontrado una dependencia con el largo de los *NHs*, ya que cuanto mayor sea el largo de los mismos mayor será el número de centros de scattering dando lugar a mayor dispersión de la luz [79,82,93].

No solo la transmitancia óptica es afectada por la morfología sino que también la capacidad de reflejar luz. Los *NHs* de *ZnO* muestran un incremento de la reflectancia con el largo de los *NHs* y un corrimiento del pico de reflectancia hacia el rojo (o red-shift) con el diámetro [79,82]. Finalmente, la dispersión de la luz en estas nanoestructuras lleva a la desaparición de los efectos de interferencia. Este efecto es producido por las reflexiones múltiples de la luz en las interfaces de la muestra y ocurre cuando las interfaces son de gran calidad [88,94,95].

En este trabajo se estudió el efecto de distintas capas semilla de *AZnO* (crecidas a distintos tiempos de deposición) sobre el crecimiento de los *NHs* *ZnO*. En la Figura 5-1 puede observarse el cambio en la morfología de los *NHs* al cambiar la capa semilla utilizada, desde el sustrato solamente (a) hasta la capa semilla de 45 min (f).

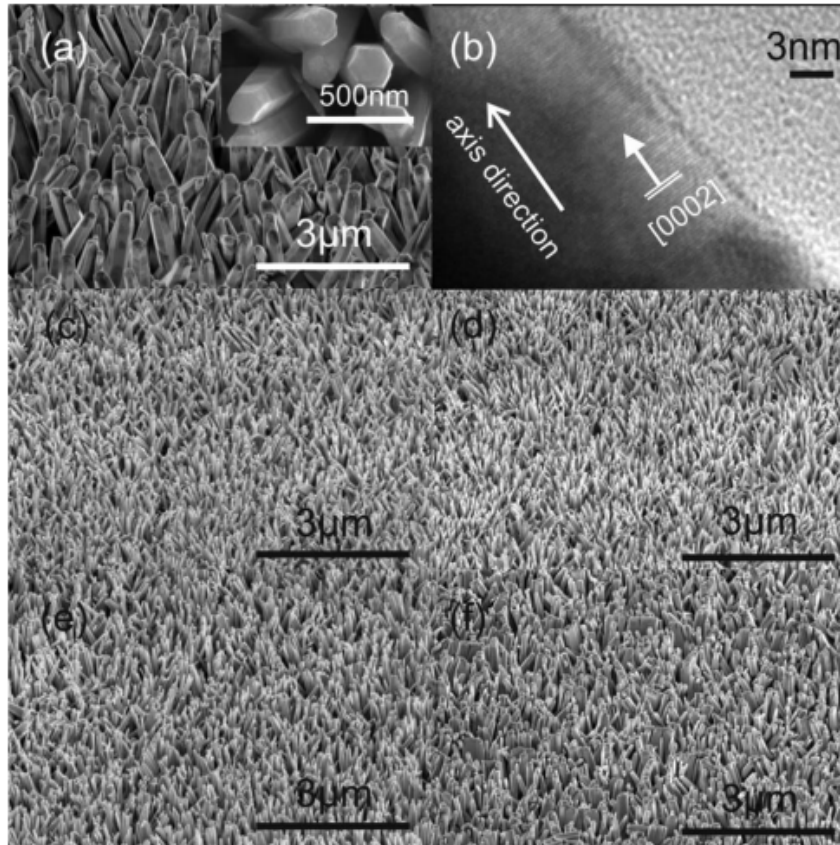


Figura 5-1 Imágenes a 45° FE-SEM para los distintos arreglos de *NHs* de *ZnO* (a) crecidos sobre el sustrato sin capa semilla, (b) imagen *HR-TEM* de *NHs* crecido en las mismas condiciones que en (a). (c) *NHs* de *ZnO* crecidos sobre la capa semilla de 5 min de deposición, (d) 15 min, (e) 30 min y (f) 45 minutos. Figura extraída de [54].

Los resultados de la caracterización de la morfología se presentan en la Figura 5-2 donde se destacan la longitud de los *NHs*, su diámetro y la relación de aspecto (cociente Largo sobre diámetro de los *NHs*). Se observa como a medida que aumenta el tiempo de deposición de la capa semilla el diámetro de los *NHs* crece mientras se mantiene uniforme su longitud [54].

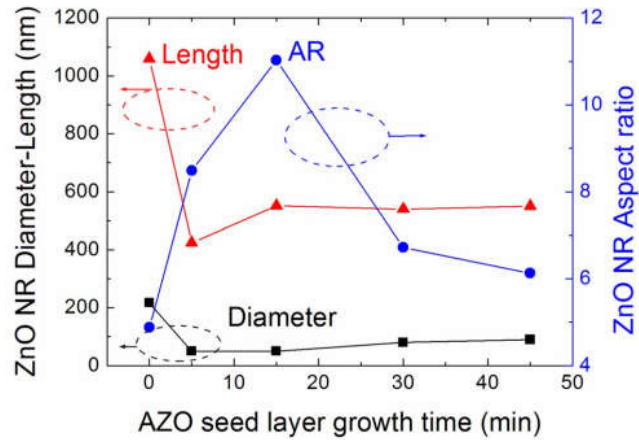


Figura 5-2 Morfología de las muestras crecidas con capas semillas. Figura extraída de [54].

En la Figura 5-3 se presentan los espectros de Transmitancia Total (TT) de dos muestras de NHs de ZnO crecidas sobre capa semilla. Se puede observar el comportamiento usual de los espectros de transmitancia para muestras de ZnO , caracterizado por la presencia del borde de absorción ubicado c.a. 370 nm ($\sim 3.35\text{ eV}$) [96]. Las muestras escogidas para esta figura tienen diámetros y densidades similares (ver la Tabla 5-1), por lo tanto la principal diferencia entre ellas está dada por el largo de los NHs . Si bien hay variaciones entre los distintos valores de la morfología de los NHs (ca. al 15% para el diámetro y la densidad), la mayor variación se da en la longitud de los NHs (ca. 50%). Se puede observar como la muestra con los NHs más cortos exhibe la mayor TT en todo el espectro visible [54]. Mientras tanto la muestra con los NHs más largos exhibe la menor TT en concordancia con una mayor cantidad de eventos de dispersión de la luz en la nanoestructura [79,82]. Esto confirma que ambas muestras presentan una morfología similar para promover la dispersión de la luz. En la Figura 5-3 (b) puede observarse como los espectros de Transmitancia Difusa (DT) de ambas muestras son muy similares. La forma y el valor del máximo del espectro son muy similares entre sí, la principal diferencia está dada por el ancho de ambos espectros que es un poco mayor para la muestra con los NH largos.

Muestra	Diámetro (nm)	Largo (nm)	Densidad ($n^e \times 10^9$ cm^{-2})	Tiempo de SL (min)
ZnOa	80	520	2.2	45
ZnOb/ZnO2	70	750	1.9	30
ZnO1	50	424	3.2	5
ZnO3	110	876	1.3	45

Tabla 5-1 Morfología de los NHs estudiados en esta sección.

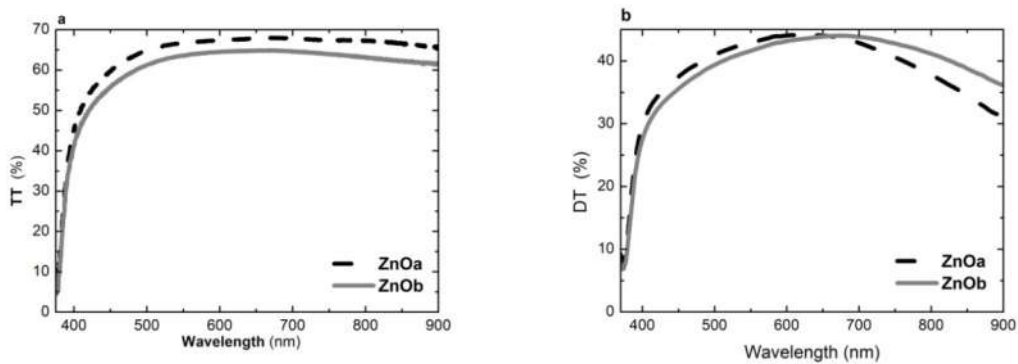


Figura 5-3 (a) Espectros de Transmitancia Total y (b) Transmitancia Difusa de las muestras de NH de ZnO.

La relación entre las transmitancias de ambas muestras se puede estudiar con más detalle en la Figura 5-4 (a) donde puede verse como para ambas muestras el Haze (H_T) es muy similar. El Haze se define a partir de los espectros de Transmitancia Total y Difusa.

$$H_T = \frac{DT}{TT} \quad (4.1)$$

Ambos espectros presentan una meseta para longitudes de onda menores a 600 nm , a partir de ahí los espectros comienzan a separarse. En particular, la muestra con los NHs más cortos exhibe un decaimiento en el valor del H_T a partir de 600 nm mientras que para la otra muestra comienza unos 100 nm después. Los espectros de Reflectancia difusa (DRi) pueden observarse en la Figura 5-4 (b), los espectros presentan un pico bien definido ubicado ca. de 450 nm para ambas muestras y un decaimiento suave hacia mayores longitudes de onda. La forma de los espectros hacia el UV está relacionado con el borde de absorción del ZnO [54]. Se observa que el ancho de los espectros es similar para las dos muestras, la razón para esto es que ambas muestras tienen radios similares (70 y 80 nm respectivamente). A diferencia de lo ocurrido con la TT los espectros de DRi para la muestra

con un mayor largo presentan una mayor reflectancia. Esto es consistente con la presencia de una mayor cantidad de centros de scattering como consecuencia del mayor largo de los *NHs*.

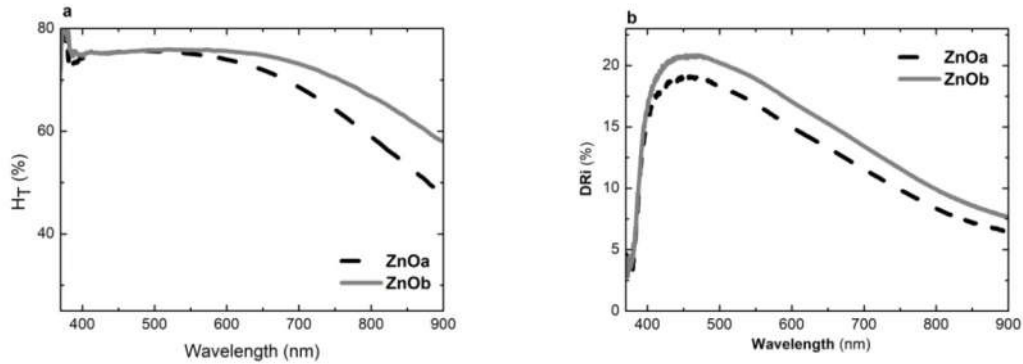


Figura 5-4 (a) Espectro de Haze de Transmitancia de las muestras, (b) Reflectancia Difusa.

En la Figura 5-5 pueden observarse los espectros de *TT* (a) y *DT* (b) para distintas muestras de *NHs* donde la principal diferencia entre las morfologías es el diámetro de los *NHs* (ver Tabla 5-1). Sin embargo también se observan variaciones en el largo y la densidad de los *NHs*. Los espectros de *TT* son muy similares entre sí y tienen la forma de escalón asociada con el borde de absorción del *ZnO*. Las pequeñas variaciones hacia grandes longitudes de onda pueden asociarse a las variaciones de densidad y longitud de los *NHs*. Para los espectros de *DT* las diferencias son más notables, en particular presentan un pico ancho que se ubica en diferentes longitudes de onda para cada muestra. Teniendo en cuenta los diámetros de cada muestra (ver Tabla 5-1) la posición del pico de *DT* parece desplazarse hacia mayores longitudes de onda a medida que aumenta el diámetro e incrementarse su intensidad con el largo de los nanohilos.

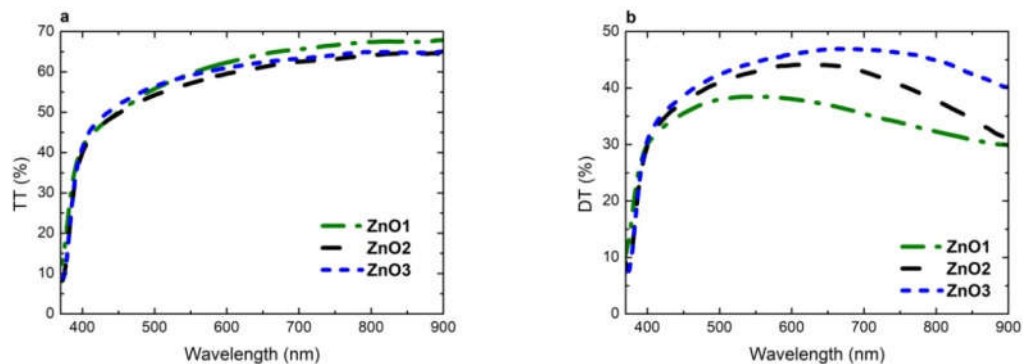


Figura 5-5 (a) Espectro de Transmitancia Total, (b) Espectro de Transmitancia Difusa para las muestras *ZnO1*, *ZnO2* y *ZnO3*.

En la Figura 5-6 podemos ver los espectros de hazes. La posición del pico de la DT es la que determina de forma aproximada el comienzo de la disminución en el Haze. Esto permite conocer (al menos cualitativamente) el ancho de la región en el visible que presenta una alta proporción de luz difusa. Además de las posiciones de pico de la DT , se puede observar un pequeño cambio en la pendiente de los espectros del Haze, sobre todo al comparar entre las muestras $ZnO1$ y $ZnO2$. La misma disminución en el valor del Haze (de ca. 35%) ocurre entre 450 y 900 nm para $ZnO1$ y entre 600 y 900 nm para $ZnO2$.

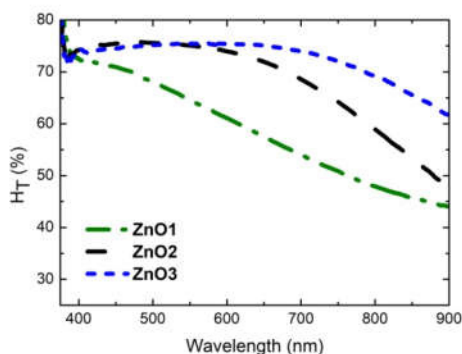


Figura 5-6 Espectro de Haze de Transmisión.

Los espectros de las Figura 5-3 y Figura 5-5 (a) presentan diferentes comportamientos para el crecimiento de la TT en la región de pequeñas longitudes de onda (la región próxima al borde de absorción). Para estudiar esta variación, conviene usar como indicador la pendiente de la curva en dicha región (370 nm a 420 nm aproximadamente). Para determinar la pendiente en la región de crecimiento de TT se tomó un ajuste lineal del espectro con la longitud de onda

$$TT(\lambda) = A_1 \cdot \lambda + B \quad (4.2)$$

No se utilizó la derivada de los datos debido a que la derivada numérica de datos experimentales incrementa el ruido de la señal. Los coeficientes obtenidos no tienen ningún significado físico y sólo se utilizó el valor de A_1 como una medida de la pendiente de la curva y de la forma del espectro en longitudes de onda pequeñas. En particular, se van a estudiar las pendientes en función del diámetro de los NHs y de la posición del pico de la DT . La posición del pico de DT muestra cual es la región del espectro que presenta una mayor cantidad de luz en el interior de la muestra. En la Figura 5-7 (a) puede observarse la pendiente A_1 como función del diámetro de los NHs . En este caso, se observa como a medida que aumenta el diámetro la pendiente en la proximidad del borde de absorción aumenta. En (b) se presenta a A_1 como función de la posición del pico de la DT (λ_{peak}^{DT}) y también se puede observar un incremento en la pendiente. El aumento de la pendiente se puede asociar con

una disminución de la absorción sub-banda (que ocurre en la proximidad del borde de absorción). Esto puede estar asociado con una disminución de la cantidad de luz difusa (de longitud de onda próxima al borde de absorción) en el interior de la muestra. Teniendo en cuenta que los picos de la *DT* se ubican en una región comprendida entre 530 y 710 nm, a medida que λ_{peak}^{DT} crece la mayor proporción de luz difusa se aleja del borde de absorción aumentando la transparencia de la muestra en el entorno al borde de absorción. Este comportamiento se verifica también en la subfigura (b) donde se observa como a medida que el pico de la *DT* se aleja de la región del borde de absorción aumenta la pendiente.

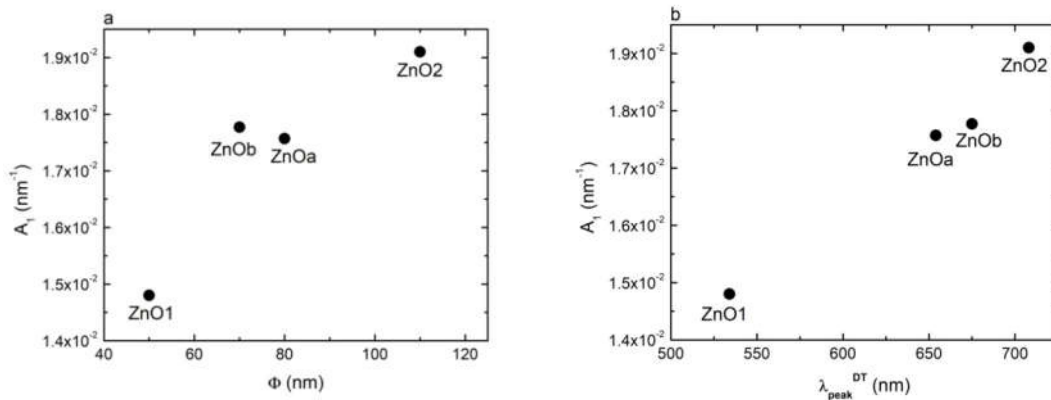


Figura 5-7 (a) pendientes de las curvas de *TT* y posición del pico del diámetro. (b) pendiente de *TT* como función de la posición del pico de la *DT*.

Para continuar estudiando la influencia de la morfología en las propiedades ópticas, en la Figura 5-8 (a) se presentan los espectros de *DRi*. Todos los espectros presentan un pico bien definido ubicado en longitudes de onda comprendidas entre 415 y 450 nm. El corrimiento en la posición del pico parece estar originado en la diferencia en el diámetro entre las muestras (50 nm para *ZnO1* y 110 para *ZnO3*) [79]. Además, puede observarse una diferencia en el valor del pico de *DRi* para cada muestra, en particular es esperable que el espectro dependa de la longitud y la densidad de los *NHs*. Sin embargo, la muestra que presenta la mayor reflectancia es aquella con mayor densidad de *NHs* pero más cortos (ver Tabla 5-1). En este caso, el efecto del aumento de la densidad de los *NHs* parece ser más determinante en el comportamiento de los espectros de *DRi* que la variación en el largo. Estas variaciones observadas para estas muestras indican que ambos parámetros (*N* y *L*) juegan un papel similar en las muestras que se puede interpretar con el aumento de la cantidad de centros de dispersión. En la subfigura (b) se presentan los mismos espectros pero normalizados para ayudar a la visualización de las posiciones relativas de los picos y la forma de los espectros. Se observa como el ensanchamiento de los espectros aumenta con el diámetro de las muestras acompañando el comportamiento de la posición del pico de la reflectancia [54].

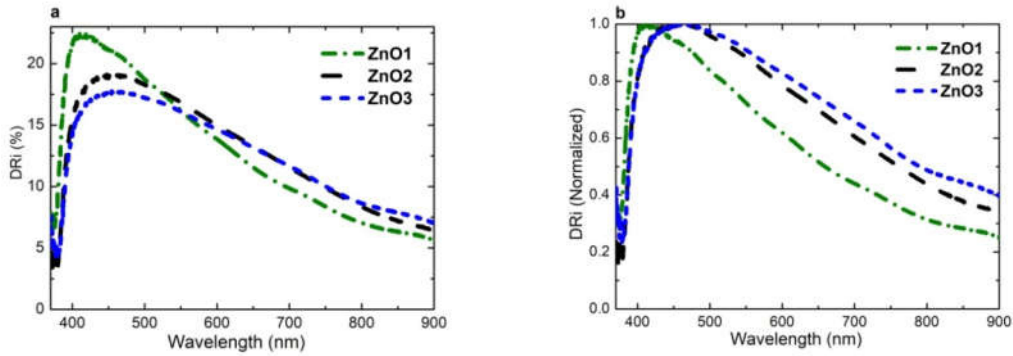


Figura 5-8 Espectros de Reflectancia Difusa (a), Espectros de Reflectancia Difusa normalizados (b).

5.2.1 Resumen de los resultados.

En esta sección se estudiaron las propiedades de dispersión de la luz de distintos arreglos de *NHs* de *ZnO*. Se encontró que el diámetro de los *NHs* juega un papel importante en la fijación del pico de la reflectancia difusa. Esta misma dependencia parece observarse para el pico de la *DT* y esta es la que determina la cantidad de luz difusa en el interior de las muestras. En cuanto a la capacidad de dispersar la luz tanto la intensidad de los espectros de *DRI* y la *DT* aumentan con el largo y la densidad de los *NHs*. En particular, ambos parámetros (largo y densidad) tienden a actuar en conjunto logrando que muestras de *NHs* cortos exhiban una mayor *DRI* gracias a que tienen una mayor densidad de *NHs* que las muestras con *NHs* más largos. Finalmente, se encontró que la forma de la *DT* permite modificar la capacidad de absorción de la luz en la muestra. El alejamiento del pico de la *DT* respecto al borde de absorción permite que la absorción sub-banda sea poco importante. Esto indica que se puede mejorar la capacidad de absorción de la luz en la muestra aumentando o disminuyendo la cantidad de luz difusa.

5.3 Diseño Experimental Box-Behnken de Nanohilos.

En esta sección se muestran los resultados de la caracterización de distintas muestras de *NHs* de *ZnO* crecidos por deposición electroquímica. El proceso de crecimiento de las muestras fue sistematizado mediante el uso del método de diseño experimental Box-Behnken. Luego de crecidas las muestras, las mismas fueron caracterizadas en su morfología por *XRD* y mediante imágenes *SEM* (Microscopía Electrónica de Barrido por sus siglas en inglés). En la Figura 5-9 se presentan diferentes imágenes *SEM* de las muestras de *NHs* de *ZnO* en estudio. En los insets se presentan imágenes *SEM* inclinadas 52° de las mismas muestras. Puede observarse como a medida que el diámetro crece, los *NHs* comienzan a ordenarse entre ellos hasta llegar a una estructura compacta de *NHs* de gran diámetro. Además, comparando las imágenes obtenidas en incidencia normal puede observarse como ese ordenamiento es en la dirección perpendicular al sustrato a esta dirección la llamaremos dirección vertical.

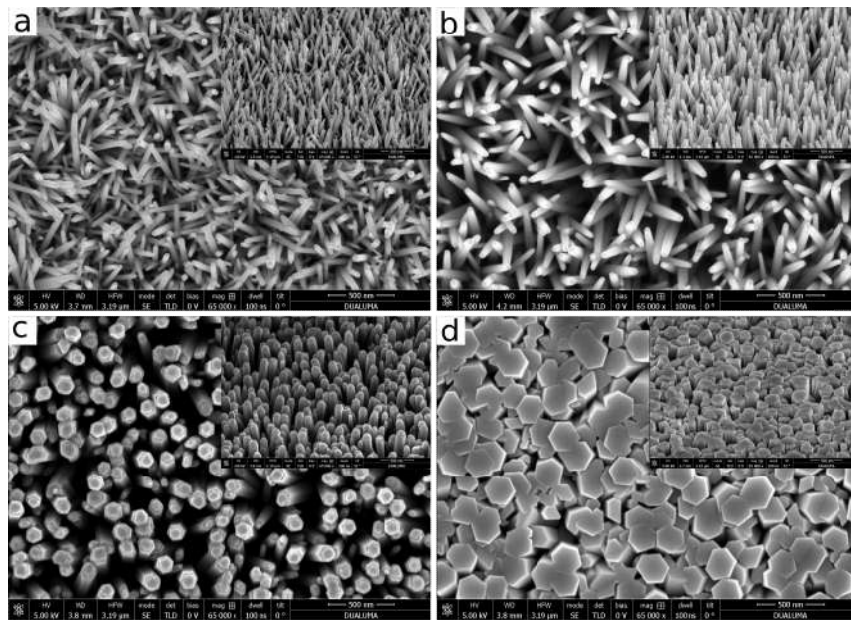


Figura 5-9 Imágenes *SEM* de los diferentes *NHs* utilizados en este estudio. (a) *ZnOda*, (b) *ZnOdb*, (c) *ZnOdc* y *ZnOdd* (d), en los inset se pueden ver imágenes inclinadas 52° de las mismas muestras.

En la Tabla 5-2 se detallan los resultados de las distintas caracterizaciones morfológicas realizadas, en particular el diámetro de los *NHs*, la textura ($T_{(hkl)}$) y la dirección preferencial de crecimiento (σ). En la tabla también pueden observarse el tiempo de deposición, la temperatura del baño y la concentración del precursor de Zinc usados en el crecimiento de las muestras seleccionadas. La textura y σ son dos parámetros que se relacionan con la existencia de planos cuya dirección de crecimiento cristalino es preferencial para los planos (hkl). Ambos parámetros se calculan a partir de

la comparación con una referencia sin una orientación preferencial [97–101]. La textura y σ pueden calcularse a partir del espectro de dispersión de rayos X como

$$T_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\left(\frac{1}{n}\right)\sum_n\left(\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}\right)} \quad \sigma = \left(\frac{\sum_n(T_{(hkl)} - 1)^2}{n}\right)^{0.5} \quad (4.3)$$

Donde $I_{(hkl)}$ es la intensidad del pico de difracción del plano (hkl) , $I_{0(hkl)}$ es la intensidad del mismo pico para una referencia de policristal sin orientación preferencial y n el número de los picos de intensidad considerados a la hora de sumar [97–101]. Un valor de $T_{(hkl)} = 1$ es típico para las muestras sin una orientación preferencial mientras que valores de $T_{(hkl)} > 1$ indican la presencia de una orientación preferente del plano (hkl) [97–101]. Por otro lado σ muestra que tan texturado es el material respecto al ordenamiento aleatorio.

Comparando estos resultados con los de la Figura 5-9 puede observarse que a medida que el diámetro crece tanto la textura como σ crecen, indicando una fuerte relación entre el ordenamiento vertical y el diámetro [97–99].

Muestra	Diámetro (nm)	Textura (plano 0002)	σ	Tiempo de deposición (s)	Temperatura (°C)	[Zn ²⁺] (mM)
ZnOda	45	4.17	1.23	3600	80	0.1
ZnOdb	60	6.82	2.12	5400	80	1.0
ZnOdc	130	7.74	2.40	5400	70	1.9
ZnOdd	225	7.72	2.39	5400	60	1.0

Tabla 5-2 resultados de la morfología para las muestras de *NHs* de *ZnO* y los parámetros de crecimiento de las muestras seleccionadas.

En la Figura 5-10 (a) pueden observarse los espectros de *TT* de las muestras, los espectros presentan la misma forma de escalón ya observada. Un crecimiento rápido en las proximidades del borde de absorción y posteriormente un estacionamiento en el crecimiento hacia grandes longitudes de onda. Algo similar ocurre con los espectros de *DT* (b), en este caso puede observarse como los distintos espectros de *DT* van variando de forma desde la *DT* del sustrato cambiando la intensidad de la señal (mayor cantidad de luz difusa) y modificándose la posición del pico y su ancho espectral. Como ya se observó previamente, las muestras que exhiben la mayor *TT* son aquellas que tienen la menor *DT*, además se observa que cuanto mayor es la *DT* en la región comprendida entre los 400 y 600 nm aproximadamente mayor es la curvatura en los espectros de *TT* en esa región.

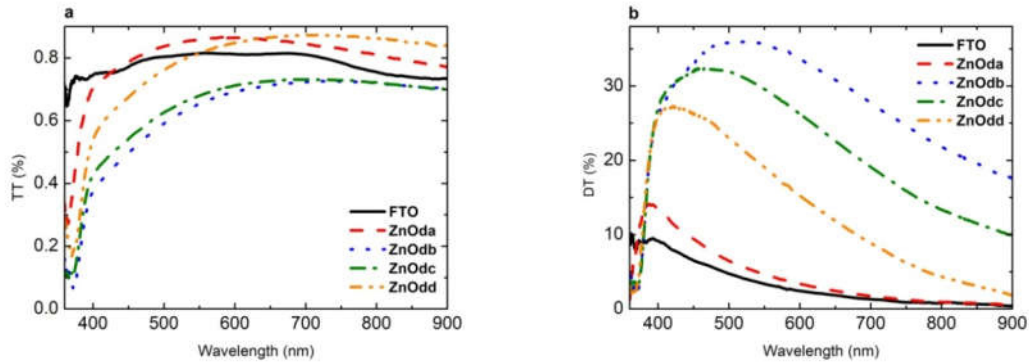


Figura 5-10 (a) Transmitancia Total y Transmitancia difusa (b) para los distintos *NHs* de *ZnO*.

Considerando los tiempos de deposición de los *NHs* (que se pueden vincular al largo de los mismos [102]), es posible observar la misma tendencia en los espectros de *TT* que la observada en las muestras crecidas con seed layers. Conforme aumenta el largo de los *NHs* tenemos una menor *TT* y una mayor *DT* (ver subfigura (b)), sin embargo hay una variación de la magnitud de los espectros entre las tres medidas depositadas durante 5400 s. Estas variaciones entre las diferentes muestras podrían estar ocasionadas en las diferentes concentraciones y temperaturas del baño utilizadas que también pueden ocasionar cambios en la longitud de los *NHs*[103–105]. Sin embargo, si se estudia dicha variación teniendo en cuenta los coeficientes de textura y σ se puede observar como a medida que aumenta la orientación de las muestras disminuye la *DT* y aumenta la *TT*. Esto puede estar ocasionado en que en las muestras con los mayores valores de textura y orientación los *NHs* se encuentren mucho más verticales. Esta tendencia se observa claramente en la muestra *ZnOdd* donde los *NHs* están muy próximos entre sí. Este mayor grado de orientación en la morfología lleva a una disminución de la reflexiones en el interior de la nanoestructura llevando a una menor dispersión de la luz en esas muestras y una mayor *TT* [87,88]. Para la muestra *ZnOda* se observa un comportamiento muy diferente ya que presenta la menor *DT* y la mayor *TT*. Este comportamiento puede estar ocasionado en el pequeño diámetro y menor longitud de los *NHs*, que dan lugar a una capacidad de dispersión de la luz reducida para esta muestra.

Los espectros de haz de transmitancia para estas muestras, se presentan en la Figura 5-11. El haz repite la estructura observada en los espectros de *DT* donde se destaca el incremento en el ancho de los espectros que lleva a valores del H_T mayores de 25% de luz transmitida de forma difusa en todo el rango de trabajo para la muestra *ZnOdb*. Además, se destaca el comportamiento de la muestra *ZnOda* que presenta un espectro de haz muy similar al del substrato de vidrio/*FTO*, esto da soporte a la hipótesis del bajo poder de dispersión por parte de los *NHs* más pequeños.

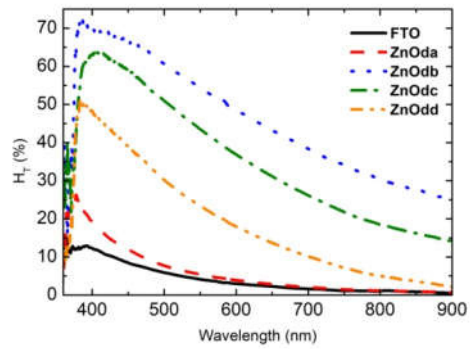


Figura 5-11 Haze de Transmitancia para las muestras de NHs de ZnO.

En la Figura 5-12 puede observarse la dependencia de la pendiente de los espectros de *TT* con el diámetro de los NHs de ZnO (subfigura (a)). En la subfigura (b) puede observarse la dependencia de A_1 con la posición del pico de la *DT* (λ_{peak}^{DT}). En este caso, λ_{peak}^{DT} se ubicó entre 390 y 530 nm que es una región mucho más próxima al borde de absorción del ZnO que para las muestras anteriores. Si bien hay una oscilación en las pendientes la tendencia general es la de una disminución de A_1 a medida que λ_{peak}^{DT} se aleja del borde de absorción del ZnO. En este caso, como la región para la variación de λ_{peak}^{DT} es próxima al borde de absorción, a medida que se desplaza el pico de *DT* mayor es la absorción sub-banda disminuyendo así la pendiente de la *TT*.

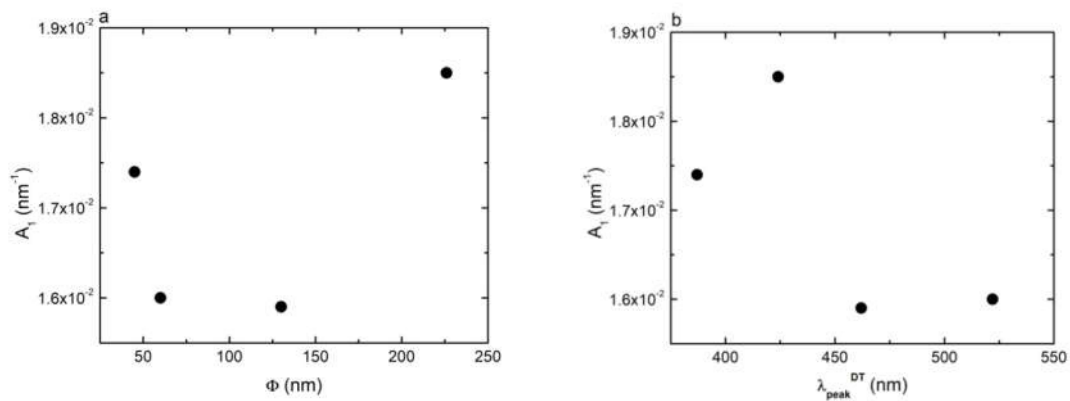


Figura 5-12 (a) pendientes de las curvas de *TT* y posición del pico del diámetro. (b) pendiente de *TT* como función de la posición del pico de la *DT*.

Finalmente para completar el estudio de las propiedades ópticas en la Figura 5-13 se pueden observar los espectros de *DRi* para las muestras de *NHs* de *ZnO*. Se observa una forma similar a las previamente reportadas en los espectros de *DRi* aunque los picos de los espectros son más estrechos que los previamente observados. En este caso, se destaca que la intensidad de los espectros sigue el mismo comportamiento que el observado para la *DT* lo que indica que las muestras *ZnOdb* y *ZnOdc* efectivamente tienen un mayor poder de dispersión de luz. Para la muestra *ZnOda* se observa que el espectro es sumamente similar al del Substrato de vidrio/*FTO* indicando que esencialmente la muestra no dispersa luz. Los picos de los espectros se ubican en una región pequeña comprendida entre 390 y 420 nm. En la subfigura (b) puede observarse un acercamiento de la región donde se ubican los picos para los espectros normalizados. En este caso tenemos un corrimiento hacia mayores longitudes de onda con el diámetro de los *NHs*, destacándose que la diferencia en la posición del pico entre las muestras *ZnOdb c* y *d* es muy pequeña. La diferencia entre los picos de *ZnOda* y *ZnOdb* puede explicarse en la diferencia de diámetros de la misma forma que se observó en las muestras anteriores o en el modelo desarrollado.

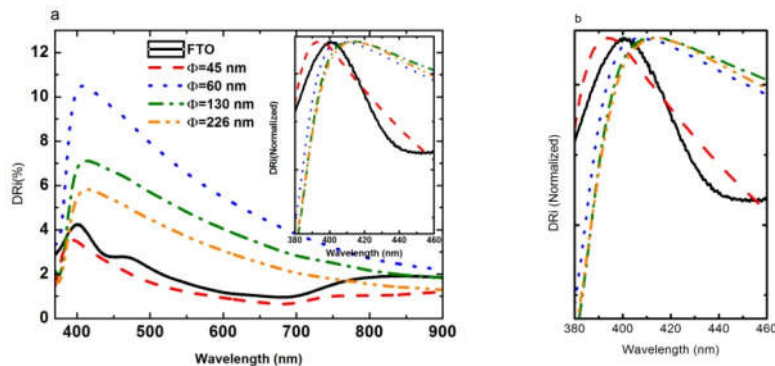


Figura 5-13 (a) Espectros de *DRi* para las diferentes muestras de *NHs* de *ZnO*, (b) los mismos espectros normalizados y enfocados en la zona del pico de la reflectancia.

5.3.1 Resumen de los Resultados.

En esta sección se estudió un conjunto de muestras de *NHs* de *ZnO* que permitió confirmar algunas de las tendencias observadas anteriormente con el diámetro, el largo y la densidad de los *NHs*. Adicionalmente, se encontró una dependencia importante con la forma en la que los *NHs* se ordenan en la muestra y la cantidad de luz difusa. En particular, se observa que los *NHs* menos ordenados presentan una mayor *DT* y *DRi* que *NHs* de similar largo pero más verticales. En este conjunto de muestras la proximidad del pico de la *DT* al borde de absorción provoca que los efectos de absorción sub-banda sean importantes manifestándose en una disminución de la pendiente en los espectros de *TT*.

5.4 Muestras de pequeño diámetro.

En esta sección se va a realizar un estudio focalizado en muestras de menor diámetro para ilustrar la complejidad del fenómeno de dispersión de la luz en las nanoestructuras de ZnO . En la Tabla 5-3 se observan los resultados de la morfología de las muestras estudiadas en esta sección. En la Figura 5-14 se presentan distintos espectros de DRi (a), TT (b), transmitancia difusa (c) y haze (d) para NHs de ZnO . A pesar de ya haber sido estudiadas previamente, se eligen estas muestras para distinguir sus peculiaridades. Para las reflectancias se puede observar una gran diferencia entre la magnitud de los espectros, se pasa de reflectancias menores al 3% a valores mayores de 20% en el pico de la DRi . También se observa una diferencia de 20% en los valores de TT en el visible/NIR y en la forma de los espectros de DT , aunque para el caso de los espectros de TT la forma no se ve muy cambiada pero si lo hace su valor máximo. Se destaca que para las muestras de menor diámetro hay ciertas oscilaciones en el espectro ocasionadas por los efectos de interferencia [88,94,95], este efecto desaparece para las muestras de mayor diámetro debido al aumento de la rugosidad de la interfaz aire/ ZnO . El espectro de DT es el que presenta la variación más interesante ya que no sólo hay un aumento en la intensidad de la señal sino que también un gran corrimiento en la posición del pico con el diámetro. La muestra de 90 nm de diámetro no sigue completamente este patrón ya que el pico de la DT ocurre a menor longitud de onda que el pico de la muestra de diámetro 50 nm.

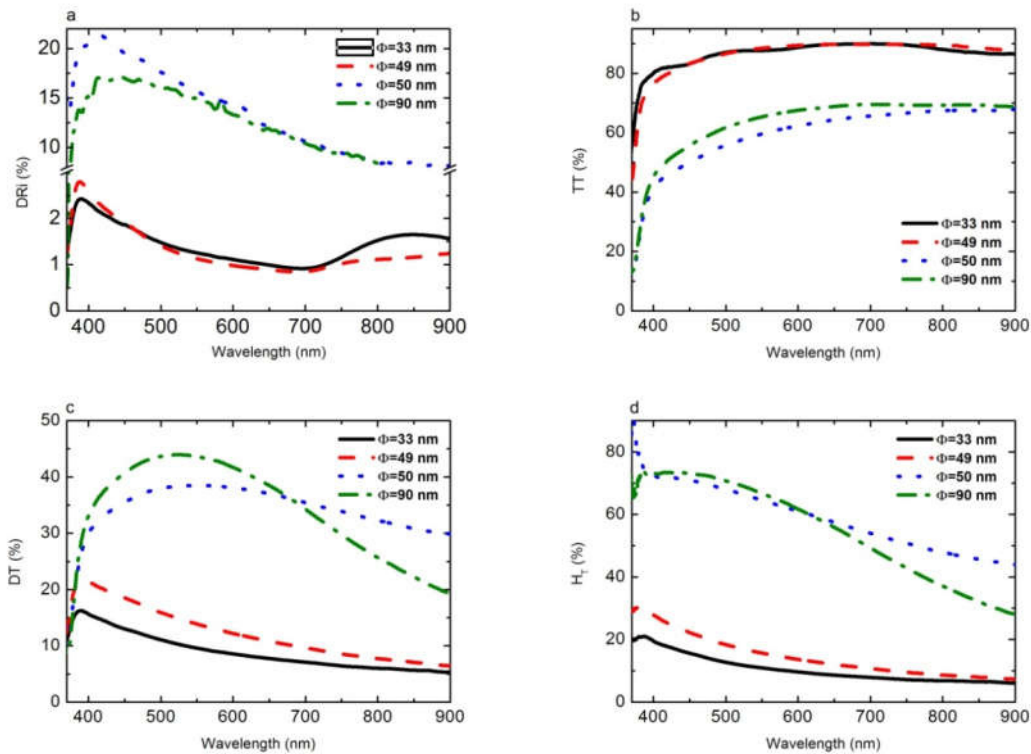


Figura 5-14 Espectros de DRi (a) –observar el corte en la escala vertical- (b) transmitancia total (c) transmitancia difusa y haze (d) para distintas muestras de diámetro pequeño.

A partir de los resultados de la Tabla 5-3 y de las imágenes *SEM* de la Figura 5-15 se puede entender la diferencia entre los distintos espectros de transmitancia obtenidos mediante la diferencia en la textura de las muestras. Se puede ver como para la muestra 2 con menor textura (y ordenamiento de los *NHs*) y la mayor densidad de nanohilos no presenta las oscilaciones de interferencia en el espectro de *TT* y tiene una mayor *DT* respecto a la muestra 1. La diferencia observada en los espectros de las muestras 3 y 4 puede explicarse en esta misma diferencia entre la densidad y la textura. La muestra 3 exhibe la menor textura y mayor densidad (respecto a la muestra 4) y presenta una menor *TT*. Para la *DT* el comportamiento es diferente ya que se presenta un gran cambio en la forma del espectro que es esencialmente plano para la muestra 3 y al de pico bien definido (y ancho) para la muestra 4. Finalmente, se puede observar una gran diferencia entre las densidades de los *NHs* (de casi un orden de magnitud), al ser muestras de pequeño diámetro la capacidad de dispersión de la luz será pequeña [65,66]. Por lo tanto, es esperable que los *NHs* de diámetro pequeño muy densamente empaquetados se comporten de forma efectiva como una película delgada con cierta textura. Este comportamiento podría ocurrir de la misma forma en la que ocurren los efectos de gradiente de índice de refracción, donde debido al pequeño tamaño de las estructuras la luz (de mayor longitud de onda que el tamaño de las estructuras) perciben un medio efectivo que comparte propiedades de los medios que lo conforman [39,92,95,106]. En las muestras con *NHs* más espaciados, el efecto de medio efectivo puede ser más débil haciendo que el efecto de la dispersión de la nanoestructura sea más importante.

Muestra	Diámetro (<i>nm</i>)	Textura (plano 0002)	N ($n^{\circ} \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$)
1	33	1.8	20
2	49	1.6	45
3	50	1.4	3.2
4	90	2.0	2.2

Tabla 5-3 resultados de la morfología para las muestras de *NHs* de *ZnO*.

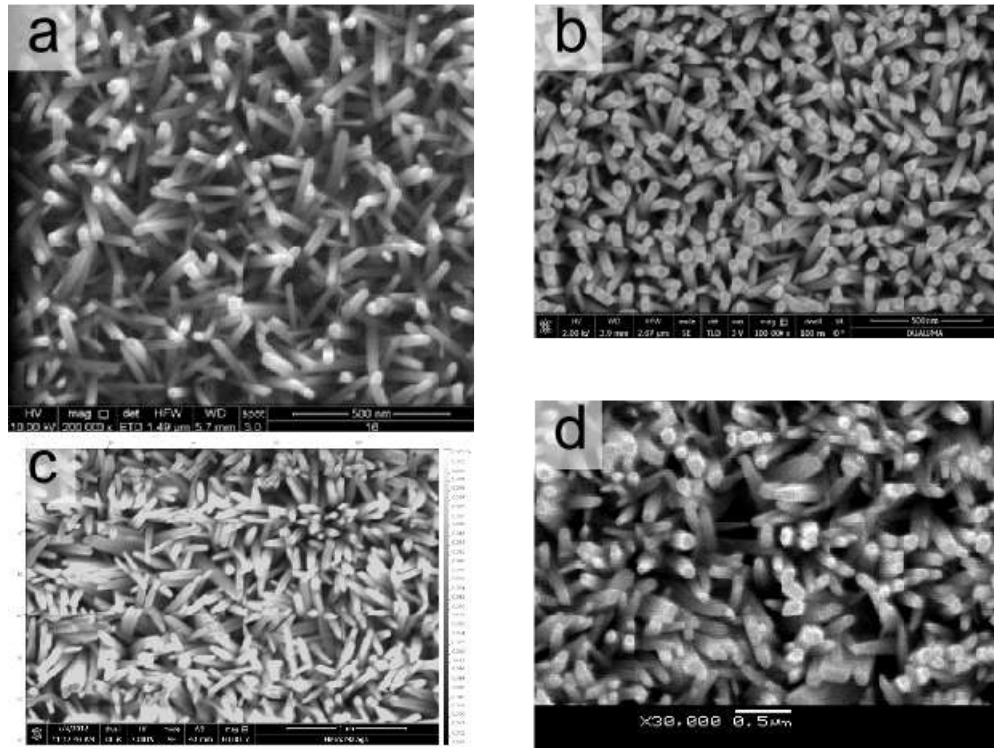


Figura 5-15 Imágenes SEM de los diferentes NHs de pequeño diámetro (a) 33 nm, (b) 49 nm, (c) 50 nm y 90 nm (d). La escala de la subfigura (c) es de 1 μm .

5.4.1 Resumen de los Resultados.

En este conjunto de muestras de pequeño diámetro se encontró un nuevo comportamiento asociado a la morfología de *NHs* de estas muestras. En particular, la pequeña capacidad de dispersar la luz que presentan los *NHs* de pequeño diámetro genera una nueva dinámica para la dispersión de la luz de las muestras. De esta forma se encontraron dos tipos de comportamiento, en el primero los *NHs* con una densidad baja presentan una capacidad de dispersar la luz alta. Esta capacidad se manifiesta en una alta *DT* y alta *DRI* que provocan una baja *TT*. Para las muestras de mayor densidad el alto grado de empaquetamiento entre las muestras genera una menor capacidad de dispersar la luz y las muestras presentan una baja *DT* y *DRI*, como consecuencia estas muestras son más transparentes. Al igual que con las muestras del diseño experimental la textura es capaz de explicar las diferencias observadas en los espectros de los dos subgrupos.

5.5 Estudio a partir de las secciones eficaces de scattering y absorción.

En esta sección se vuelven a estudiar algunas de las muestras ya previamente estudiadas. El objetivo es ayudar a la interpretación de los resultados mediante el uso de modelos de dispersión de la luz en *NHs* basados en el cálculo de las secciones eficaces de scattering y absorción. El modelo a usar será el descrito en el capítulo anterior con dos alternativas para el cálculo de los valores medios de las secciones eficaces. En la primera aproximación se calcularon las secciones eficaces para un arreglo de *NHs* con una distribución de diámetros centrada en el diámetro medio obtenido a partir de imágenes *SEM* (ver Tabla 5-4) y otro enfoque donde se considera un único arreglo de *NHs* de diámetro fijo. A los ajustes obtenidos a partir del primer enfoque se los denotará como R_{μ} y al segundo enfoque R_{ϕ} . Para cada cálculo se consideraron diferentes rangos de inclinaciones para el valor medio y diferentes anchos de las distribuciones de diámetros.

Muestra	ZnO_1	ZnO_2	ZnO_3	ZnO_4
Diámetro medio (nm)	49	90	110	220

Tabla 5-4 Diámetros de las muestras consideradas en este estudio a partir de la teoría de Mie.

En la Figura 5-16 pueden observarse los espectros de *DRi* y los diferentes ajustes obtenidos para las cuatro muestras consideradas. En este caso y a diferencia de las figuras anteriores en este capítulo las figuras se muestran en la región comprendida entre 370 y 800 nm. Esto se debe a que para el cálculo de las secciones eficaces de los *NHs* fue necesario recurrir a datos tabulados de las constantes ópticas del ZnO y se encontraron datos hasta los 800 nm. En (a) podemos observar un buen acuerdo entre las posiciones de los resultados experimentales y los ajustes realizados, donde la posición del pico de R_{μ} es más próxima y también más ancho que el pico obtenido a partir de R_{ϕ} (aunque las diferencias son muy pequeñas). Para la muestra en que la *DRi* es muy baja y (en particular) es similar a la reflectancia del sustrato de vidrio/*FTO* se optó por hacer el ajuste considerando que $R_s = 0$. Para mayores longitudes de onda tenemos que los espectros obtenidos a partir de los ajustes tienden a cero mientras que el experimental reproduce las estructuras observadas en el espectro del sustrato de vidrio/*FTO* (ver Figura 5-13 (a)). Esta discrepancia puede estar ocasionada en que la reflectancia del sustrato no fue considerada para el cálculo.

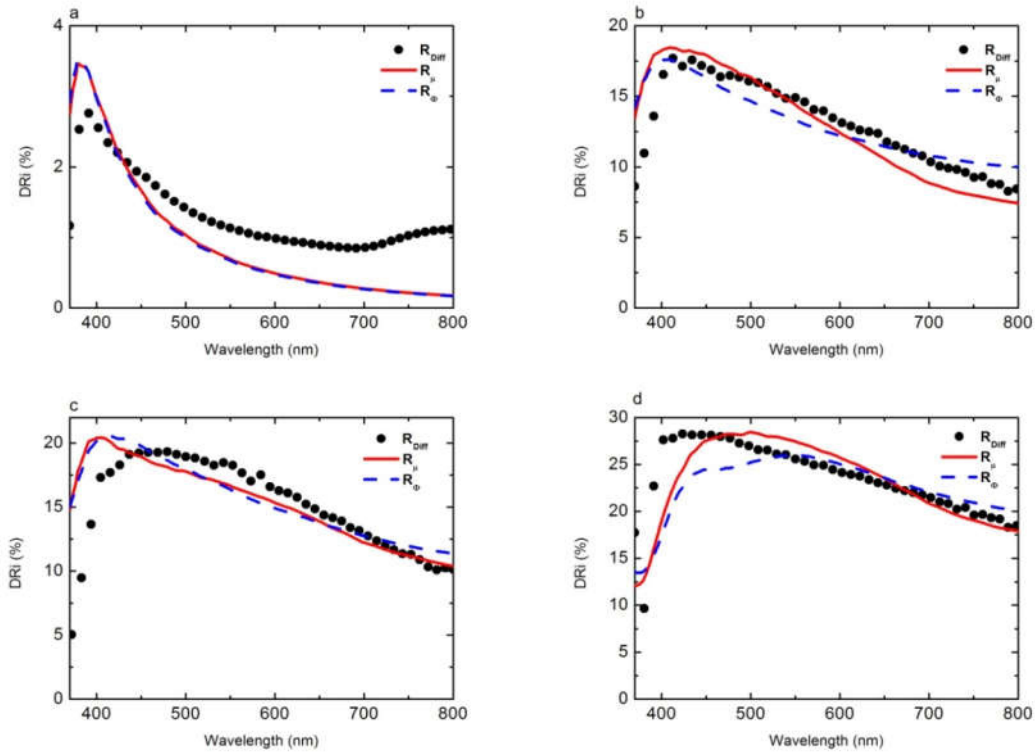


Figura 5-16 Espectros de Reflectancia Difusa para las diferentes muestras con distintos diámetros (a) ZnO_1 , (b) ZnO_2 , (c) ZnO_3 , y ZnO_4 (d) las curvas continuas se corresponden con el ajuste realizado según R_μ y la discontinua con R_ϕ .

Dado que el diámetro es uno de los parámetros más importante en la teoría de Mie, en la Figura 5-16 se pueden observar los ajustes obtenidos para muestras con diferentes diámetros medios (a) 49 nm , (b) 90 nm , (c) 110 nm y (d) 220 nm respectivamente. Se pueden observar diferentes comportamientos de los ajustes conforme crece el diámetro de los NHs . En (a), (b) y (c) puede observarse que los ajustes son mayores a los resultados experimentales en la región de longitudes de onda corta. Esto trae aparejado un pequeño corrimiento en la posición del pico de la reflectancia para estos ajustes. Este comportamiento no se verifica para la muestra de mayor diámetro donde los ajustes subestiman la reflectancia experimental. Para mayores longitudes de onda, en todos los casos se observa como ambos ajustes representan de muy buena manera los resultados experimentales, sobre todo a medida que el diámetro de los NHs se incrementa. Este comportamiento también puede observarse en la sección 5.9.2 del anexo, donde se presentan los resultados de dichos ajustes sobre otro conjunto de muestras. De la comparación entre ambos enfoques considerados se desprende que R_μ se desempeña mejor que R_ϕ indicando que la distribución de diámetros juega un papel importante en la definición de las propiedades de dispersión de la luz en las nanoestructuras. Además, se puede observar como para diámetros pequeños la posición del pico es subestimada por las simulaciones y a medida que aumenta el diámetro la posición del pico se ve sobrestimada. Este

comportamiento también puede ser observado en el anexo 5.9.2 para las muestras con diámetros de 50 y 140 nm de diámetro.

En la Tabla 5-5 se presentan los principales parámetros utilizados para el cálculo asociado con el modelo de Mie desarrollado en el capítulo anterior. También se presentan los resultados para el parámetro $N\delta$, el subíndice μ y Φ representan el resultado para el ajuste que incluye el promedio en los diámetros (subíndice μ) o si sólo se promedia en la distribución de ángulos (Φ). En el caso de promediar en ángulos y diámetros se usaron distintos intervalos de ángulos (Θ_1 y Θ_2). Aunque como se observó en el capítulo anterior no se obtiene una gran diferencia en las formas de los espectros de reflectancia. Para el ajuste promediando sólo en la distribución de ángulos se uso en todos los casos el mismo rango comprendido entre 5° y 90° .

Muestra	$\langle \Phi \rangle$ (nm)	Φ_1 (nm)	Φ_2 (nm)	σ_Φ (nm)	$N\delta_\mu$ (nm ⁻¹)	$N\delta_\Phi$ (nm ⁻¹)
ZnO_1	49	28	73	7	1.71×10^{-2}	1.15×10^{-2}
ZnO_2	90	40	140	5	1.17×10^{-2}	9.4×10^{-4}
ZnO_3	110	40	180	15	8.8×10^{-3}	9.19×10^{-4}
ZnO_4	220	100	300	30	1.3×10^{-3}	4.95×10^{-4}

Tabla 5-5 Parámetros usados en el modelo y resultados para el parámetro de ajuste.

Otro producto que se puede obtener a partir del ajuste de las Reflectancias son los espectros de transmitancia total. En la Figura 5-17 pueden observarse los espectros de TT obtenidos a partir de los dos ajustes realizados. Para longitudes de onda cortas los espectros TT calculados presentan una estructura asociada con el borde de absorción del ZnO, que es más evidente para los espectros obtenidos a partir de R_μ . Además, puede observarse cómo para diámetros chicos ambos resultados representan muy bien a los resultados experimentales mientras que para diámetros grandes los espectros presentan una separación importante. En particular y a pesar de la diferencia entre los espectros se destaca que se mantienen las tendencias hacia grandes longitudes de onda. La única excepción es el caso de la muestra de 220 nm de diámetro que exhibe un espectro plano contra la tendencia creciente del resultado de los ajustes. La aparición de las oscilaciones en los espectros experimentales se debe al uso del espectro de TT del sustrato de vidrio/FTO en el cálculo. Esto se debe a que el modelo no incluye la transmitancia del sustrato a la hora de calcular el espectro de transmitancia aunque su efecto aparece en el espectro medido. Por lo tanto, el espectro medido se corrigió por la transmitancia del sustrato de las muestras para compararlo con el resultado de la simulación, la transmitancia de la capa de NHs T_{sample} puede obtenerse a partir de

$$T_{meas} = T_{sample} \cdot T_{FTO} \quad (4.4)$$

Donde T_{meas} y T_{FTO} son las transmitancias medidas por el equipo y la transmitancia del sustrato respectivamente. La comparación se realiza entre T_{sample} y el resultado de las simulaciones. Dado que el espectro del sustrato suele presentar oscilaciones al utilizar la ecuación (4.4) estas oscilaciones se agregan artificialmente al espectro experimental. Esta es la razón de que los espectros de la Figura 5-17 presentan oscilaciones.

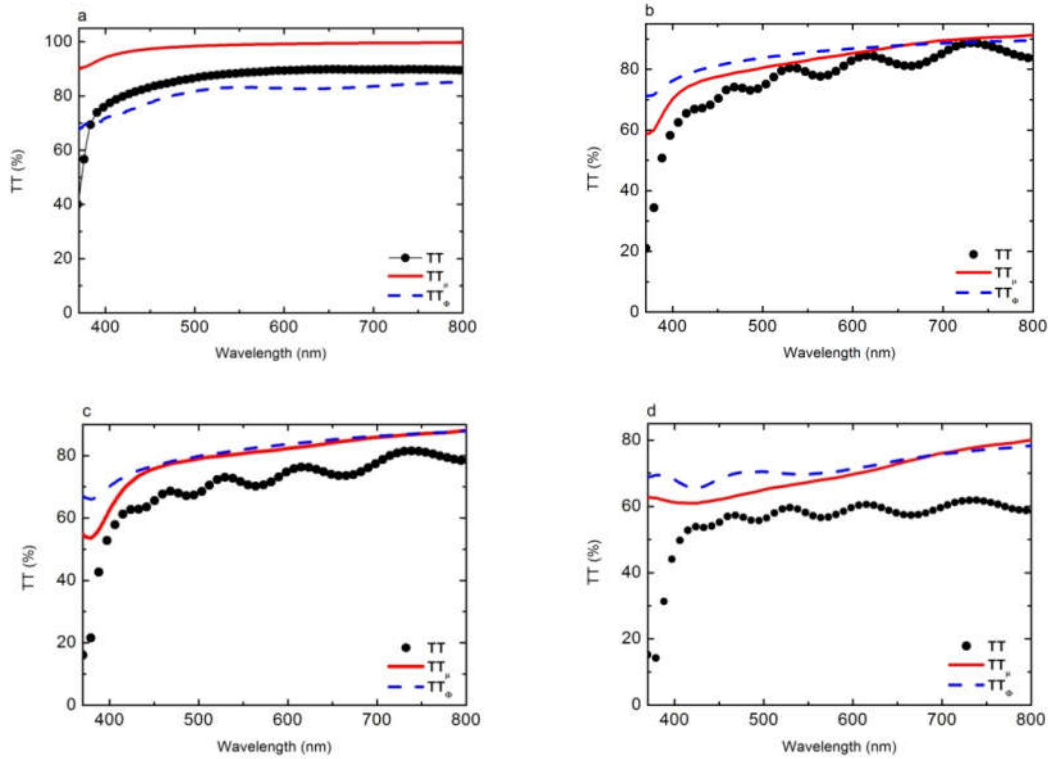


Figura 5-17 Espectros de Transmitancia Total para las diferentes muestras (a) ZnO_1, (b) ZnO_2, (c) ZnO_3, y ZnO_4 (d) las curvas continuas se corresponden con el ajuste realizado según $R_{\mu} (TT_{\mu})$ y la discontinua con $R_{\phi} (TT_{\phi})$.

$$R_{\phi} (TT_{\phi}).$$

Para ayudar a la comparación de las distintas muestras en la Figura 5-18 pueden observarse los espectros de haz de transmitancia de las diferentes muestras. Se destaca el amplio rango de valores de Haze obtenidos entre las diferentes muestras, desde valores menores al 20 % para las muestras de menor diámetro a valores superiores al 70 % para las muestras de mayor diámetro.

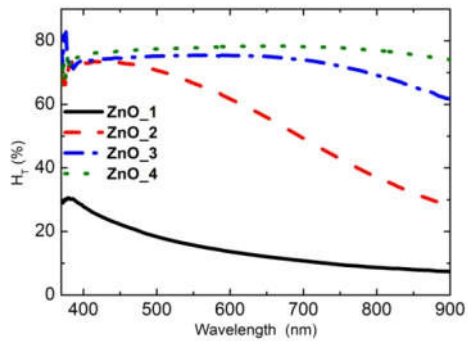


Figura 5-18 Espectros de Haze de Transmitancia para las diferentes muestras.

5.5.1 Resumen de los Resultados.

El modelo desarrollado a partir de la teoría de Mie para la dispersión de la luz por *NHs* permitió estudiar la forma de los espectros obtenidos experimentalmente. A partir de este resultado es posible entender el comportamiento de las muestras como el resultado de las propiedades de dispersión de la luz de un conjunto de *NHs*. Los resultados del modelo muestran las mismas tendencias con el diámetro y la densidad o el largo que se observan experimentalmente. En particular, se destaca que este modelo permite reproducir los resultados experimentales de muy buena forma a pesar de la complejidad y la variabilidad de los espectros obtenidos experimentalmente. Este modelo también permite obtener una muy buena representación para los espectros de *TT* que no están incluidos en el cálculo del ajuste de datos sino que se obtienen como subproducto del ajuste del espectro de *DRI*.

5.6 Dispersión de la luz en Nanoestructuras de CuSCN.

El Tiocianato Cuproso (*CuSCN*) es un material tipo-p que típicamente presenta un borde de absorción directo ubicado en energías de entre 3.4 y 3.7 eV, aunque se han encontrado valores de hasta 3.9 o 3.94 eV en películas delgadas [107]. En cuanto a su estructura cristalina, presenta dos fases polimórficas denominadas α y β , siendo la β la más común y estable de las dos. Para esta fase, se ha reportado un borde de absorción directo ubicado ca. 3.5 eV y también uno indirecto cercano a los 3.9 eV [108]. Teniendo en cuenta la gran energía de bandgap de este material, el *CuSCN* es un material transparente que le permite ser comúnmente utilizado como medio conductor de huecos y para rellenar vacíos en celdas solares inorgánicas (ya que no entorpece la absorción óptica) [107,109–111].

Para el estudio de las propiedades ópticas de las nanoestructuras de *CuSCN* además del estudio de las propiedades de dispersión de la luz, se midió el espectro de Reflectancia Difusa en una dirección fija en el ultravioleta (UV). Esta medida consiste en la iluminación casi normal de la muestra y la detección de la luz en una dirección diferente a la esperada siguiendo la ley de Snell, esta medida es un complemento que permite la determinación de la energía de bandgap del material [38,112]. Para distinguir los dos espectros de reflectancia difusa, denominaremos R_{diff}^{UV} a la reflectancia usada para determinar el bandgap y DRi para la medida obtenida a partir de la esfera integradora como en las secciones anteriores.

Teniendo en cuenta las diferentes caracterizaciones realizadas, esta sección se dividirá en el estudio de las propiedades de dispersión de la luz en la región del espectro visible (por su uso como ventana conductora de huecos) y en la caracterización en el ultravioleta para la determinación de la región de transparencia.

En la Figura 5-19 pueden observarse diferentes imágenes *FE-SEM* (Field Emission Scanning Electron Microscopy) a 45° de las nanoestructuras de *CuSCN* obtenidas al variar la razón de concentración de precursores (r). Puede observarse como a medida que aumenta r cambia la morfología de los *NHs*. En particular, se observa un paulatino aumento del diámetro de los *NHs* hasta que comienzan a compactarse uno con el otro formándose las estructuras que se observan en las subfiguras (e) y (f) [55].

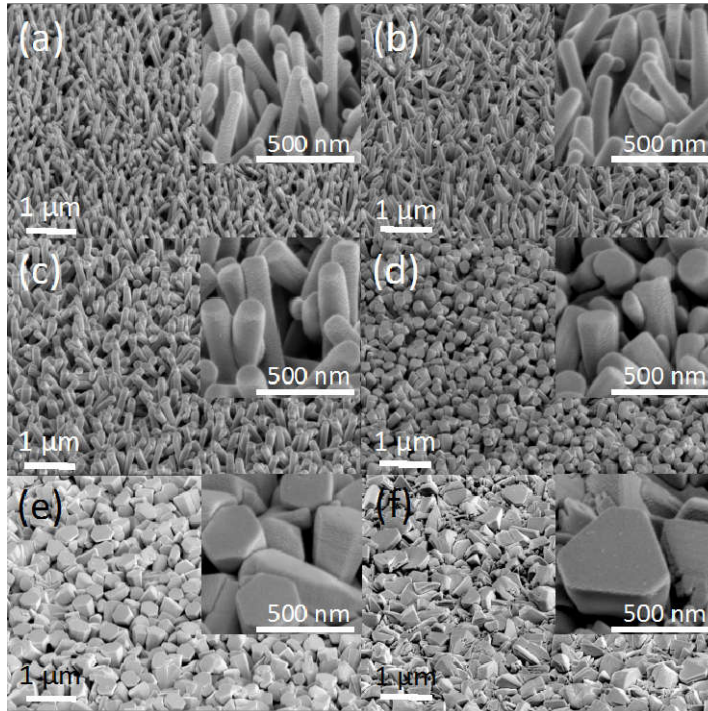


Figura 5-19 Imágenes FE-SEM a 45° de las distintas nanoestructuras de $CuSCN$ crecidas por electrodeposición sobre la capa semilla de $CuSCN$ para diferentes valores del cociente r . (a) 0.25, (b) 0.42, (c) 0.54, (d) 0.67, (e) 2.00, y (f) 4.00. Cada subfigura tiene un inset de mayor magnificación de la misma muestra. Figura extraída de [55].

El cambio en la morfología puede observarse más claramente en la Figura 5-20 donde se presenta el diámetro medio de los NHs y el aspect ratio (cociente entre el largo y el diámetro) como función del cociente r . Puede observarse como el aumento de r lleva a un incremento del diámetro medio haciendo disminuir el aspect ratio desde un valor de 20 hasta 5 [55].

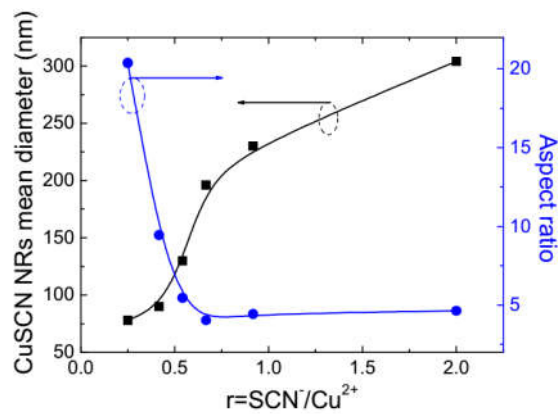


Figura 5-20 Diámetros medios y aspect ratio en las nanoestructuras de $CuSCN$. Figura extraída de [55].

5.6.1 Transmitancia

El espectro de TT para las muestras crecidas a distintos cocientes r puede observarse en la Figura 5-21. Los espectros presentan la típica forma de las transmitancias para muestras nanoestructuradas de otros materiales semiconductores como el ZnO [36,95,113]. Como se indicó más arriba el $CuSCN$ es un material transparente y nos interesa estudiar las propiedades de dispersión de la luz visible. En particular la influencia de la morfología del material en las propiedades ópticas, con este fin la región estudiada será la que se encuentra entre 380 y 900 nm . Por esta razón, no se espera observar el borde de absorción en la Figura 5-21, sin embargo es posible observar un suave incremento de la transmitancia en la región entre 370 y 550 nm usualmente asociado a la presencia del borde de absorción en la región del UV ($\lambda_g < 370$ nm) [36,95,113]. En la subfigura (a) pueden observarse los espectros de las muestras crecidas con cocientes molares de 0.25 , 0.67 , 2.0 y 4.0 respectivamente, en la subfigura (b) se observan los espectros para las muestras crecidas con 0.42 , 0.54 , 0.67 y 0.92 respectivamente. Comparando ambas subfiguras, se puede apreciar como la mayor variación entre los espectros de TT ocurre cuando se tiene un gran rango de valores del cociente molar. Todos los espectros presentan un incremento suave hacia el visible que parece tener cierta dependencia con el valor de r . Para estudiar esta dependencia se puede comparar la pendiente de los espectros de TT en pequeñas longitudes de onda como se hizo con anterioridad para el ZnO . Estos resultados se presentan más adelante en el texto junto con los resultados obtenidos a partir del estudio de la DT .

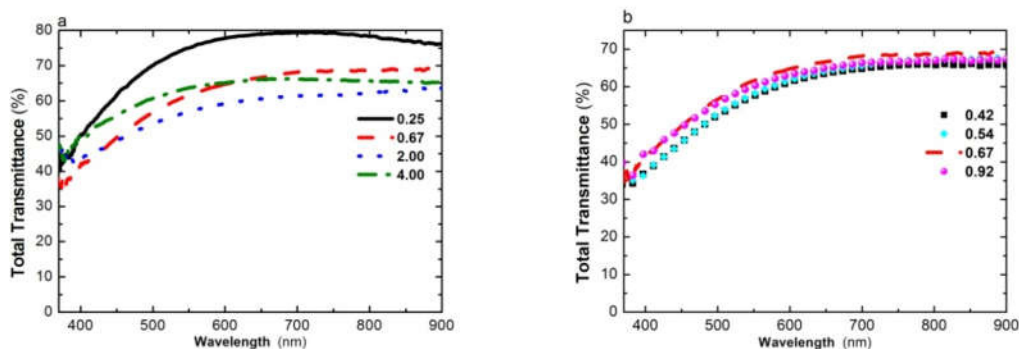


Figura 5-21 (a) Espectros de Transmitancia Total para las nanoestructuras de $CuSCN$ (a) muestras crecidas con la razón molar 0.25 (curva continua), 0.67 (curva discontinua), 2.0 (curva punteada) y 4.0 (puntos y líneas). (b) muestras crecidas con la razón molar 0.42 (cuadrados), 0.54 (rombos), 0.67 (curva discontinua) y 0.92 (círculos).

Los espectros de DT se presentan en la Figura 5-22, se observa un pico bien definido (aunque ancho) ubicado entre 400 y 470 nm que muestra muy poca dependencia con la razón molar. Hay una excepción para la muestra correspondiente a $r = 0.25$ que presenta un pico ubicado ca. 400 nm , sin

embargo el resto de los espectros se encuentran ubicados en una región no mayor a 30 nm . Además, se puede observar un incremento en la intensidad del pico de la DT con el cociente molar para valores de r mayores a 0.25 , finalmente no se observa ningún cambio significativo en la forma del espectro. En la subfigura (b) puede observarse los espectros de DT para otros cocientes molares, en este caso se observa que los espectros presentan muy poca variación entre ellos al igual que la TT . Este pequeño cambio en los espectros puede asociarse con la morfología de las muestras, en particular, con el cambio en el aspect ratio de las muestras (ver Figura 5-20) que se mantiene casi constante para valores de r mayores a 0.5 [55].

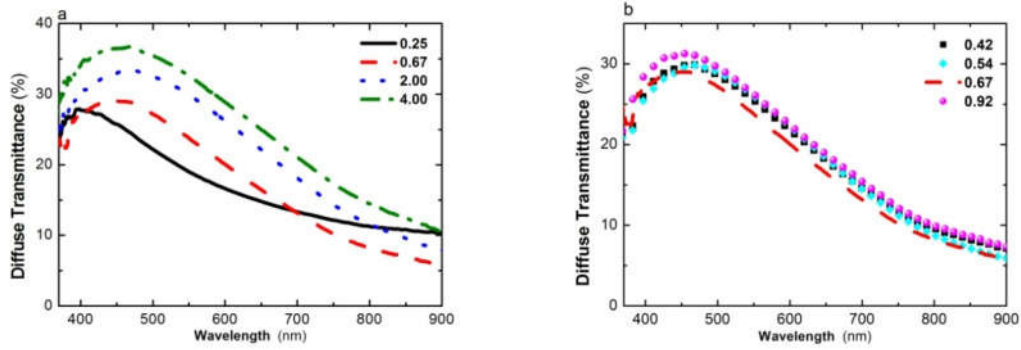


Figura 5-22 (a) Espectros de Transmitancia Difusa para las nanoestructuras de $CuSCN$ (a) muestras crecidas con la razón molar 0.25 (curva continua), 0.67 (curva discontinua), 2.0 (curva punteada) y 4.0 (puntos y líneas). (b) muestras crecidas con la razón molar 0.42 (cuadrados), 0.54 (rombos), 0.67 (curva discontinua) y 0.92 (círculos).

La comparación entre las pendientes de las curvas de TT y la posición de los picos de la DT (λ_{peak}^{DT}) en función de la razón molar puede observarse en la Figura 5-23 (a). Para valores de r menores a 0.67 la pendiente de los espectros de TT se incrementan con r , para valores mayores se presenta una disminución en la pendiente. Pero es acompañado por un nuevo incremento para $r = 2$ y $r = 4$. La única excepción a este comportamiento es la muestra de $r = 0.25$ que exhibe la mayor pendiente. En cuanto a la posición del pico de DT para valores pequeños de r no se observa una gran variación entre las muestras, mientras que si se toma un rango de variación grande para r es posible observar corrimientos de hasta 80 nm en λ_{peak}^{DT} . En la Figura 5-23 (b) puede observarse la relación entre las posiciones del pico de la DT con el diámetro de los NHs . En (c) Podemos observar que las posiciones de los picos de la DT se encuentran entre 400 y 480 nm para todas las muestras. Estas ubicaciones hacen que el pico de DT no esté muy alejado del borde de absorción de la muestra. Se observa como a medida que λ_{peak}^{DT} aumenta la pendiente de los espectros de TT disminuye. Cuanto mayor es λ_{peak}^{DT} , más dispersión de la luz se tiene en la muestra (y hasta mayores longitudes de onda), reduciendo así la transmitancia total debido al aumento de la absorción subbanda. Esto se debe a que λ_{peak}^{DT} no está muy alejado de la posición del borde de absorción donde los efectos de absorción subbanda son importantes. Estos comportamientos muestran claramente la diferencia en las propiedades ópticas de estas nanoestructuras respecto a la observada típicamente en películas delgadas [107,109] y es un indicador de la capacidad de los nanohilos de dispersar luz, como se ha observado previamente en nanohilos de ZnO [95].

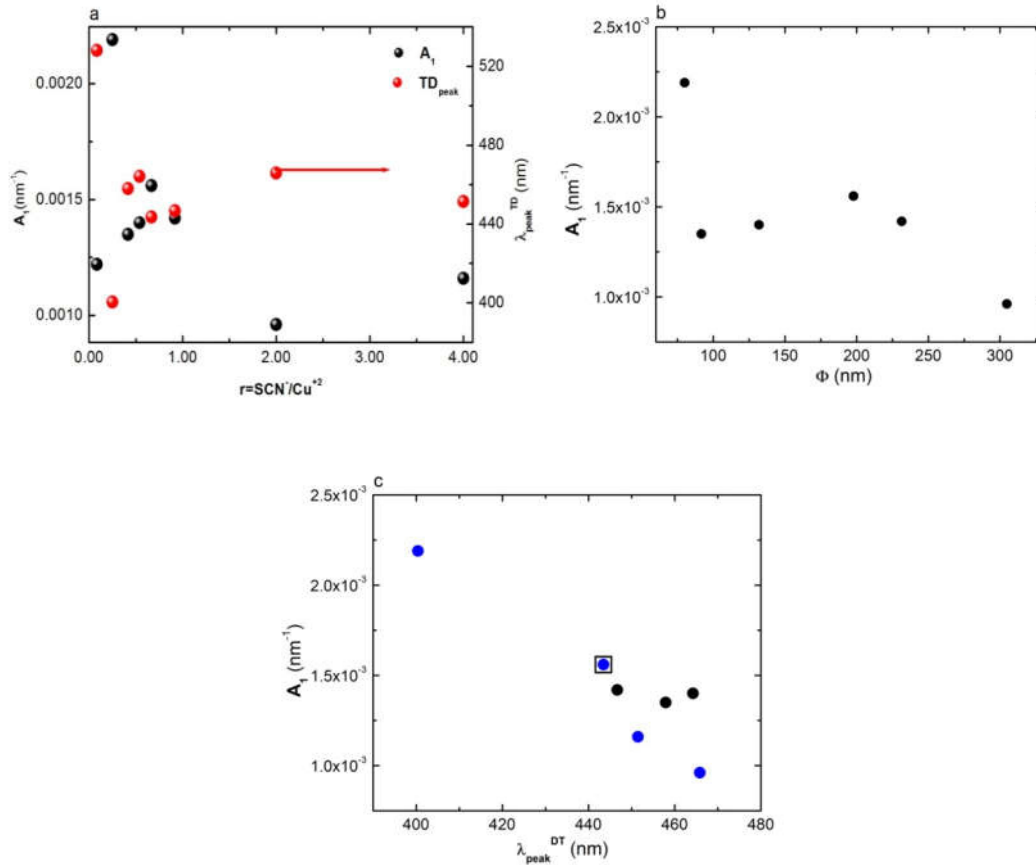


Figura 5-23 (a) pendientes de las curvas de TT y posición del pico de la DT como función de la razón molar r . (b) pendiente de TT como función del diámetro. (c) pendiente de TT como función de la posición del pico de la DT .

Finalmente como forma de estudiar la influencia de la dispersión de la luz en el espectro de transmitancia total se estudió el haz de transmitancia, este es una medida de la proporción de luz transmitida de forma difusa respecto del total transmitido. Los espectros de haz calculados para las diferentes nanoestructuras de $CuSCN$ pueden observarse en la Figura 5-24. Los espectros presentan un pico bien definido ubicado entre 400 y 450 nm (excepto para la muestra de 0.25 que se ubica ca. 380 nm). Además el incremento observado en DT con r lleva a un incremento y ensanchamiento del Haze, que le permite alcanzar valores de haze de hasta 25% en toda la región del espectro visible para las muestras crecidas con altos valores de r . Además, el ensanchamiento parece aumentar con el diámetro de los NH .

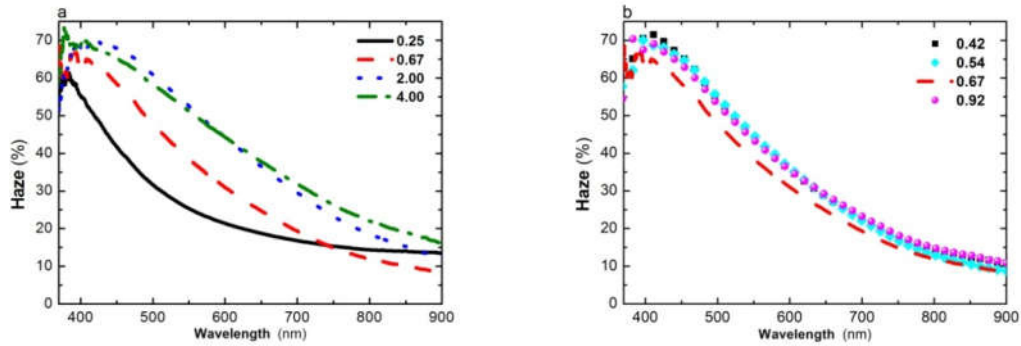


Figura 5-24 Espectros de Haze de Transmitancia para las nanoestructuras de *CuSCN* (a) muestras crecidas con la razón molar 0.25 (curva continua), 0.67 (curva discontinua), 2.0 (curva punteada) y 4.0 (puntos y líneas). (b) muestras crecidas con la razón molar 0.42 (cuadrados), 0.54 (rombos), 0.67 (curva discontinua) y 0.92 (círculos).

5.6.2 Reflectancia

Los espectros de *DRi* pueden observarse en la Figura 5-25, todos los espectros presentan un pico bien definido en longitudes de onda corta y un decaimiento suave para mayores longitudes de onda. El pico de *DRi* se encuentra entre 390 y 400 nm con excepción de la muestra de razón molar 0.25 que presenta un pico ca. 380 nm. La intensidad de los picos de *DRi* tiende a disminuir mientras que el ancho de los espectros aumenta con el cociente molar [55]. En la subfigura (b) puede observarse como no hay una gran variación de los espectros entre las diferentes muestras, aunque se puede observar el mismo comportamiento que en la subfigura (a) en la intensidad de la *DRi*.

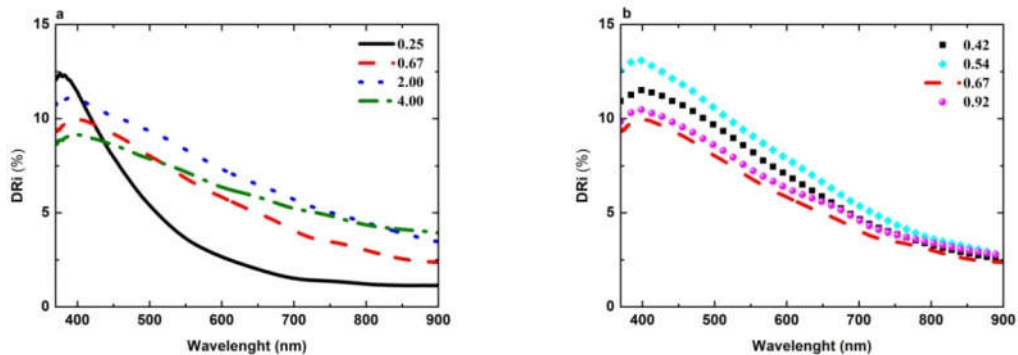


Figura 5-25 Espectros de Reflectancia difusa integrada para las nanoestructuras de *CuSCN* (a) muestras crecidas con la razón molar 0.25 (curva continua), 0.67 (curva discontinua), 2.0 (curva punteada) y 4.0 (puntos y líneas). (b) muestras crecidas con la razón molar 0.42 (cuadrados), 0.54 (rombos), 0.67 (curva discontinua) y 0.92 (círculos).

Para la determinación de la energía de bandap se utilizaron los espectros de R_{diff}^{UV} en la región comprendida entre 300 y 500 nm. Los espectros pueden observarse en la Figura 5-26. La energía del bandgap puede encontrarse calculando el máximo local del espectro de R_{diff}^{UV} [38,112] a partir de

$$\left. \frac{\partial R_{Diff}^{UV}}{\partial \lambda} \right|_{\lambda_g} = 0 \quad (4.5)$$

donde λ_g es la longitud de onda asociada con el energía del bandgap ($E_g \cong 1240/\lambda_g (nm)$)

Los resultados de la energía del bandgap se presentan en la Figura 5-26 (b) como función de la razón molar. Puede observarse como hay un corrimiento hacia menores energías de aproximadamente 150 meV a medida que se incrementa el valor de r . Este corrimiento puede relacionarse con lo observado en la Figura 5-20 para el diámetro de los NR. En las nanoestructuras es posible encontrar un comportamiento de este tipo con el tamaño de las nanoestructuras que se conoce como confinamiento cuántico [113,114]. Al aumentar la razón molar, el diámetro de los NR aumenta haciendo que los cristales se vuelvan de mayor tamaño y reduciendo el efecto de confinamiento, disminuyendo los valores de energía obtenidos.

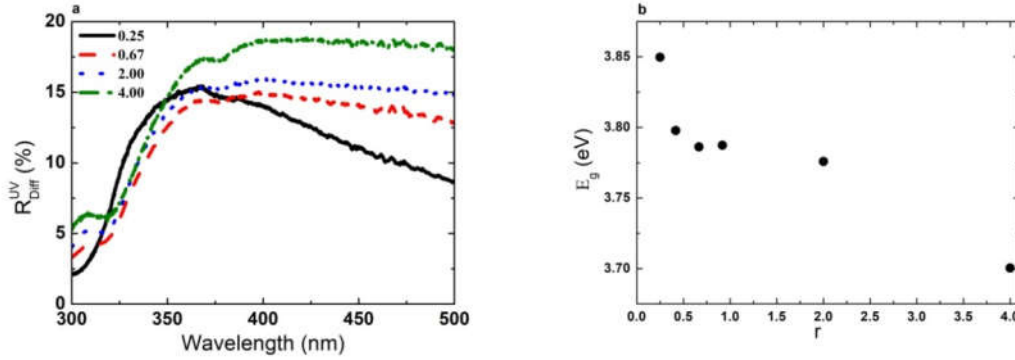


Figura 5-26 Espectros de Reflectancia difusa UV para las nanoestructuras de CuSCN (a) muestras crecidas con la razón molar 0.25 (curva continua), 0.67 (curva discontinua), 2.0 (curva punteada) y 4.0 (puntos y líneas). (b) Energías de bandgap para las nanoestructuras de CuSCN.

Los efectos de confinamiento cuántico se observan cuando el radio (R) de los cristales del material es del mismo orden de magnitud que el radio de Bohr del excitón para el material (a_B).

$$a_B = \frac{\epsilon_s}{m_{ex}} a_H \quad E_b = \frac{m_{ex}}{\epsilon_s^2} E_H \quad (4.6)$$

Donde ε_s es la constante dieléctrica del semiconductor, m_{ex} es la masa efectiva del excitón (en unidades de masa del electrón libre) y a_H y E_H son el radio de Bohr y la energía de ligadura para el átomo de Hidrogeno respectivamente, finalmente E_b es la energía de ligadura del excitón en el semiconductor.

Usando los valores de $m_{ex} \sim 0.4$ [107,108] y $a_b \sim 0.67 \text{ nm}$ se obtiene $E_b \sim 200 \text{ meV}$, por lo tanto, el cambio en la energía del bandgap (ΔE_g) que se puede calcular como [114].

$$\Delta E_g = E_b \left(\frac{\pi a_b}{R} \right)^2 - 3.6 E_b \left(\frac{a_b}{R} \right) \quad (4.7)$$

Donde el primer término de la ecuación (4.7) es la contribución de confinamiento fuerte mientras que el segundo término es la corrección de Bruss por la interacción electrón-hueco. Esta ecuación es válida para confinamiento fuerte y para el confinamiento débil ($R < a_b$ y $R > a_b$ respectivamente) [113]. Estudiando el tamaño de los cristales obtenidos a partir de las imágenes de microscopía de alta resolución (*HRTEM*) para la muestra crecida con $r = 0.25$ se puede obtener $R \sim 3.5 \text{ nm}$ lo que lleva a un corrimiento próximo a 20 meV para confinamiento débil o 75 meV en confinamiento fuerte [55], este corrimiento es insuficiente para explicar la diferencia observada en la Figura 5-26, además el bajo valor de a_b hace que las hipótesis de la aproximación de masa efectiva no se cumplan del todo, por lo tanto el corrimiento observado debe estar vinculado con las diferentes morfologías de las muestras.

5.6.3 Resumen de los Resultados.

Para las muestras de *CuSCN* se obtiene un comportamiento similar al observado en las de *NHs* de *ZnO*. En este caso, fue posible correlacionar el comportamiento de los espectros directamente con el cociente molar en la preparación de las muestras. Esto permitiría la preparación de muestras (fijando el valor de r) para obtener propiedades ópticas específicas. En cuanto a los espectros de *DT* y *TT* también se obtiene un comportamiento similar al observado en las muestras de *ZnO* de diseño experimental que permite aumentar o disminuir la influencia de la absorción sub-banda mediante la posición del pico de la *DT*. Esto permite concluir que este tipo de muestras presenta una potencialidad similar a la del *ZnO* para fijar la región del espectro donde se puede obtener una alta cantidad de dispersión de la luz. En particular es posible que este comportamiento también explique la dependencia de la posición del borde de absorción con r .

5.7 Discusión.

5.7.1 Dispersión de la luz en *NHs* de *ZnO*.

A partir del estudio de las diferentes muestras de *NHs* de *ZnO* fue posible obtener cierta información sobre como la morfología de los *NHs* afecta la capacidad de dispersión de la luz en las distintas muestras.

Las propiedades ópticas de los *NHs* de *ZnO* muestran una dependencia distintiva con el diámetro, la longitud y densidad de los *NHs* ya que son los parámetros responsables de controlar el tamaño y cantidad de los centros de dispersión. En particular, se observa como el diámetro fija la posición del pico del espectro de *DRi*. El largo y la densidad por otro lado, juegan un papel similar en la capacidad de dispersar luz ya que ambos aumentan la dispersión de la luz en la muestra. Estos resultados están en concordancia con los diversos resultados previamente reportados para muestras de similar morfología. Para los espectros de transmitancia se encontró como la posición del pico de la *DT* (i.e. las longitudes de onda donde hay una mayor cantidad de luz difusa dentro de la muestra) permiten aumentar o disminuir la influencia de la absorción sub-banda del *ZnO*. Si la posición del pico de *DT* está muy alejada del borde de absorción la influencia de la absorción sub-banda es muy pequeña y si el pico se encuentra próximo al borde de absorción la influencia es mayor.

Para los *NHs* de *ZnO* crecidos con el método de diseño experimental, se obtuvo la misma dependencia con el diámetro, el largo y la densidad de los *NHs*. En este caso, adicionalmente se pudo mostrar la influencia de la textura y el grado de ordenamiento de los *NHs* en la capacidad de dispersar luz. En particular se encontró que las muestras con *NHs* más desordenados presentan una mayor *DT* y *DRi*. En este conjunto de muestras la posición del pico de la *DT* más próximas al borde de absorción provoca una mayor influencia de la absorción sub-banda.

Esta imagen se completa con el estudio de los *NHs* de menor diámetro donde se observa que la densidad y el ordenamiento juegan un papel fundamental en la capacidad de dispersar luz. En particular se obtiene que los *NHs* de menor densidad pero desordenados producen más dispersión que los *NHs* de mayor densidad y más organizados. El origen de este comportamiento está en que los *NHs* desordenados permiten más lugares donde pueden ocurrir reflexiones que los que se encuentran mejor ordenados.

El modelo implementado permitió representar de muy buena forma la capacidad de dispersar luz que presentan estos arreglos de *NHs*. Si bien el modelo no permite una clara identificación de todos los parámetros involucrados se destaca el muy buen acuerdo obtenido para los resultados experimentales. En particular se destaca el muy buen acuerdo con los espectros de *TT* que son obtenidos como subproducto del cálculo implementado y no como resultado de un ajuste específico.

5.7.2 Dispersión de la luz en nanoestructuras de *CuSCN*.

Las propiedades ópticas de las nanoestructuras de *CuSCN* en el visible se ven influenciadas por la morfología de la muestra. En particular a medida que el cociente molar se incrementa, las propiedades ópticas pasan por una transformación desde el comportamiento típico de *NHs* hasta alcanzar un comportamiento similar al de películas rugosas. Para bajos valores del cociente molar el scattering es muy importante en la región de longitudes de onda corta, provocando un valor de haze pequeño y una alta *DRI*. A medida que se incrementa el radio molar, el haze en el visible y la *DRI* se incrementan. Por otro lado, la posición del borde de absorción experimenta un corrimiento hacia menores energías en concordancia con un mayor efecto de la dispersión de la luz en la nanoestructura.

El ensanchamiento de los espectros de Haze en el rango visible es un buen indicador del potencial que estas nanoestructuras tienen para el diseño de celdas fotovoltaicas. Al controlar el ancho del espectro del haze con el cociente molar es posible explicar la tendencia en la pendiente de la *TT*. En particular, las muestras que exhiben un mayor haze en la región comprendida entre 400 y 550 nm son las que presentan una menor pendiente en los espectros de *TT*. Al aumentar la proporción de luz difusa en la muestra más importante se vuelven los efectos como la absorción sub-banda reduciendo así la posición del borde de absorción en la muestra. Este efecto es similar al observado en las muestras de *NHs* de *ZnO* a lo largo de este capítulo.

Finalmente, la capacidad de controlar las propiedades ópticas y en particular la dispersión de la luz en las nanoestructuras durante el proceso de preparación es de gran importancia para futuras aplicaciones de estos materiales en dispositivos fotovoltaicos.

5.8 Conclusiones y Perspectivas.

5.8.1 Conclusiones.

La capacidad de dispersión de luz de muestras cuya morfología está principalmente determinada por la presencia de *NHs* es un proceso complejo donde la morfología de las muestras juega un papel fundamental. El diámetro de los *NHs* es muy importante para la determinación del pico de la *DRi* mientras que el largo y la densidad contribuyen a aumentar la intensidad de las reflectancias. La orientación de los *NHs* contribuye aumentando la cantidad de luz difusa si los *NHs* son de pequeño diámetro y no están densamente organizados en la muestra.

Para los espectros de transmitancia no es posible extraer una dependencia tan clara con el diámetro salvo para los *NHs* crecidos con distinta capa semilla donde parece existir una correlación con el diámetro. Por otro lado, la densidad, el largo o el ordenamiento de los *NHs* parecen estar vinculados con la intensidad con la que la muestra va a dispersar luz.

El modelo implementado da muy buenos resultados para los espectros obtenidos permitiéndonos entender la capacidad de dispersar la luz de estas muestras como un resultado del efecto combinado de un conjunto de dispersores de forma cilíndrica. A pesar de la complejidad del fenómeno y de las dificultades en la determinación de la influencia de la morfología se pudo obtener una muy buena representación de los espectros de *TT* a partir de los ajustes implementados. Se destaca que se puede modificar el perfil de los espectros de *TT* en el entorno del borde de absorción incrementando la luz dispersada en la muestra (en las longitudes de onda correspondientes al borde de absorción), favoreciendo la absorción de luz en dicha región.

5.8.2 Perspectivas.

Este trabajo abre la posibilidad de varias opciones para la continuación y expansión de los trabajos realizados en este tema. Uno de los aspectos más importantes es que se conformó el sistema de medidas basado en el uso de esferas integradoras que permite su expansión a diversas muestras y materiales. Esto hace que el laboratorio cuente con la capacidad de estudiar diferentes muestras de interés en el futuro. Tanto para estudiar la posible aplicación de dichas muestras en celdas solares, o como para ayudar a la comprensión de la morfología de las muestras.

La continuación de los estudios realizados es una línea interesante a desarrollar en el futuro, el objetivo de estas actividades consistiría en la expansión del modelo utilizado o la aplicación de nuevos modelos más ajustados al tamaño de cada muestra. En particular, también es interesante clarificar la influencia del coeficiente de textura y del grado de orientación preferencial de las muestras en la capacidad de dispersión de las muestras. Como se obtuvo en este trabajo, el objetivo principal consistiría en poder vincular la capacidad de dispersar luz de la muestra con el proceso de preparación al que se sometió la muestra.

Finalmente, la aplicación de estas técnicas de medida a muestras de *NHs* sensibilizados con otros semiconductores es uno de los caminos más interesantes para la futura aplicación de estos materiales en celdas solares fotovoltaicas. Teniendo en cuenta el resultado entre la posición del pico de la *DT* y la absorción sub-banda sería interesante optimizarlo de forma de maximizar la luz difusa en el entorno del borde de absorción del sensibilizante. Además, también resultaría interesante estudiar como la adición de una capa que recubra los *NHs* altera la capacidad de dispersión de la luz en la muestra. Un diseño eficiente de la capa de *NHs* puede favorecer la absorción de luz y lograr mejores rendimientos con menos material sensibilizante.

En la Figura 5-28 pueden observarse dos imágenes *SEM* para las muestras crecidas bajo *US* a 37 kHz en potencias de 174 W (a) y 232 W (b) en ellas se observan claramente la morfología de *NHs* de ZnO.

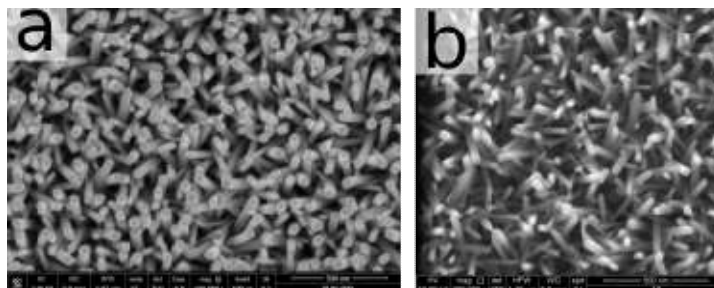


Figura 5-28 Imágenes *SEM* de los *NHs* crecidos a 37 kHz de frecuencia y las potencias usadas fueron de 174 W (a) y 232 W (b) en ambas figuras la escala es de 500 nm.

Para las muestras crecidas a 80 kHz las estructuras obtenidas pueden observarse en la Figura 5-29 en este caso se observan estructuras diferentes a los *NHs*. A medida que aumenta la potencia del baño de *US* las estructuras pasan de ser un conglomerado de *NHs* de gran diámetro que se agruparon uno sobre el otro a una estructura mas similar a la de una película rugosa. Este comportamiento ilustra la influencia que el baño de *US* tiene sobre la morfología de las muestras. El resultado de la caracterización de la morfología puede observarse en la Tabla 5-6 para todas las muestras a considerar. Para la muestra crecida con *US* de 37 kHz y potencia de 290 W no se pudo realizar una caracterización por carecer de una imagen con la suficiente nitidez como para medir con detalle la morfología de la muestra. Para las muestras crecidas a 80 kHz no se presenta la información del diámetro por no tener una fuerte morfología de *NHs*.

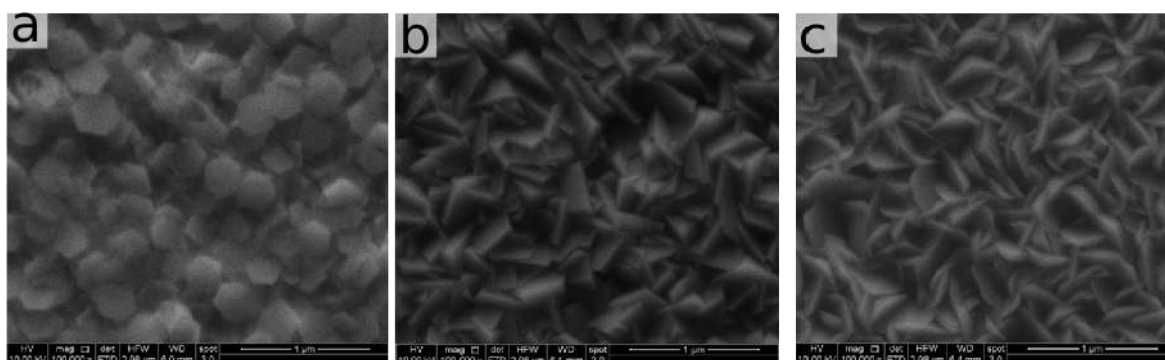


Figura 5-29 Imágenes *SEM* de las muestras crecidas a 80 kHz de frecuencia y las potencias fueron de 174 W (a) y 232 W (b) y 290 W (c).

f_{US} (Hz)	Potencia (W)	Φ (nm)	Densidad (n° $\times 10^9 \mu m^{-2}$)	Textura	σ
Sin US	<i>Sin US</i>	92	5	10.7	1.89
37	174	49	50	3.3	1.20
37	232	33	45	9.6	1.37
37	290	Sin caracterizar	13	10.8	1.0
80	174	Sin caracterizar	Sin caracterizar	11.4	1.26
80	232	Sin caracterizar	Sin caracterizar	9.6	0.45
80	290	Sin caracterizar	<i>Sin caracterizar</i>	2.4	0.45

Tabla 5-6 Resultados de la morfología de las muestras de ZnO crecidas con US.

En la Figura 5-30 pueden observarse los espectros de TT de las muestras de ZnO crecidas a diferentes potencias de ultrasonido de 37 y 80 kHz (subfiguras a y b respectivamente). Los espectros presentan la forma de escalón ya mencionada anteriormente ocasionada por presencia del borde de absorción del ZnO. En particular, se observa un corrimiento en la posición del borde de absorción de la muestra crecida sin US respecto a las crecidas a 37 kHz, excepto para la muestra crecida a 290 W que se ubica en una posición intermedia entre los anteriores. Esto sugiere la existencia de un desplazamiento de la posición del borde de absorción entre las muestras crecidas a baja frecuencia. Sin embargo, las muestras crecidas con US de 80 kHz presentan un comportamiento diferente ya que todas las muestras crecidas con US presentan su borde de absorción muy próximo entre sí. Esto indicaría una baja dependencia del borde de absorción con la morfología de las muestras.

Todas las muestras crecidas por US presentan una mayor TT que la correspondiente a la muestra crecida sin US y en particular, para grandes longitudes de onda la TT coincide en muy buena medida con la TT del substrato indicando una muy buena transparencia en la región del visible para dichas muestras.

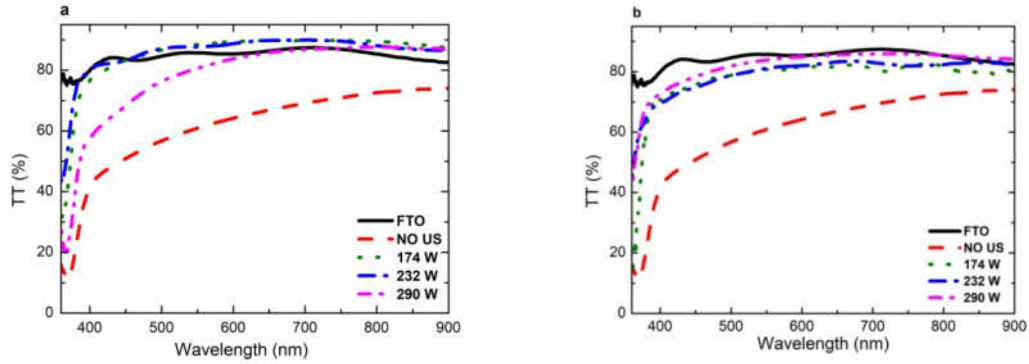


Figura 5-30 (a) Espectros de Transmitancia Total de los *NH* crecidos en el baño de ultrasonido de 37 kHz. (b) Espectros de Transmitancia Total para las muestras crecidas a 80 kHz.

Los espectros de *DT* pueden observarse en la Figura 5-31. Comparando con la figura anterior podemos observar un cambio significativo en las propiedades ópticas sobretodo en la comparación entre las distintas potencias usadas. Para las muestras crecidas a 37 kHz a pesar de tener espectros de *TT* muy próximos las muestras de 174 y 232 W presentan *DT* diferentes en casi todas las longitudes de onda. En este caso, la diferencia entre los espectros decrece con la longitud de onda hasta casi llegar a igualarse al final de la región considerada. La muestra crecida a 290 W presenta un crecimiento muy rápido hasta llegar a aproximadamente 35% ca. 400 nm, un crecimiento más suave hasta 650 nm y posteriormente un decaimiento con la longitud de onda similar a la de la muestra crecida sin US. En particular se destaca que las muestras crecidas por ultrasonido presentan una *DT* menor a la del sustrato de vidrio/*FTO* pero una fuerte dependencia con la longitud de onda. La única excepción a este patrón es el caso de la muestra crecida a 37 kHz y 290 W de potencia que presenta un espectro esencialmente plano entre 400 y 700 nm y luego una caída suave en la *DT*.

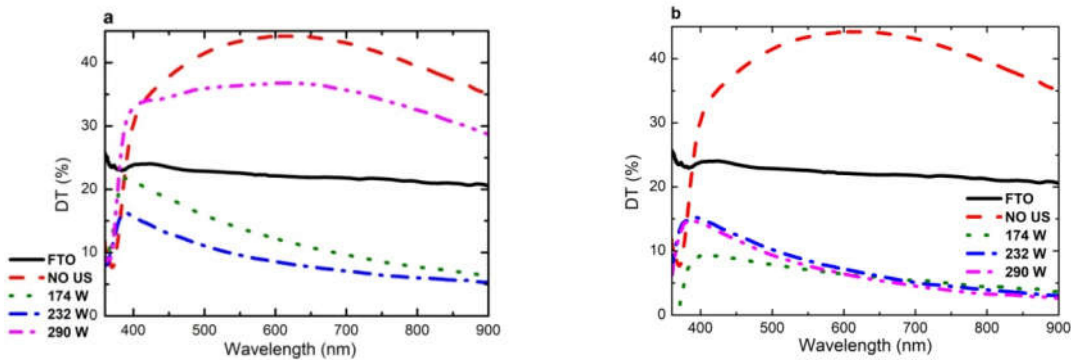


Figura 5-31 (a) Espectros de Transmitancia Difusa de los *NH* crecidos en el baño de ultrasonido de 37 kHz. (b) Espectros de Transmitancia Difusa para las muestras crecidas a 80 kHz.

Finalmente para terminar el estudio de la dispersión de la luz entre las diferentes nanoestructuras se consideró la forma de los espectros del Haze de dichas muestras. En la Figura 5-32 pueden observarse los espectros de Haze para las muestras crecidas a 37 (a) y 80 kHz (b). La muestra crecida sin ultrasonido presenta un pico ancho ubicado próximo a 450 nm donde alcanza un valor de aproximadamente 75 % llegando hasta valores de 45 % hacia el final de la región de interés. En particular, para las muestras crecidas a 37 kHz tenemos que las muestras a baja potencia tienen un

menor Haze que el que presenta el sustrato. Mientras que para la muestra crecida a 290 W el Haze es mayor que el del sustrato. En cuanto a la forma de los espectros se observa que todos tienen un pico bien definido ubicado ca. 380 nm y un decaimiento con la longitud de onda. Sin embargo, para las muestras crecidas a 80 kHz (subfigura b) todos los espectros son menores al del sustrato.

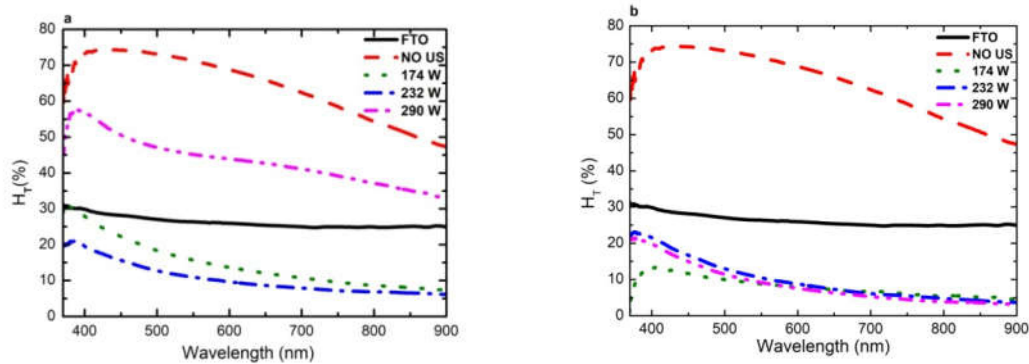


Figura 5-32 (a) Espectros de Haze de Transmitancia de los *NHs* crecidos en el baño de ultrasonido de 37 kHz . (b) Espectros para las muestras crecidas a 80 kHz .

Observando y comparando los espectros de haze para los distintos *NHs* con y sin *US* puede observarse que la muestra crecida a 37 kHz y 290 W presenta un comportamiento similar al de las muestras con *US* para bajas longitudes de onda (la presencia de un pico en el haze), mientras que presenta una tendencia similar a la de los *NHs* sin *US* para largas longitudes de onda. Esto permitiría pensar un efecto combinado entre los *NHs* de pequeño diámetro hacia el *UV* y los *NHs* de mayor diámetro hacia el *IR* cercano. Lamentablemente aún no se cuenta con una imagen que permita caracterizar la morfología de dicha muestra para investigar el origen del comportamiento diferenciado para esta muestra.

Para complementar el estudio de las muestras en la Figura 5-33 pueden observarse los espectros de *DRI* para los *NHs* crecidos a 37 y 80 kHz (a) y (b) respectivamente. Puede observarse como para los *NHs* crecidos sin el baño de *US* tenemos una muy alta reflectancia caracterizada por un pico ancho ubicado ca. 430 nm y una posterior caída hacia el *IR* cercano. Para las muestras crecidas con *US* de 37 kHz tenemos que las *DRI* son muy bajas entre sí, en especial comparables con el espectro del sustrato. Para la muestra crecida a 290 W se puede observar una reflectancia grande caracterizada por un pico estrecho ubicado ca. 400 nm y un decaimiento rápido de la reflectancia hacia el *IR* cercano. Muy similar al comportamiento observado en otros *NHs* de *ZnO*. Para las muestras crecidas a 80 kHz tenemos una muy baja reflectancia en todo el espectro, además presentan un pico próximo a 390 nm y después un comportamiento muy similar al obtenido para la reflectancia difusa del sustrato.

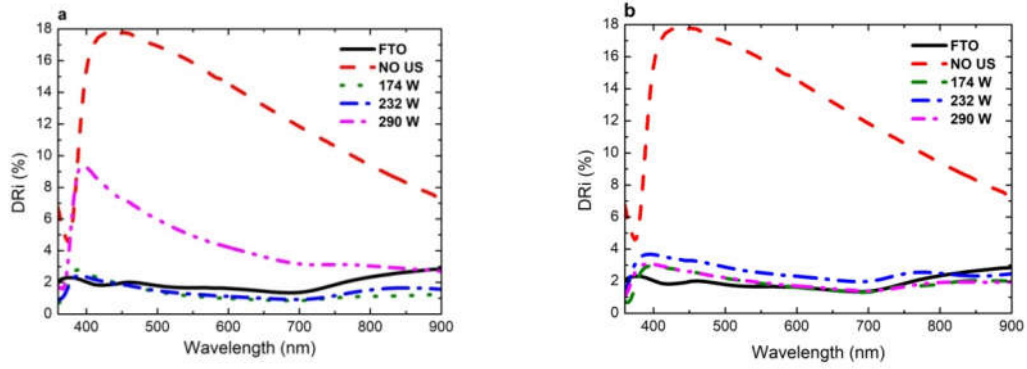


Figura 5-33 (a) Espectros de Reflectancia Difusa de los *NH* crecidos en el baño de ultrasonido de 37 kHz. (b) Espectros para las muestras crecidas a 80 kHz.

5.9.2 Estudio a partir de las secciones eficaces de Scattering y Absorción.

En esta sección se presentan resultados similares a los obtenidos en la sección 5.5 sobre un conjunto diferente de muestras de en el mismo rango de diámetros. En la Tabla 5-7 se presentan los diámetros de las diferentes muestras utilizadas en esta sección.

Muestra	ZnO_1	ZnO_2	ZnO_3	ZnO_4
Diámetro medio (nm)	33	50	140	220

Tabla 5-7 Diámetros de las muestras consideradas en el estudio a partir de la teoría de Mie.

En la Tabla 5-8 se presentan los principales parámetros utilizados para el cálculo asociado con el modelo de Mie desarrollado y el resultado para el parámetro $N\delta$.

Muestra	$\langle\Phi\rangle$ (nm)	Φ_1 (nm)	Φ_2 (nm)	σ_ϕ (nm)	$N\delta_\mu$ (nm ⁻¹)	$N\delta_\phi$ (nm ⁻¹)
ZnO_1	33	15	53	8	1.71×10^{-2}	1.15×10^{-2}
ZnO_2	50	30	75	20	9.56×10^{-2}	1.5×10^{-2}
ZnO_3	140	60	200	20	8.8×10^{-3}	1.1×10^{-3}
ZnO_4	220	100	350	25	1.4×10^{-3}	5.5×10^{-4}

Tabla 5-8 Parametros usados en el modelo y resultados para el parámetro de ajuste.

En la Figura 5-34 pueden observarse los espectros de *DRI* de dichas muestras, los detalles del comportamiento de los ajustes ya fueron descritos anteriormente. En particular, se destaca el comportamiento de los ajustes a medida que aumenta el diámetro de los *NHs*. Se obtiene un muy buen ajuste para las subfiguras (b) y (c) mientras que para (a) y (d) se obtiene una ligera subestimación y sobrestimación de la posición del pico de la reflectancia. En la Figura 5-35 se observan los espectros de transmitancia obtenidos a partir de los ajustes y finalmente en la Figura 5-36 se pueden observar los espectros de haz de transmitancia para las mismas muestras.

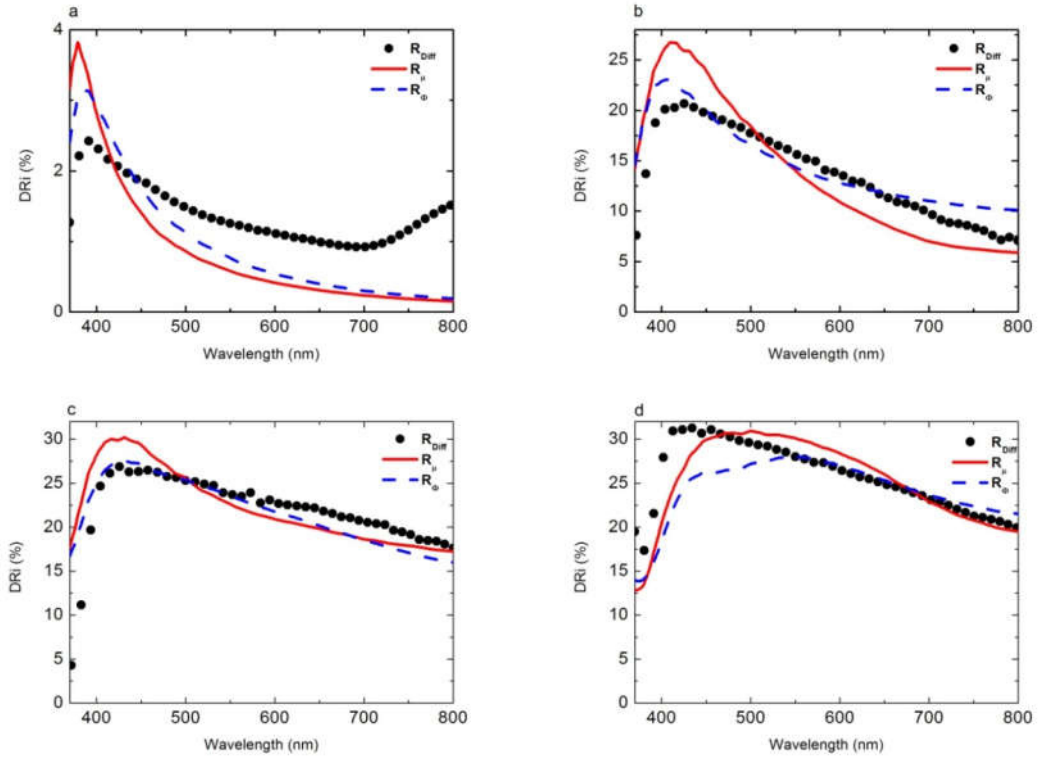


Figura 5-34 Espectros de Reflectancia Difusa para las diferentes muestras con distintos diámetros (a) 49 nm (b) 90 nm (c) 140 nm y (d) 220 nm. Las curvas continuas se corresponden con el ajuste realizado según R_μ y la discontinua con R_ϕ

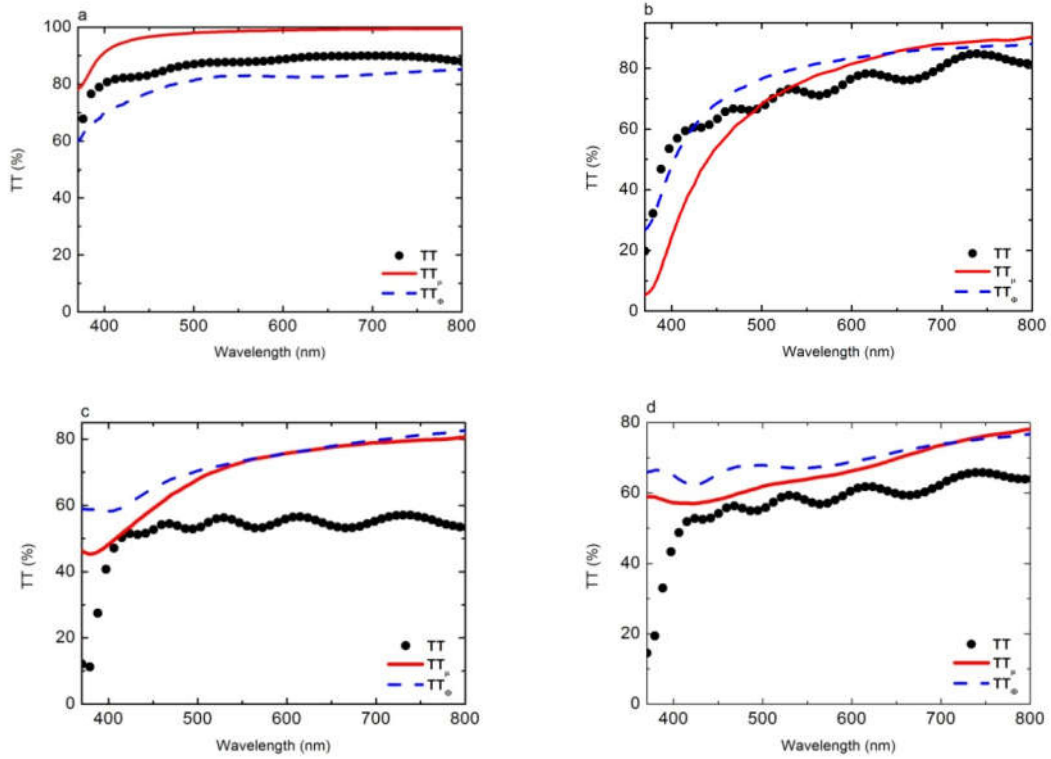


Figura 5-35 Espectros de Transmitancia Total para las diferentes muestras con distintos diámetros (a) 49 nm (b) 90 nm (c) 140 nm y (d) 220 nm. Las curvas continuas se corresponden con el ajuste realizado según R_{μ} y la discontinua con R_{ϕ}

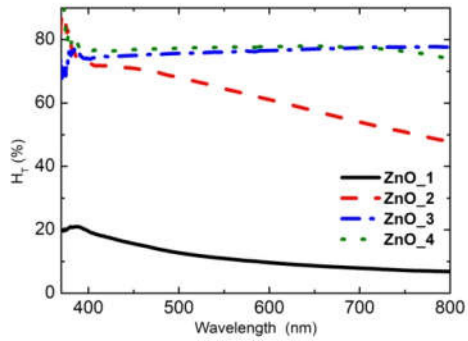


Figura 5-36 Espectros de Haze de Transmitancia para las diferentes muestras con distintos diámetros.

6 Dinámica de los portadores de carga.

En este capítulo se describirán brevemente los conceptos más importantes involucrados en la dinámica de los portadores de carga en celdas solares. En particular, nos concentraremos en dos técnicas de caracterización de celdas fuera del equilibrio. Las técnicas implican la foto-excitación de portadores de carga en el interior de las celdas en diferentes configuraciones de funcionamiento. Cuando la excitación de los portadores ocurre con la celda en la configuración de circuito abierto hablamos de Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy (*IMVS*). Si por otro lado, la excitación ocurre en condiciones de corto-circuito tendremos Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (*IMPS*). En las próximas secciones se estudiarán los procesos de recombinación y transporte de carga en celdas solares y se obtendrá la forma esperada para las respuestas de las celdas en dichas condiciones de trabajo.

6.1 Procesos en el interior de las Celdas Solares Fotovoltaicas.

Una celda solar es un dispositivo capaz de convertir la energía solar que incide sobre el dispositivo en energía eléctrica. Para su funcionamiento, es necesario que fotones de mayor energía que la energía de bandgap (E_g) del material de la celda incidan sobre ella. La estructura básica de las celdas solares está constituida por dos materiales semiconductores, uno del tipo-p y otro de tipo-n que se unen conformando una juntura. Esta juntura puede representarse en un diagrama de bandas en la forma de la Figura 6-1 [5,115,116].

El material tipo-n posee un exceso de electrones en su estructura, cuando se coloca en contacto con el material tipo-p (exceso de huecos en su estructura) esos excesos de carga migran de un lado al otro hasta que se equilibran formándose una región de carga espacial W como se observa en la Figura 6-1 izquierda [115,116]. Esta región se caracteriza por presentar un campo eléctrico interno (E_b), responsable de equilibrar la migración de los portadores de carga. Los electrones fotogenerados en el lado p a una distancia menor que L_n de la región de carga espacial contribuirán a la corriente, así como también los huecos generados a una distancia menor que L_p en el interior del lado n. Ambos parámetros L_n y L_p se denominan longitudes de difusión de los electrones y huecos respectivamente [116].

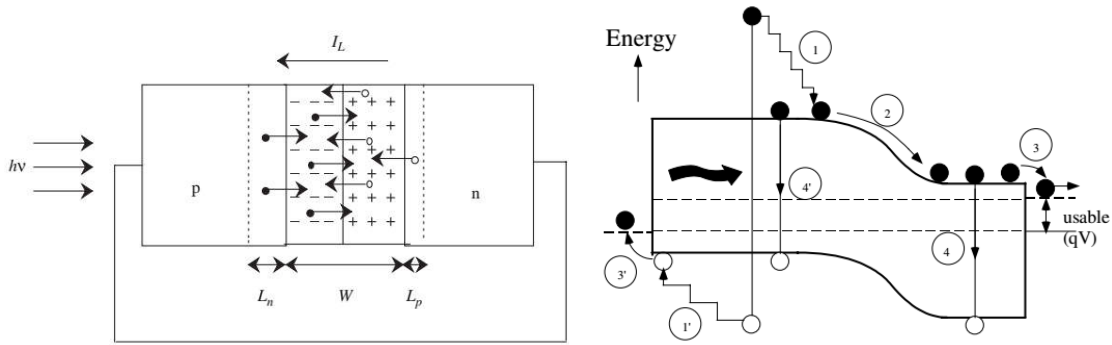


Figura 6-1 Izquierda esquema de una juntura p-n que conforma una celda solar. Derecha diagrama de bandas de una celda solar y los principales procesos involucrados. Figura extraída de [116] (izquierda) y de [5] (derecha)

En el lado izquierdo de la Figura 6-1 se muestra el esquema de una celda solar mediante una juntura p-n, la zona de la izquierda corresponde con el material tipo-p y el lado derecho el tipo-n, mientras que la región intermedia es la región de carga espacial [5,117].

Cuando un fotón de energía igual o mayor a la del bandgap es absorbido por el material se forma un par electrón-hueco (PEH) que será rápidamente separado por acción de E_b . Si la energía del fotón es mayor a E_g el exceso de energía se libera en un proceso de termalización (procesos 1 y 1'). Una vez separados el electrón y el hueco (2 y 2') viajarán por la celda solar hasta ser recogidos por los electrodos correspondientes (3 y 3'), durante este proceso se puede dar la recombinación de los portadores (procesos 4 y 4'). Los procesos interesantes en este trabajo serán los que ocurren dentro de la celda después de la excitación del par electrón-hueco y hasta la colección de los portadores por los electrodos. Estos procesos son los de transporte de carga en el interior de la celda y los procesos de recombinación. Los primeros serán los responsables de la corriente detectada, mientras que los segundos son los responsables de la pérdida de portadores de carga fotogenerados.

6.1.1 Generación de portadores.

Los procesos de generación de portadores de carga implican la absorción de un fotón de energía ($h\nu > E_g$). El fotón excita una transición de un electrón en la banda de valencia hacia la banda de conducción formando un par electrón-hueco o excitón. A las transiciones mediadas por la absorción de fotones, las denominaremos transiciones ópticas [118–120]. En semiconductores, existen principalmente dos tipos de transiciones ópticas dependiendo del tipo de semiconductor. En los semiconductores los electrones ocupan estados de energía que se agrupan en bandas de energía. A 0K los electrones del semiconductor ocuparán en su totalidad la banda de valencia, dejando vacía la banda de conducción (la banda de estados disponibles ubicada en energías mayores a las de la banda de valencia). Separando ambas bandas tendremos una banda de estados energéticos prohibidos para

los electrones conocida como banda de energía prohibida o bandgap. El ancho de esa banda de energía se denomina energía del bandgap o E_g [118,120–122]. Los semiconductores se pueden clasificar en directos e indirectos teniendo en cuenta el ordenamiento de las bandas de energía de cada uno. En particular, es interesante estudiar las posiciones del máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. Cuando ambos ocurren en el mismo valor de vector de onda estamos frente a un semiconductor directo y cuando se dan para distintos valores de vector de onda tenemos semiconductores indirectos.

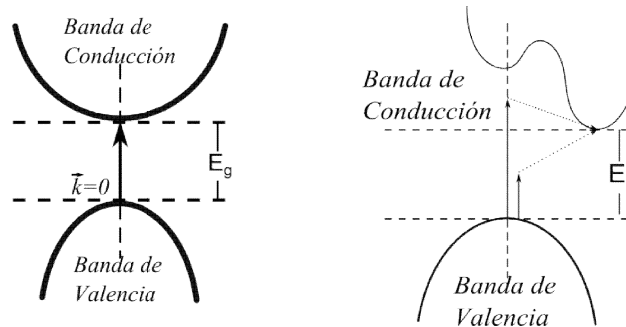


Figura 6-2 Bandas de energía y transiciones de generación de un par electrón-hueco para semiconductores directos (izquierda) y semiconductores indirectos (derecha). Figura tomada de [123].

6.1.2 Procesos de Recombinación.

Los procesos de recombinación implican la aniquilación de un par electrón-hueco y por lo tanto tienen como consecuencia la pérdida de eficiencia en la celda. Para que ello ocurra, necesitamos de la existencia de un electrón, un hueco y un proceso que permita su recombinación.

La tasa de generación-recombinación en semiconductores se puede calcular considerando la Regla de Oro de Fermi. Con ella es posible calcular cuál es la probabilidad de que un electrón realice una transición desde un estado inicial (i) al estado final (f), mediante la interacción con el campo eléctrico del fotón absorbido [118,122]. El resultado para la tasa de recombinación tendrá en cuenta las simetrías de los estados (i) y (f) además de la interacción dipolar [117]. La regla de Oro de Fermi nos da la probabilidad para la transición de un único electrón, sin embargo se puede generalizar a materiales con más electrones utilizando la densidad de estados ocupados (electrones) n y estados libres (huecos) p .

$$R = Bnp \tag{5.1}$$

Y si se tienen en cuenta la tasa de recombinación que en equilibrio térmico esta balanceada con la tasa de generación térmica, la tasa neta de generación menos la tasa de recombinación en equilibrio térmico es [117]:

$$R' = B(np - n_i^2) \quad (5.2)$$

6.1.2.1 Procesos mediados por estados en el interior de la banda prohibida.

Además de los procesos banda-banda recién explicados las transiciones pueden ocurrir con la ayuda de estados electrónicos permitidos que pueden estar ubicados (energéticamente) en el interior de la banda prohibida. Estos estados se denominan centros de recombinación y son niveles permitidos que se generan como consecuencia de la presencia de impurezas o defectos cristalinos (p.e. vacancias y dislocaciones entre otras). Estos centros de recombinación pueden facilitar las transiciones electrónicas llegando a jugar un rol preponderante en el desempeño de los dispositivos. En particular, como las transiciones banda-banda son poco probables, las transiciones mediadas por estados de recombinación llegan a ser el principal mecanismo de recombinación en los semiconductores indirectos [124].

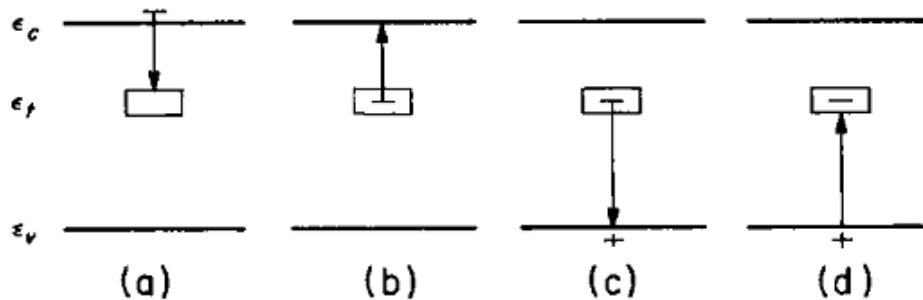


Figura 6-3 Procesos de recombinación mediados por centros de recombinación de energía ϵ_r . (a) captura de un electrón desde la banda de conducción. (b) Excitación térmica de un electrón atrapado hasta la banda de conducción. (c) captura de un hueco por un centro de recombinación ocupado (recombinación del par electrón-hueco). (d) Captura de un electrón desde la banda de valencia a un centro de recombinación neutro.

Figura extraída de [125].

En la Figura 6-3 puede verse un esquema con las transiciones que son posibles por la mediación de un centro de recombinación. El centro de recombinación es un estado localizado que puede atrapar un electrón de la banda de conducción. El electrón permanecerá en ese estado hasta que llegue un hueco para poder recombinarse con él (procesos *a* y *c*). Como los centros de recombinación son estados muy localizados, tendrán una fuerte interacción con los fonones de la red. Dichas interacciones hacen que estos procesos mantengan las conservaciones de la energía y la cantidad de movimiento [126]. Un proceso similar pero donde no se termina dando la recombinación es el atrapamiento de portadores por estados de defectos. El electrón es atrapado por el centro de recombinación quedando temporalmente removido de la banda de conducción, a diferencia del caso

anterior, este electrón es excitado térmicamente (por un fonón) y vuelve a la banda de conducción (procesos *a* y *b*). La diferencia entre estos centros y los centros de recombinación es que en estos últimos no se permite la excitación del electrón de nuevo a la banda de conducción [126]. Por esta razón a este tipo de estados de defecto se los denomina trampas de electrones. En general todos los estados dentro de la banda prohibida están ocasionados por impurezas, defectos cristalográficos, dislocaciones, bordes de grano o superficies. La diferencia en el origen determinará el comportamiento y las propiedades que estos centros exhiben [126]. Por último, dependiendo de la posición (en energía) que el nivel de defecto tenga dentro de la banda prohibida el centro de recombinación puede ser que capture electrones (si está próximo a la banda de conducción) o huecos (si se encuentra próximo a la banda de valencia).

6.1.2.2 Recombinación de Shockley-Read-Hall.

La teoría desarrollada por Shockley-Read-Hall (*SRH*) incluye un estudio detallado de las estadísticas de ocupación de los centros de recombinación. Los centros de recombinación ubicados en el interior de la banda prohibida serán neutros hasta que atrapan un electrón (adquiriendo así carga negativa) y luego promueve la recombinación del electrón con un hueco próximo en la banda de valencia. Al recombinarse el par electrón-hueco “desaparece” y de esta forma el centro vuelve a su configuración inicial. Para el cálculo de la tasa de recombinación en los procesos mediados por centros de recombinación comenzaremos por calcular la tasa de captura de un electrón por un centro neutro de densidad N_r que tiene una sección eficaz de captura C_n y ocupa un nivel de energía ε_i es:

$$C_n n (N_r - n_r) \quad (5.3)$$

Donde n es la densidad de electrones en la banda de conducción y n_r es la densidad de centros de recombinación ya ocupados por electrones. De esta forma, introduciendo la distribución de probabilidad de que el centro de recombinación con energía ε_i esté ocupado $f_r(\varepsilon_i)$ podemos escribir:

$$n_r = N_r f_r(\varepsilon_i) \quad (5.4)$$

La tasa de excitación térmica de los electrones atrapados hacia la banda de conducción es:

$$C_n n_r N_c \exp\left(\frac{-(\varepsilon_c - \varepsilon_i)}{kT}\right) \quad (5.5)$$

De la misma forma tendremos la tasa de recombinación para huecos por los centros que tienen un electrón atrapado.

$$C_p p n_r \quad (5.6)$$

Y para la tasa de excitación de electrones desde la banda de valencia a un centro de recombinación desocupado.

$$C_p(N_r - n_r)N_V \exp\left(\frac{-(\varepsilon_i - \varepsilon_V)}{kT}\right) \quad (5.7)$$

La tasa neta del número de electrones será:

$$\frac{dn_r}{dt} = C_n N_r \left\{ n(1 - f_r(\varepsilon_i)) - f_r(\varepsilon_i) N_C \exp\left(\frac{-(\varepsilon_C - \varepsilon_i)}{kT}\right) \right\} \quad (5.8)$$

Y para los huecos tendremos una expresión similar:

$$\frac{d(N_r - n_r)}{dt} = C_p N_r \left\{ pf_r(\varepsilon_i) - (1 - f_r(\varepsilon_i)) N_V \exp\left(\frac{-(\varepsilon_i - \varepsilon_V)}{kT}\right) \right\} \quad (5.9)$$

Si estamos en estado estacionario, ambas tasas netas deben ser iguales, lo que nos permite calcular la distribución de probabilidades $f_r(\varepsilon_i)$ a partir de igualar (5.8) y (5.9)

$$f_r(\varepsilon_i) = \frac{C_n n + C_p p_1}{C_n(n + n_1) + C_p(p + p_1)} \quad (5.10)$$

Donde las constantes n_1 y p_1 se pueden calcular como:

$$n_1 = N_C \exp\left(\frac{-(\varepsilon_C - \varepsilon_i)}{kT}\right) \quad (5.11)$$

$$p_1 = N_V \exp\left(\frac{-(\varepsilon_i - \varepsilon_V)}{kT}\right) \quad (5.12)$$

Llegando así finalmente a que la tasa de recombinación es:

$$R = \frac{C_n C_p N_r (np - n_1 p_1)}{C_n(n + n_1) + C_p(p + p_1)} \quad (5.13)$$

Multiplicando n_1 y p_1 a partir de las ecuaciones (5.11) y (5.12) se obtiene la densidad de portadores intrínsecos n_i :

$$n_1 p_1 = N_C N_V \exp\left(\frac{-(\varepsilon_V - \varepsilon_C)}{kT}\right) = n_i^2 \quad (5.14)$$

Por lo tanto, la tasa de recombinación puede escribirse:

$$R = \frac{C_n C_p N_r (np - n_i^2)}{C_n(n + n_1) + C_p(p + p_1)} \quad (5.15)$$

La ecuación (5.15) se conoce como la expresión de Shockley-Read-Hall, esta ecuación nos muestra que la fuerza con la que se da la recombinación de los portadores es $(np - n_i^2)$. La diferencia entre la densidad de portadores y la densidad intrínseca será la responsable de marcar si el proceso será de recombinación o generación. Si $np > n_i^2$ el sistema tendrá un exceso de portadores ($R > 0$) y el sistema tenderá al equilibrio mediante la recombinación del exceso de portadores [122,125,126]. Por el contrario si se cumple que $np < n_i^2$ tendremos un déficit de portadores de carga (y $R < 0$) el sistema tenderá a volver al equilibrio promoviendo la generación de portadores adicionales [122,125,126]. Cuando se tienen centros de atrapamiento ya no es posible suponer que $\delta p = \delta n$ debido a que algunos electrones pueden haber sido atrapados y no estarán disponibles en la banda de conducción. Sin embargo, la neutralidad de carga se mantiene ya que los electrones que no están en la banda de conducción van a estar vinculados en la trampa y por lo tanto no se contabilizan como electrones de conducción. Si el número de trampas es muy pequeño aún se puede mantener la suposición de que $\delta p = \delta n$ como válida. Si tenemos que el proceso de recombinación es SRH las tasas de recombinación deben ser iguales para electrones y huecos, ya que cada electrón se recombina con un hueco, considerando que $n = n_0 + \delta p$ y $p = p_0 + \delta p$ la tasa de recombinación (5.15) se escribe:

$$R = \frac{\delta p(n_0 + p_0 + \delta p)}{\frac{1}{C_p N_r}(n_0 + n_1 + \delta p) + \frac{1}{C_n N_r}(p_0 + p_1 + \delta p)} \quad (5.16)$$

Antes de estudiar algunos ejemplos de cómo se obtienen los tiempos de vida de los portadores para materiales extrínsecos tipo-n o tipo-p conviene definir dos parámetros que aparecen en la ecuación anterior:

$$\tau_{p0} = \frac{1}{C_p N_r} \quad (5.17)$$

$$\tau_{n0} = \frac{1}{C_n N_r} \quad (5.18)$$

Y el tiempo de vida τ puede definirse como:

$$R = \frac{\delta p}{\tau} = \frac{\delta p(n_0 + p_0 + \delta p)}{\tau_{p0}(n_0 + n_1 + \delta p) + \tau_{n0}(p_0 + p_1 + \delta p)} \quad (5.19)$$

si consideramos que estamos en un material tipo-n muy fuerte, esto es $n_0 \gg \delta p; p_0; p_1; n_1$ llegamos a que el tiempo de vida de los portadores en exceso es:

$$\tau = \tau_{p0} = \frac{1}{C_p N_r} \quad (5.20)$$

Si por el contrario tenemos un material tipo-p muy fuerte ($p_0 \gg \delta p; p_0; p_1; n_1$) llegamos a:

$$\tau = \tau_{n0} = \frac{1}{C_n N_r} \quad (5.21)$$

Las expresiones obtenidas en (5.20) y (5.21) muestran que, aunque se trate de materiales tipo-n o tipo-p, el tiempo de vida de los portadores en exceso coincide en ambos casos con el tiempo de vida de los portadores minoritarios. La relación entre los tiempos implica que para el material tipo-n el tiempo de vida es el tiempo de vida de los huecos, mientras que para el tipo-p tendremos que el tiempo de vida es el tiempo de vida de los electrones. Si bien esto puede resultar un poco confuso, es posible entenderlo si se considera que en un material tipo-n, cuando se genera el mismo exceso de electrones y huecos pero se cumple que $n_0 \gg \delta p; p_0; p_1; n_1$, la densidad de electrones no cambiará mucho (ya que $n_0 = n_0 + \delta p \approx n_0$) sin embargo la densidad de huecos si puede cambiar significativamente (porque puede ocurrir que $\delta p \approx p$) por lo tanto, la probabilidad de que un hueco se recombine con un electrón no cambia significativamente respecto a la probabilidad en equilibrio. Sin embargo, al aumentar mucho la densidad de huecos los electrones van a tener muchas más posibilidades de recombinarse (ya que tienen muchos más huecos disponibles). El efecto final es que el tiempo de vida de los electrones va a ser fuertemente dependiente de δp haciendo que el tiempo de vida de los portadores en exceso sea el de los portadores minoritarios [122,124,125,127].

6.1.2.3 Recombinación Superficial o vía estados Superficiales.

Todos los materiales y dispositivos están limitados espacialmente por sus superficies que constituyen una interfaz. Esta interfaz puede ser con el aire, otro material o bordes de grano. Como se dijo anteriormente, la superficie introduce estados de defectos que se ubican en el interior de la banda prohibida. La principal diferencia entre los procesos de recombinación en la superficie con los respectivos en el interior del material es que los centros superficiales suelen tener mayores velocidades y las tasas de recombinación van a estar dadas por unidad de superficie en lugar de ser volumétricas. Por otro lado, la superficie va a comportarse como un absorbedor parcial de portadores y también presentará generación térmica, por lo tanto, debe considerarse el flujo de portadores entre la superficie y el interior del semiconductor [124,128]. Para el cálculo de la tasa de recombinación por estados superficiales debe partirse por considerar el número de estados de superficie en el interior de la banda prohibida de energía [129]. Por lo tanto, con un razonamiento similar el efectuado en la sección 6.1.2.2 se puede llegar a la tasa de recombinación por unidad de superficie R_s [124,129].

$$R_s = \frac{C_{ns} C_{ps} N_{rs} (np - n_i^2)}{C_{ns} (n + n_1) + C_{ps} (p + p_1)} \quad (5.22)$$

Donde los subíndices S agregados en la ecuación (5.22) indican que se tratan de las mismas cantidades que en (5.15) pero restringidos a la superficie del material.

Ahora es tiempo de considerar el concepto de tiempo de vida de los portadores introducido en la ecuación (5.19). En las secciones siguientes se tratarán estos conceptos y se discutirá la relación que tienen con las tasas netas de generación calculadas anteriormente.

6.1.2.4 Tiempos de Vida de los Portadores.

En la literatura el concepto de tiempo de vida es muy utilizado para describir varias cantidades, por ello, es necesario definir correctamente cada una de ellas teniendo en cuenta que muchas de ellas aparecen mezcladas [126]. El tiempo de vida suele ser uno de los parámetros más importantes en la caracterización de materiales semiconductores y en la evaluación del desempeño de dispositivos electrónicos [128,130]. El tiempo en que un portador es libre de moverse (y también de colaborar en la conducción) se define como tiempo de vida (o lifetime). Si los tiempos de vida de electrones y huecos son τ_n y τ_h respectivamente, estos son los tiempos que los electrones pasan en la banda de conducción y los huecos en la de valencia respectivamente. Si tenemos una tasa de generación uniforme G tendremos que $\delta n = G\tau_n$ y $\delta p = G\tau_h$ respectivamente. Estos tiempos de vida no incluyen el tiempo en que los portadores pasan en las trampas [126]. Otros tiempos de vida:

- a) Tiempo de vida libre: Es el tiempo de vida de un portador libre excluyendo el tiempo que pasa en trampas, este tiempo coincide con el tiempo antes mencionado.
- b) Tiempo de vida excitado: Es el tiempo total del portador conformado por la suma del tiempo de vida libre y el tiempo que el portador pasa en trampas. Es el tiempo total desde que se genera el portador hasta que se recombina. También denominado tiempo de recombinación.
- c) Tiempo de vida del portador minoritario (mayoritario): Es el tiempo de vida libre del portador minoritario (mayoritario) ya sea el electrón o el hueco, el portador que se da en menor (mayor) densidad.
- d) Tiempo de Tránsito del Portador (Carrier Transport time): Es el tiempo que un portador necesita para poder recorrer la muestra. Este tiempo incluye el tiempo total que el portador pasa como portador libre y el tiempo total que pasa como un portador atrapado durante el tránsito.

Como se utilizó en la ecuación (5.19) estos tiempos de vida se pueden relacionar con los distintos procesos de recombinación (a las tasas correspondientes a dichos procesos las escribiremos como R) y el exceso de portadores δn :

$$\tau_{rec} = \frac{\delta n}{R} \quad (5.23)$$

Esta ecuación nos permite estudiar los distintos tiempos de recombinación para el exceso de los portadores teniendo en cuenta los procesos de recombinación. En particular, si se consideran los

procesos de recombinación de Auger (tiempo de recombinación τ_A), Radiativos (τ_{RAD}) y SRH (τ_{SRH}) tendremos que el tiempo de recombinación será [128]:

$$\frac{1}{\tau_{rec}} = \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_{RAD}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad (5.24)$$

Si se tiene presente que existen recombinaciones producidas por defectos en el interior del material o recombinaciones Bulk (τ_B) y procesos de recombinación superficial (τ_{Sup}) podemos descomponer el tiempo de recombinación en [128]:

$$\frac{1}{\tau_{rec}} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_{Sup}} \quad (5.25)$$

Este tipo de consideraciones es de vital importancia si se tiene en cuenta el punto de vista experimental ya que en general todas las técnicas de caracterización van a determinar tiempos de vida efectivos. Estos tiempos de vida efectivos van a tener la forma dada en las expresiones (5.24) y (5.25) o sea, la combinación de varios tiempos de recombinación de los distintos procesos que están ocurriendo simultáneamente [128,130].

6.1.3 Transporte de cargas.

El transporte de carga en celdas solares tiene varios motores del movimiento, uno se debe a la diferencia en las densidades de portadores de carga y se conoce como difusión de portadores de carga. El otro proceso fundamental es el de deriva ocasionada por la presencia de un campo eléctrico interno en la celda. Si bien es posible tener ambos comportamientos en celdas solares, este trabajo se concentrará en los procesos donde el campo eléctrico interno no juega un papel importante en el interior de la celda. Esta hipótesis de trabajo tiene su fundamento en el hecho de que la principal característica de las celdas a considerar es que están compuestas de nanoestructuras, que por su pequeño tamaño no son capaces de mantener el campo eléctrico en el interior de la nanoestructura [131,132]. Cabe aclarar que a pesar de que en las celdas que vamos a estudiar es posible que el efecto del campo interno sea importante, como los modelos difusivos son los más utilizados para el estudio de las celdas solares con colorantes (*DSSC*) y celdas de *Si*. Se utilizarán estos mismos modelos como una primera aproximación al estudio de la dinámica de las celdas solares.

Si el transporte de cargas es principalmente difusivo se puede pensar que los electrones realizan una caminata al azar a lo largo de su camino a través de la celda. Los electrones en la banda de conducción recorren cierta distancia en la celda hasta que hacen una transición hacia un estado de defecto (ubicados en el interior de la banda prohibida) quedando de esta forma momentáneamente atrapados y por lo tanto no disponibles como electrones de conducción. Los electrones atrapados se mantendrán en esta forma hasta que son liberados nuevamente hacia la banda de conducción donde retoman su movimiento hacia el electrodo o pueden volver a ser atrapados. Este tipo de procesos de

transporte son los más aceptados actualmente para el transporte en los electrodos de *DSSC*, ya sean electrodos formados por nanopartículas o nanohilos [57,131–137].

6.1.4 Ecuaciones para el transporte de carga.

En esta sección se tendrán en cuenta las ecuaciones que definen el transporte de carga en materiales. Para describir el movimiento de cargas en la celda se utilizará la ecuación de continuidad tanto en la zona donde se generan los portadores de carga y la zona de los electrodos donde sólo hay transporte de cargas.

Para obtener las expresiones para el transporte de carga se supondrá una estructura de celda solar según se muestra en la Figura 6-4, por simplicidad supondremos que el transporte de carga es esencialmente unidimensional y que la luz incide sobre el electrodo transparente.

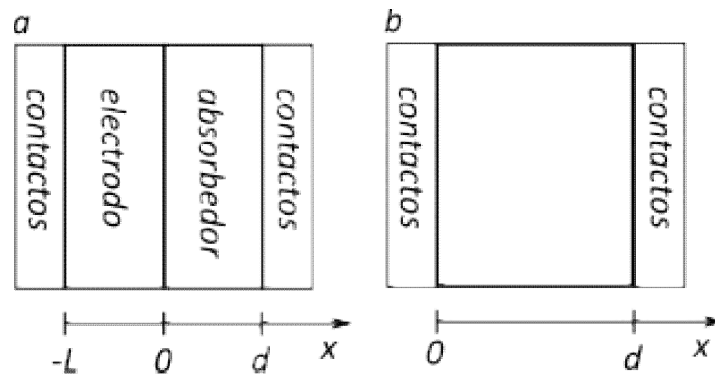


Figura 6-4 (a) Esquema de la celda solar formada por dos capas y (b) esquema para una celda de una única capa.

Supondremos que la absorción de luz en el material activo se da siguiendo la ley de Lambert-Beer y que el material está caracterizado por su coeficiente de absorción α . Para los cálculos se seguirá un enfoque similar al usualmente usado para estudiar la dinámica de los portadores en celdas solares por colorantes [56,134,136,138].

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (5.26)$$

donde I_0 es la intensidad de luz que incide sobre la celda.

De esta forma en la parte activa donde se da la generación de los portadores de carga tendremos

$$\frac{\partial(\delta n(x,t))}{\partial t} = \alpha I_0 e^{-\alpha x} + D_n \frac{\partial^2(\delta n(x,t))}{\partial x^2} - \frac{(\delta n(x,t))}{\tau_n} \quad 0 < x < d \quad (5.27)$$

donde $\delta n(x,t)$ es la densidad de los electrones en la banda de conducción, D_n es la constante de difusión en el material, τ_n es el tiempo de vida excitado medio de los electrones en la banda de conducción (en adelante tiempo de vida) y el primer término a la derecha de la igualdad es la generación de electrones debido a la absorción de luz. Para el transporte de electrones en el electrodo ($\delta n_e(x,t)$) tendremos

$$\frac{\partial(\delta n_e(x,t))}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2(\delta n_e(x,t))}{\partial x^2} - k_{trap} \delta n_e(x,t) + k_{detrapp} N_r(x,t) - \frac{\delta n_e(x,t)}{\tau_e} \quad L < x < 0 \quad (5.28)$$

donde se agregaron los parámetros k_{trap} y $k_{detrapp}$ que representan tasas de atrapamiento y liberación de electrones por estados de defectos y $N_r(x,t)$ es la densidad de estados de defectos ocupados por electrones. Para la densidad de estados de defecto tendremos una dinámica de la ocupación similar

$$\frac{\partial N_r}{\partial t} = k_{trap} \delta n_e(x,t) - k_{detrapp} N_r \quad (5.29)$$

Adicionalmente es necesario agregar condiciones de borde para la inyección de portadores de carga desde el material activo al electrodo

$$D_n \left. \frac{\partial(\delta n_e(x,t))}{\partial x} \right|_{x=0} = k_{sep} \delta n_e \Big|_{x=0} \quad (5.30)$$

$$D_n \left. \frac{\partial(\delta n(x,t))}{\partial x} \right|_{x=d} = 0 \quad (5.31)$$

aquí la ecuación (5.30) indica la inyección de portadores de carga desde la capa activa al electrodo a través de la interface, dicho proceso ocurre a una tasa k_{sep} , mientras que la ecuación (5.31) es la condición para que no exista flujo de electrones hacia el contacto en $x = d$ [139]. Finalmente, resta agregar una condición de borde adicional que incluya el traspaso de electrones desde el electrodo al exterior de la celda [139]

$$D_n \left. \frac{\partial(\delta n_e(x,t))}{\partial x} \right|_{x=-L} = k_{ext} \delta n_e \Big|_{x=-L} \quad (5.32)$$

k_{ext} es la tasa de extracción de los portadores de carga, en particular; si $k_{ext} = 0$ no tendremos flujo de portadores de carga hacia el exterior de la celda, por lo que la celda estará en condiciones de circuito abierto. Sin embargo, si consideramos que k_{ext} es muy grande en la ecuación (5.32) tendremos a la celda en condiciones de cortocircuito, por lo tanto cambiando los valores de k_{ext} es posible obtener la respuesta de la celda en ambas condiciones de trabajo [139]. Esta ecuación también nos permite definirnos dos casos de trabajo dependiendo del valor de k_{ext} . De esta forma

valores bajos de k_{ext} darán lugar al comportamiento limitado cinéticamente, mientras que valores grandes de k_{ext} dan lugar al comportamiento limitado por difusión.

Un modelo más simplificado para estudiar la respuesta de la celda puede obtenerse siguiendo la Figura 6-4 (b) donde se toma toda la celda como si estuviera conformada por una única capa efectiva de ancho d . En este caso, la ecuación de continuidad incorpora las características de las ecuaciones (5.27) y (5.28)

$$\frac{\partial(\delta n(x,t))}{\partial t} = \alpha I_0 e^{-\alpha x} + D_{ef} \frac{\partial^2(\delta n(x,t))}{\partial x^2} - \frac{(\delta n(x,t))}{\tau_{ef}} - k_{trap} \delta n(x,t) + k_{detrap} N_r(x,t) \quad 0 < x < d \quad (5.33)$$

Junto con la ecuación (5.29) y las condiciones de borde (5.32) evaluada en $x = 0$ en lugar de en $x = -L$

En las siguientes secciones se mostrarán los resultados de aplicar las condiciones de circuito abierto y cortocircuito para una celda de capa única, de tal forma de conocer la forma esperada de la respuesta de la celda para cada condición en estudio. Además, en el apéndice 6.3.3 se detallarán los cálculos necesarios para llegar a la solución de la ecuación (5.33) tanto cuando se tiene en cuenta la influencia de los estados de trampa cómo cuando no están presentes. Antes de eso es necesario explicar como el exceso de portadores fotogenerados se relaciona con las cantidades a medir.

Dos resultados interesantes que se pueden obtener a partir de la solución de la ecuación de continuidad son los que permiten vincular a las constantes de difusión y tiempos de vida efectivos con las tasas de atrapado y liberación de los portadores.

$$D'_{ef} = \frac{D_{ef}}{1 + \frac{k_{detrap} k_{trap}}{k_{detrap}^2 + \omega^2}} \quad (5.34)$$

$$\frac{1}{\tau'_{ef}} = \frac{1}{\tau_{ef}} + k_{trap} \left[1 - \frac{k_{detrap}^2}{k_{detrap}^2 + \omega^2} \right] \quad (5.35)$$

Comparando las constantes para el caso libre de trampas con el de estados de trampa puede verse que la presencia de los estados de trampa tiende a disminuir la constante de difusión efectiva del sistema y a disminuir el tiempo de vida efectivo ($1/\tau'_{ef}$ crece). Este resultado indica un deterioro en el desempeño de la celda solar ocasionado por la disminución de la constante de difusión de la celda y una disminución del tiempo de vida efectivo en la celda [134].

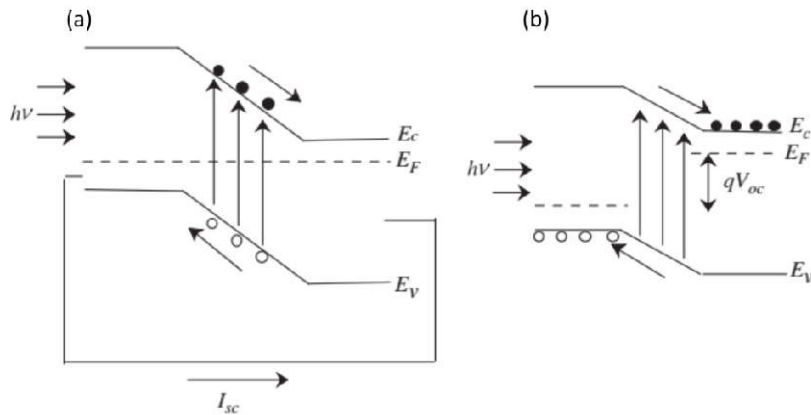


Figura 6-5 diagrama de bandas para una celda iluminada en condiciones de cortocircuito (a) y circuito abierto (b). Figura extraída de [116].

En la Figura 6-5 se puede observar el diagrama de bandas de una celda solar bajo iluminación en dos configuraciones de funcionamiento, en (a) la celda está conectada en cortocircuito y (b) en condiciones de circuito abierto. En particular, se observa que la corriente de cortocircuito (I_{SC}) coincide con la corriente fotogenerada. Además, la formación del voltaje de circuito abierto (V_{OC}) se debe a la separación entre los cuasi-niveles de Fermi. Cuando la celda se ilumina la generación de los portadores de carga lleva a una separación de los cuasi-niveles de Fermi para los electrones y los huecos, conformándose así una diferencia de potencial entre los extremos p y n de la celda [115,122,140].

6.1.5 Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy (IMVS).

Cuando un fotón es absorbido por una celda solar, si su energía es lo suficientemente alta va promover la transición de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. Esto produce un exceso de electrones en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia. Si la celda está en condiciones de circuito abierto, el único proceso que puede ocurrir con los excesos de portadores es el de recombinación, por lo tanto los tiempos característicos de este tipo de caracterizaciones se identifican con los tiempos característicos de los procesos de recombinación en la celda [26].

Para medir estos tiempos característicos se utiliza la técnica de IMVS (Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy). Esta técnica mide la modulación del fotovoltaje como respuesta a una excitación óptica modulada en intensidad. Estas medidas suelen realizarse en una celda fotoelectroquímica (para caracterizar materiales) o en DSSC. En estas celdas la generación del PEH se da en el colorante, dando lugar a una rápida inyección de los electrones en la banda de conducción del semiconductor. Este proceso de inyección suele ocurrir muy rápidamente de forma de que a efectos prácticos se puede considerar como instantáneo. Como se suele medir en circuito abierto, todos los

electrones excitados en la banda de conducción van a tener que recombinarse en la interfaz con el electrolito [48], por lo tanto el tiempo característico de *IMVS* (τ_{IMVS}) se asocia con el tiempo de recombinación [48]. Las densidades de portadores de carga en la banda de conducción ($\delta n_e(x,t)$) y atrapados en estados superficiales ($\delta n_{SS}(x,t)$) puede escribirse utilizando las ecuaciones (5.28) y (5.29) sustituyendo $N_r(x,t)$ por $\delta n_{SS}(x,t)$ [48].

La densidad de portadores de carga (en equilibrio) en un semiconductor verifica [3,5,117,122,140]

$$n_0 = N_C \exp((E_F - E_C)/K_B T) \quad (5.36)$$

$$p_0 = N_V \exp((E_V - E_F)/K_B T) \quad (5.37)$$

Donde $N_{C,V} = 2 \left(\frac{2\pi m_{e,h}^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$ son las densidades efectivas de las bandas de conducción y valencia y $m_{e,h}^*$ son las masas efectivas de los electrones y huecos respectivamente [3,5,117,122,140].

Cuando sobre una celda solar se hace incidir luz se generan portadores de carga en exceso en el interior (tanto electrones como huecos), el exceso de portadores se puede estudiar con la ayuda del concepto de cuasi niveles de Fermi [3,5,117,122,140].

$$n = N_C \exp((E_{FN}^* - E_C)/K_B T) \quad (5.38)$$

$$p = N_V \exp(-(E_{FP}^* - E_V)/K_B T) \quad (5.39)$$

y finalmente se puede obtener el potencial de circuito abierto [3,141]

$$qV_{OC} = E_{FN}^* - E_{FP}^* = E_g + K_B T \ln \left(\frac{np}{N_V N_C} \right) \quad (5.40)$$

Al tener una excitación óptica modulada el fotovoltaje estará modulado de una forma similar a la modulación en las cargas. Esto dará lugar a una respuesta que dependa de la frecuencia de excitación óptica (ω). La interpretación del fotovoltaje se hace asistida por los diagramas de Nyquist (ver Figura 6-6), estos diagramas son representaciones de la respuesta de un sistema. En el eje horizontal se representa la parte real de la respuesta y en el eje vertical se representa la parte imaginaria de la función respuesta. En general estos diagramas tendrán uno o dos mínimos relativos, donde las frecuencias en las que ocurren serán los que definen los tiempos característicos [48]. Por lo tanto el análisis de los diagramas de Nyquist nos permite rápidamente saber cuántos tiempos característicos vamos a tener. Para un sistema con un único mínimo relativo el diagrama de Nyquist tendrá la forma de un único ciclo y puede modelarse como [48].

$$\Phi = \frac{A}{1 + j\omega\tau} \quad (5.41)$$

donde la constante A es un factor de escala y τ es el tiempo característico de dicho ciclo [48]. En la Figura 6-6 pueden observarse varios diagramas de Nyquist para los cálculos de $IMVS$ obtenidos a partir de la solución de la ecuación de continuidad. En la subfigura (a) tenemos los resultados para distintos valores de las tasas de atrapado y liberación k_{trap} y k_{detrap} respectivamente. Pueden observarse dos semicírculos muy claros y la posterior superposición hasta que ya no son distinguibles entre sí. Este comportamiento sólo es apreciable si los valores de las tasas k_{trap} y k_{detrap} son comparables a los valores de frecuencia usados [134]. Por otro lado, en la subfigura (b) puede observarse la respuesta de $IMVS$ para tres tiempos de vida diferentes ($\tau_1 = 2.64 \times 10^{-6} s$, $\tau_2 = 1.00 \times 10^{-4} s$ y $\tau_3 = 0.21 s$). Este tipo de diagramas de Nyquist puede usarse para modelar la respuesta según la ecuación (5.41). Si aparecen distintos ciclos en el diagrama pueden analizarse agregando varios términos como el de la ecuación (5.41) con diferentes constantes de tiempo y diferentes factores de escala.

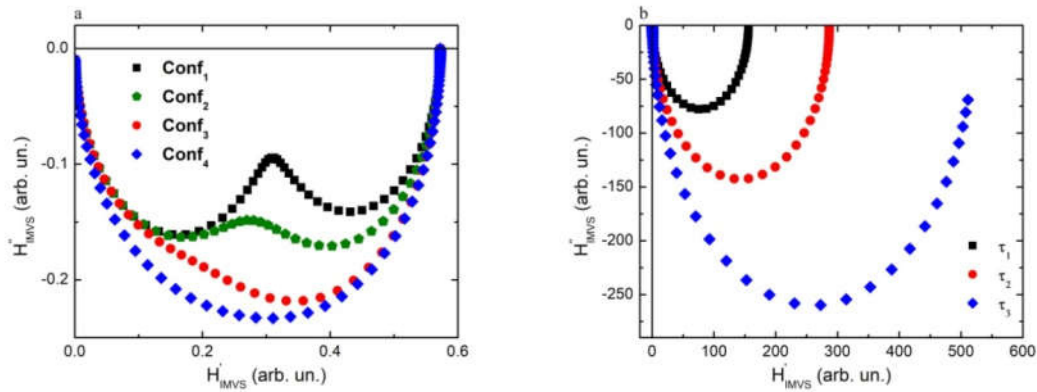


Figura 6-6 Diagramas de Nyquist para el resultado de la ecuación (5.33) aplicando las condiciones de borde correspondientes a $IMVS$. (a) Diagramas para una celda con estados de trampa, (b) diagrama para la celda sin estados de trampa y para diferentes tiempos de vida.

En la Tabla 6-1 se presentan los principales parámetros usados en los cálculos numéricos desarrollados en esta sección. El espesor de la película y su coeficiente de absorción usados fueron $d = 1.45 \times 10^{-4} cm$, $\alpha = 3.99 \times 10^3 cm^{-1}$ respectivamente.

Configuración	$k_t (s^{-1})$	$k_{dt} (s^{-1})$
Conf1	8×10^3	1×10^3
Conf2	8×10^3	3×10^3
Conf3	8×10^3	8×10^3
Conf4	3×10^3	8×10^3

Tabla 6-1 Parámetros usados en los cálculos desarrollados en esta sección.

6.1.6 Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (IMPS).

En esta sección se estudiará brevemente la solución esperada para la medida de *IMPS* donde en lugar de medirse experimentalmente el fotovoltaje en circuito abierto, se mide la fotocorriente en cortocircuito. Como los *PEH* fotogenerados producen una caída de potencial adicional (además de la de la región de carga espacial en estas *DSSC*) un potencióstato debe utilizarse para mantener constante la diferencia de potencial entre el electrodo y el electrolito de la celda haciendo pasar una corriente de forma externa. Para estudiar este tipo de respuestas se utiliza la misma ecuación de continuidad con las condiciones de borde de *IMPS*. En particular, la forma de los diagramas de Nyquist para estas medidas será similar a la observada para *IMVS*, la principal diferencia radica en la interpretación. Dado que en este caso la celda está en su configuración de cortocircuito, los portadores de carga fotogenerados además de poder recombinarse (como en *IMVS*) también se van a transportar por la celda hasta llegar a los contactos eléctricos. Por lo tanto el tiempo característico obtenido a partir de *IMPS* (τ_{IMPS}) se puede considerar como el tiempo efectivo de los procesos de recombinación (asociado a τ_{IMVS}) y transporte de cargas τ_{trans} según [26].

$$\frac{1}{\tau_{IMPS}} = \frac{1}{\tau_{IMVS}} + \frac{1}{\tau_{trans}} \quad (5.42)$$

Dado que usualmente se verifica que $\tau_{IMVS} \gg \tau_{trans}$ [47] el tiempo obtenido a partir de los mínimos de las curvas se interpreta como el tiempo de transporte de los electrones [47]. En la Figura 6-7 se puede observar los diagramas típicos de *IMPS* para distintas tasas de atrapamiento y liberación [134], obtenidas a partir de la solución de la ecuación de continuidad. La subfigura (a) se corresponde con el caso limitado por difusión (k_{ext} grande), mientras que en (b) se muestra el resultado para el caso limitado cinéticamente (k_{ext} chico). Ambas subfiguras muestran un comportamiento similar para las respuestas en cada configuración. En la subfigura (a) se observa una tendencia lineal con una pendiente de -45° para la respuesta de alta frecuencia (línea magenta). Esta tendencia lineal está asociada con el proceso de difusión de los portadores [57,134,139].

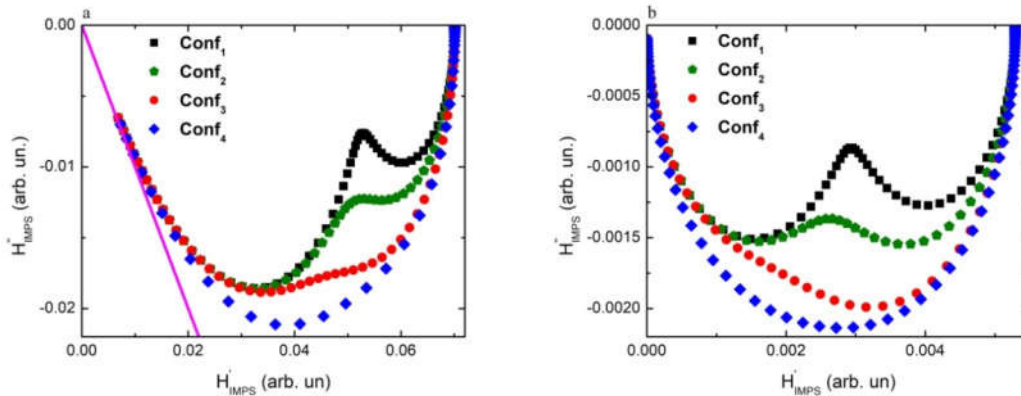


Figura 6-7 Diagramas de Nyquist para las medidas de *IMPS* de diferentes simulaciones de una celda con estados de trampas, las diferentes curvas corresponden a tiempos de vida distintos. (a) caso limitado por difusión y (b) caso limitado cinéticamente, los valores usados son los presentados en la Tabla 6-1.

En la Figura 6-8 se pueden observar los diagramas de Nyquist para la respuesta de *IMPS* de una celda sin estados de trampa en el caso limitado por difusión (a) y limitado cinéticamente (b). Al igual que en el caso de *IMVS* sólo se observa un único ciclo, además en el caso limitado por difusión también se observa la pendiente a -45° para la respuesta a alta frecuencia.

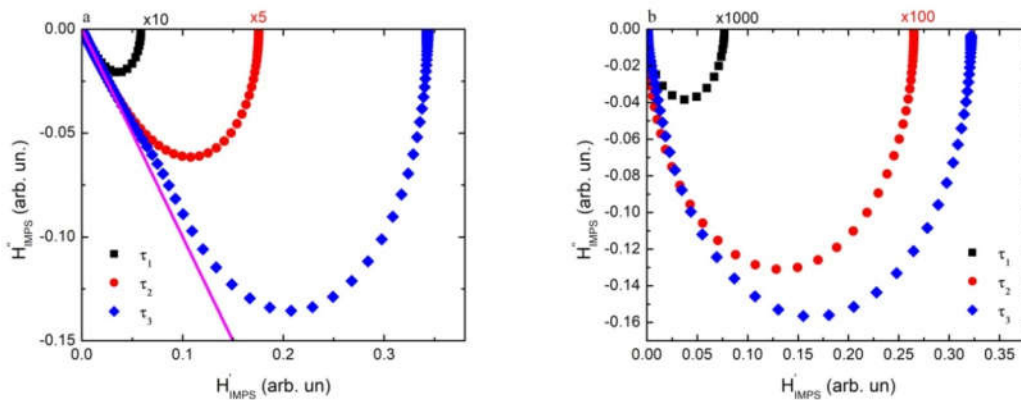


Figura 6-8 Diagramas de Nyquist para las medidas de *IMPS* de diferentes simulaciones de una celda sin estados de trampas, las diferentes curvas corresponden a tiempos de vida distintos. (a) caso limitado por difusión y (b) caso limitado cinéticamente.

Además de las caídas de potencial, los *PEH* fotogenerados pueden causar contribuciones adicionales a la fotocorriente, cambiar la capacitancia de la región espacial de carga, provocar band-

bendings y alterar la concentración de portadores mayoritarios [46]. Esta multiplicidad de efectos hace que la interpretación de los resultados de *IMPS* (y en general también de *IMVS*) sea muy complicada. Para facilitar la interpretación se utilizan diversos modelos que permitan evaluar dichos efectos [46]. Una hipótesis adicional que suele utilizarse es que la luz es casi totalmente absorbida en la región de depleción de tal forma de que la difusión de los portadores hacia el interior (bulk) del material sea despreciable [46].

Un efecto importante a considerar en las medidas de *IMPS* es el producido por la acumulación de cargas en la interfaz entre el electrodo y la celda. La acumulación de carga lleva a efectos capacitivos en las celdas y junto con las resistencias parasitas en la celda pueden formar un sistema *RC*. Este efecto puede afectar a la medida de *IMPS* y es importante a alta frecuencia [50,57,132,134,142]. En condiciones de cortocircuito este efecto se asocia con el sustrato de vidrio y óxido conductor usado [142,143]. El efecto de considerar la atenuación *RC* produce que la medida de *IMPS* ($\Phi_{measured}$) debe ser corregida para poder obtener la respuesta de *IMPS* interna de la celda Φ_{int} [50,57,132,134,142].

$$\Phi_{measured} = \Phi_{int} \frac{1}{1 + j\omega RC} \quad (5.43)$$

En la Figura 6-9 puede observarse los diagramas de Nyquist para la respuesta de *IMPS* de una celda de capa única cuando se considera el efecto de la atenuación *RC*. Los parámetros son los mismos que los usados anteriormente pero se agrega el efecto de la constante *RC* en comparación con el valor del tiempo de vida efectivo (en este caso denotado como τ).

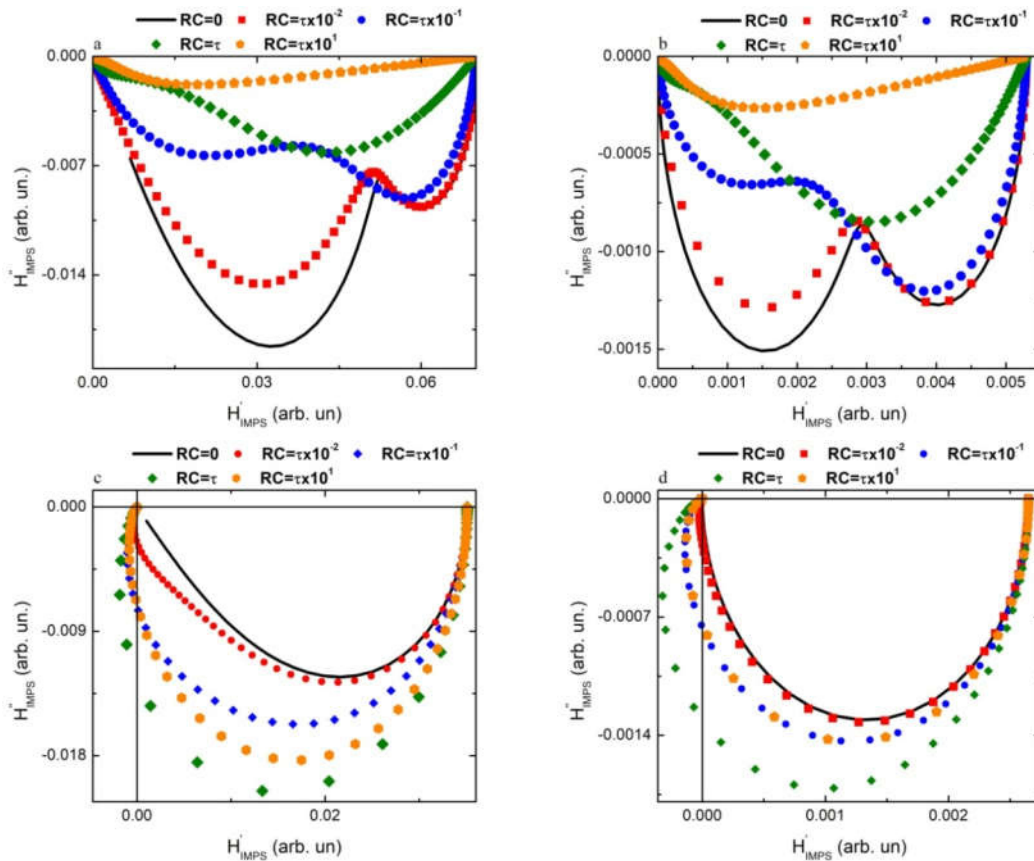


Figura 6-9 Diagramas de Nyquist para la respuesta de *IMPS* para una celda de capa única bajo los efectos de la atenuación *RC*. (a) celda con estados de trampas en el régimen limitado por difusión y (b) limitado cinéticamente. (c) y (d) se corresponden con los mismos regímenes pero para una celda sin estados de trampa.

Las subfiguras (a) y (b) muestran el efecto de la atenuación *RC* sobre las respuestas de la celda con trampas mientras que las subfiguras (b) y (c) muestran el mismo efecto sobre una celda sin estados de trampa. Para ambos tipos de celda puede observarse como las estructuras de la respuesta se van suavizando a medida que la constante *RC* aumenta. Para las celdas con trampas (subfiguras (a) y (b)) este efecto es más importante para las estructuras ubicadas a alta frecuencia. Mientras que para las celdas sin estados de trampa (subfiguras (c) y (d)) el cambio en la forma no es tan importante aunque se destaca la pérdida de la tendencia lineal (a -45°) (subfigura (c)) para el caso limitado por difusión. Finalmente para ambos regímenes se observa que la influencia de la atenuación *RC* lleva a un cambio en el signo de la parte real de la respuesta (el diagrama de Nyquist toma valores en el tercer cuadrante).

6.1.7 Eficiencia de colección de carga.

Otro parámetro interesante que se puede obtener del estudio de la dinámica de los portadores de carga es el asociado con la eficiencia en que las celdas recolectan (en forma de corriente) los portadores fotogenerados por el proceso de absorción de luz. A la capacidad de convertir en corriente los portadores fotogenerados se la conoce usualmente como eficiencia de colección de carga η_{CC} . Si se supone que las tasas de recombinación son independientes entre sí y que tanto la extracción de electrones como la recombinación son proporcionales a la densidad de electrones en el material, η_{CC} adquiere su forma más simple [25,26]

$$\eta_{CC} = 1 - \frac{\tau_{trans}}{\tau_{IMVS}} \quad (5.44)$$

6.1.8 Constante de Difusión y longitud de Difusión.

Otro concepto importante asociado con el transporte de carga en una celda solar es el de la longitud de difusión (L_n) de los portadores en la celda. La relación entre la longitud de difusión, la constante de Difusión y el tiempo de vida es [50,127,141,144,145]

$$L_n = \sqrt{D_{ef} \tau_{ef}} \quad (5.45)$$

Otra relación interesante entre los parámetros que se pueden obtener [37–39] es

$$D_{ef} = \frac{d^2}{\gamma \tau_{IMPS}} \quad (5.46)$$

Donde d es el espesor de la capa donde el transporte de los portadores ocurre principalmente y γ es una constante. Dicha constante depende del coeficiente de absorción, el espesor y la dirección de iluminación y puede tomar valores de entre 2.54 y 2.8 [144,145]. Teniendo en cuenta el desempeño de las celdas solares es importante obtener longitudes de difusión para los portadores mayores al espesor del dispositivo.

6.1.9 Comportamiento Voltaje-Corriente de una celda solar.

La respuesta de Voltaje-Corriente ($V-I$) de una celda solar puede escribirse como

$$I = I_s (\exp(qV/kT) - 1) - I_L \quad (5.47)$$

donde I_S e I_L son las corrientes de saturación e iluminación respectivamente. En particular I_L dependerá de la intensidad con la que se está iluminando la celda. Las técnicas de caracterización que vamos a utilizar se basan en estudiar el comportamiento de las celdas en las condiciones de circuito abierto (para *IMVS*) y cortocircuito (*IMPS*). Es posible calcular la corriente de cortocircuito (I_{CC}) y el potencial de circuito abierto (V_{OC}) imponiendo ambas condiciones sobre la ecuación anterior. Tendremos a la celda en cortocircuito si $V = 0$ y la ecuación (5.47) toma la forma [3,115,146,147]:

$$I(V = 0) = I_{CC} = -I_L \quad (5.48)$$

Mientras que cuando la celda está en circuito abierto no hay corriente a través de la celda $I = 0$ y tendremos que

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln\left(1 + \frac{I_L}{I_S}\right) \quad (5.49)$$

Que se puede aproximar como

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_S}\right) \quad (5.50)$$

Por lo tanto el comportamiento esperado para las corrientes de cortocircuito y el voltaje de circuito abierto con la intensidad de iluminación es lineal para I_{CC} y logarítmico para V_{OC} .

6.2 Estrategia de trabajo.

Al iluminar una celda solar tendremos una respuesta característica de fotocorriente o voltaje de circuito abierto dependiendo de si la celda se encuentra en condiciones de cortocircuito o circuito abierto respectivamente. Si la excitación óptica es modulada en frecuencia la respuesta también estará modulada y exhibirá un retraso (indicado por una diferencia de fase) respecto de la excitación óptica. Como se observó en las secciones anteriores, cuando los resultados de las caracterizaciones tanto de *IMVS* como *IMPS* exhiben uno o varios ciclos en el plano complejo para la obtención de los tiempos característicos basta con utilizar las funciones de la forma dada en la ecuación (5.41) (ver más abajo la metodología empleada).

El enfoque de este trabajo consistió en la obtención de los tiempos característicos de las celdas solares, por lo tanto la utilización de modelos muy complicados no está justificada en esta etapa. Por lo tanto, el análisis de los resultados se apoyará en la interpretación de los diagramas de Nyquist y el modelado de las respuestas de la celda siguiendo la expresión (5.41). Para la obtención de los tiempos característicos los diagramas de Nyquist se modelaron las partes reales e imaginarias de las respuestas según las siguientes formas

$$\operatorname{Re}(V_{oc}, I_{cc}) = \frac{A^{\operatorname{Re}}}{1 + (\omega\tau_{\operatorname{Re}})^2} \quad \operatorname{Im}(V_{oc}, I_{cc}) = -\frac{A^{\operatorname{Im}}\omega\tau_{\operatorname{Im}}}{1 + (\omega\tau_{\operatorname{Im}})^2} \quad (5.51)$$

$$\operatorname{Re}(V_{oc}, I_{cc}) = \frac{B^{\operatorname{Re}}\omega\tau'_{\operatorname{Re}}}{1 + (\omega\tau'_{\operatorname{Re}})^{X_4^{\operatorname{Re}}}} \quad \operatorname{Im}(V_{oc}, I_{cc}) = -\frac{B^{\operatorname{Im}}\omega\tau'_{\operatorname{Im}}}{1 + (\omega\tau'_{\operatorname{Im}})^{X_4^{\operatorname{Im}}}} \quad (5.52)$$

La ecuación (5.51) es el comportamiento usual para las partes reales e imaginarias obtenidas a partir de la forma de los diagramas de Nyquist para las *DSSC*. Al ajuste con estas ecuaciones lo denominaremos *Fit_1*. Para generalizar estos resultados a las celdas de estado sólido se decidió ajustar los datos con la ecuación (5.52) [56] al que denominaremos *Fit_2*. En la Figura 6-10 (a) puede observarse el diagrama de Bode para la parte imaginaria al variar el valor del parámetro X_4 según la ecuación (5.52). Todas las curvas se obtuvieron usando el mismo valor de tiempo característico $\tau'_{\operatorname{Im}}$. En la subfigura (b) se puede observar el diagrama de Nyquist para las mismas funciones calculadas. Los puntos huecos muestran el lugar que debería ocupar el mínimo del diagrama para obtener el mismo tiempo característico utilizado. Es evidente que cuanto menor es el valor de X_4 mayor es la diferencia entre el tiempo característico y la posición del mínimo de la curva, además también es mayor la deformación de la curva apartándose del comportamiento semicircular. En particular, se observa que si los valores de X_4 son menores que 2 el mínimo se desplaza hacia mayores frecuencias, mientras que si es mayor a 2 tenemos un desplazamiento hacia menores frecuencias. Esta diferenciación es importante si se pretende obtener los tiempos característicos a partir de los mínimos de los diagramas de Nyquist y se vuelve más importante realizar los ajustes según (5.52). Finalmente una distinción entre los resultados obtenidos a partir de las partes reales e imaginarias se utiliza ya que pueden existir pequeñas diferencias entre los parámetros utilizados.

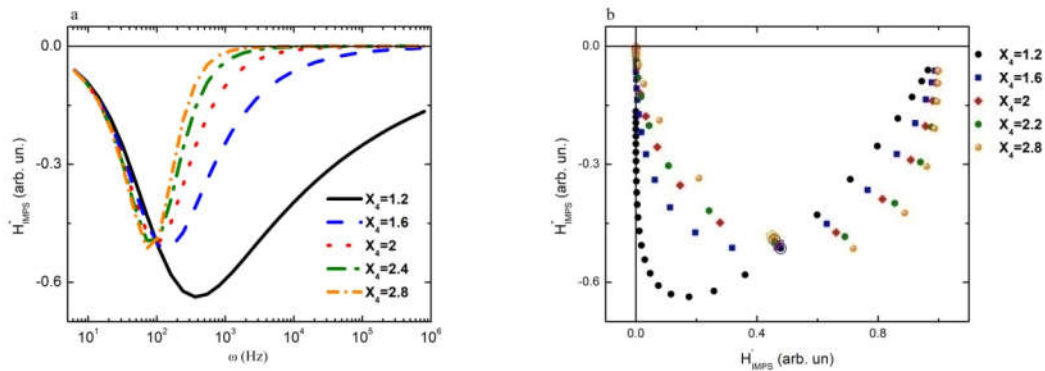


Figura 6-10 (a) Diagrama de Bode para la ecuación (5.52) variando el parámetro X_4 . (b) diagramas de Nyquist para la misma variación del parámetro X_4 .

Otro enfoque posible consiste en obtener la dinámica de los portadores de carga a partir de las soluciones de la ecuación de continuidad vistas en la sección 6.1.4. Estas aproximaciones requieren de ajustar las soluciones teóricas con el resultado experimental, mediante ajustes de varios parámetros simultáneamente [136]. En general, los cálculos se basan en el resultado de modelar la celda solar como si estuviera constituida por una o dos capas. En los casos de una única capa se utiliza una única ecuación para modelar la dinámica de los portadores de carga (5.33). Estos modelos permiten la obtención de los principales parámetros vinculados con la dinámica de los portadores de carga, como constantes y longitudes de difusión de la celda, los tiempos característicos y tasas de extracción entre otros parámetros [26,46,134]. Estos modelos son ampliamente utilizados en el estudio de celdas solares por colorantes. En este caso, se contaba con los espectros de *IMVS* e *IMPS* para ajustar, dado que el espectro de *IMVS* implicaba el ajuste de 4 parámetros (α , D_{ef} , τ_{ef} y una amplitud) y el de *IMPS* 6 (los anteriores más k_{ext} y RC). Para obtener los parámetros de ajuste en primer lugar se ajustó la respuesta de *IMVS* teniendo en cuenta el tiempo característico obtenido a partir de (5.33) y un estimado D_{ef} a partir de ese tiempo. Una vez obtenido el ajuste de *IMVS* se usaron los parámetros obtenidos para ajustar la respuesta de *IMPS*, en particular se buscaron soluciones para los parámetros en un rango de dos órdenes de magnitud respecto de los obtenidos por *IMVS*. La ventaja de este acercamiento es que permite encontrar de forma directa los diferentes parámetros que contribuyen a la dinámica del transporte de cargas en la celda [136]. En este caso, teniendo en cuenta las distintas opciones para el modelado de la celda i.e. número de capas, tasas de atrapamiento, liberación separación y extracción de los portadores de carga. Realizar un ajuste para la totalidad de los parámetros involucrados es significativamente difícil. Por esta razón se decidió trabajar con una expresión más simple de la ecuación de continuidad que se corresponde con el caso de una celda de una única capa y sin estados de trampa. En este régimen de trabajo los parámetros de ajuste son D_{ef} , τ_{ef} , α y una constante para la amplitud de la señal para las medidas de *IMVS*. Mientras que para las medidas de *IMPS* a los 4 parámetros anteriormente descriptos se le agregan k_{ext} y la constante RC del sistema, convirtiendo al problema de minimización de 6 parámetros. Estos ajustes se utilizarán principalmente para la obtención de las constantes D_{ef} , τ_{ef} y su posterior utilización en el marco de la ecuación (5.46).

6.3 Anexo: Otros conceptos asociados al transporte de carga en celdas solares.

6.3.1 Otros procesos de Recombinación.

En este anexo se describen los procesos de recombinación de Auger y térmicos, que también pueden ocurrir en el interior de celdas solares. En la sección 4.4.3 se presenta en forma básica la respuesta para la fotocorriente tanto en excitación óptica constante, transitorios y la forma de la fotocorriente para una excitación óptica sinusoidal.

6.3.1.1 Generación y Recombinación de Auger.

Además de las transiciones radiativas se pueden tener transiciones banda-banda no radiativas. En este caso la diferencia de energía entre los estados (i) y (f) no se emite en forma de fotones sino que es absorbida por otros portadores. Las transiciones pueden darse de distintas formas posibles, como se observan en la Figura 6-11. En un caso un electrón se recombina desde la banda de conducción con un hueco de la banda de valencia y el exceso de energía es absorbido por otro electrón de la banda de conducción que termina en un estado de mayor energía dentro de la banda de conducción (a), el exceso de energía puede ser absorbido por un hueco que termina en un estado de mayor energía en la banda de valencia (b). Otras posibilidades son que un electrón de alta energía en la banda de conducción o hueco de alta energía de la banda de valencia exciten un electrón en el máximo de la banda de valencia y si la energía es la suficiente ($\geq E_g$) entonces el electrón termina en la banda de conducción obtenemos los casos (c) y (d). Los procesos descritos en las subfiguras (a) y (b) son procesos de recombinación de portadores, mientras que los de (c) y (d) son procesos de generación denominados procesos Auger. En los procesos de recombinación la transferencia de energía va desde el PEH a un portador libre (sea electrones o huecos) [122] que cambia a un estado de mayor energía, tanto para los huecos como para los electrones. El proceso de generación también se conoce como ionización de impacto. Al igual que los procesos banda-banda, las transiciones por Auger necesitan de un umbral de energía para que puedan ocurrir, en este caso la energía del bandgap.

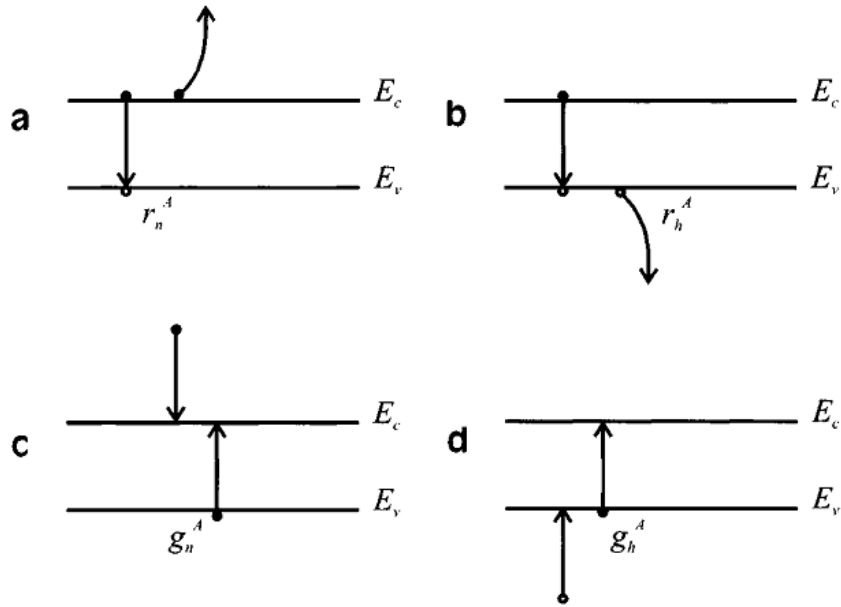


Figura 6-11 Procesos de generación y recombinación de Auger. En (a) recombinación de un PEH y la excitación de un electrón de la banda de conducción a un estado excitado. (b) recombinación de un PEH y la excitación de un hueco de la banda de valencia a un estado excitado. (c) liberación de energía de un electrón de alta energía a un electrón que se excita a la banda de conducción dejando un hueco en la banda de valencia es la generación de un PEH y (d) liberación de energía de un hueco de alta energía a un electrón que se excita a la banda de conducción dejando un hueco en la banda de valencia es la generación de un PEH. Figura extraída de [122].

Al tratarse de procesos donde intervienen tres portadores de cargas dos electrones y un hueco o dos huecos y un electrón la tasa de recombinación debe tener en cuenta las densidades de cada portador involucrado. De esta manera la tasa de recombinación será [117,122,148,149]

$$R = Bn^2 p + Cnp^2 \quad (5.53)$$

6.3.1.2 Generación y Recombinación Térmica.

Los procesos térmicos involucran la absorción o emisión de fonones. Estos procesos son los responsables de la existencia de portadores libres en la banda de conducción (electrones libres) y en la banda de valencia (huecos) en los semiconductores intrínsecos. Esta intermediación por fonones hace que los procesos sean fuertemente dependientes de la temperatura de la red. De esta forma si la temperatura disminuye, la tasa de generación térmica disminuye y también lo hace el número de portadores libres en cada banda [122]. En este caso, la tasa de transiciones será muy similar a la tasa de recombinación radiativa ya que esencialmente tenemos la misma dependencia con la densidad de electrones y huecos.

6.3.2 Soluciones simples de la ecuación de continuidad.

En esta sección se estudiarán algunos ejemplos de la ecuación de continuidad en casos simples que permitan la posterior interpretación del abordaje a partir de la ecuación (5.33). En este apéndice se trabajará con una forma de la ecuación de continuidad simple donde la generación está directamente dada por el término de generación g . En nuestro trabajo la generación estará dada por la iluminación de la celda. Comenzaremos estudiando el caso de iluminación transitoria (es decir generación transitoria) y posteriormente se verán ejemplos de iluminación modulada en la ecuación de continuidad [125–127] y en la ecuación (5.33). La ecuación de continuidad si se cuenta con una tasa de generación g es

$$g - \frac{\delta n}{\tau} = \frac{d(\delta n)}{dt} \quad (5.54)$$

6.3.2.1 Solución Transitoria.

Para este estudio se considerarán dos intervalos de tiempo, el primero, donde la generación de portadores es uniforme (g es constante) y el segundo intervalo donde no hay generación. Definiremos t_{off} al tiempo en el que la generación se vuelve nula. La solución de la ecuación (5.54) estará formada por dos términos:

$$\delta n(t) = \tau g(1 - \exp(-t / \tau)) \quad t < t_{off} \quad (5.55)$$

Por completitud estudiaremos la solución a la ecuación de continuidad si luego de mucho tiempo de generación uniforme ($t_{off}; t_{off} \gg \tau$) pasamos al segundo intervalo, la ecuación de continuidad se puede reescribir como

$$-\frac{\delta n}{\tau} = \frac{d(\delta n)}{dt'} \quad (5.56)$$

Donde $t' = t - t_{off}$ por lo tanto la solución será

$$\delta n(t') = \tau g_{ph}(\exp(-t' / \tau)) \quad (5.57)$$

Estos dos resultados (5.55) y (5.57) pueden verse gráficamente en la Figura 6-12 junto con el comportamiento de la tasa de generación [126,127,150], en la figura el exceso de portadores se denomina $\Delta p_n(t)$.

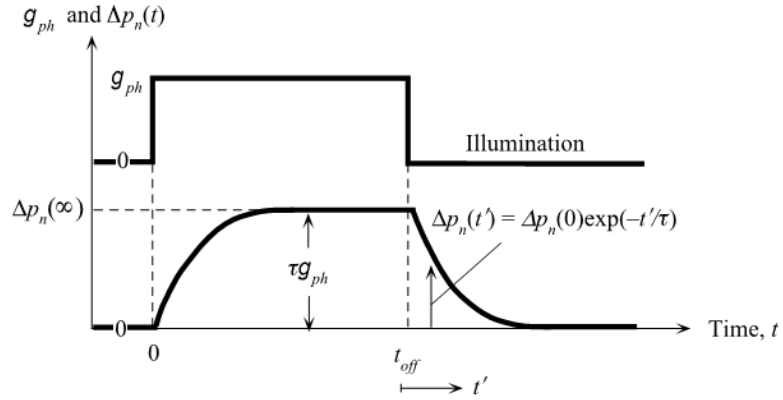


Figura 6-12 Comportamiento de la tasa de generación y el exceso de portadores ($\Delta p_n(t)$) cuando se ilumina uniformemente a $t = 0$ y luego se apaga en $t = t_{off}$. Figura extraída de [14, 46].

6.3.2.2 Solución con Generación Modulada.

En este caso se considerará que la excitación tiene una intensidad de luz modulada sinusoidalmente. Extrapolando los resultados obtenidos anteriormente podemos llegar a que la tasa de generación en este caso es:

$$g(t) = g_0 [1 + \cos(\omega t)] \quad (5.58)$$

Obviamente el término constante en la ecuación anterior es necesario ya que no se puede tener una variación de intensidad de luz que permita valores de intensidad negativas. Lo que nos interesa es estudiar la componente sinusoidal adicional a la solución de continua (dada por el término constante). Ya que ahora tendremos una oscilación sinusoidal en el coeficiente de generación y la ecuación de continuidad es una ecuación diferencial de primer orden podemos usar el formalismo de la exponencial compleja para resolver la ecuación de continuidad.

$$g_0 \exp(j\omega t) - \frac{\delta n}{\tau} = \frac{d(\delta n)}{dt} \quad (5.59)$$

Lo que nos da como solución para el exceso de carga y la fotoconductividad

$$\delta n(t) = \frac{\tau g_0}{1 + j\omega\tau} \exp(j\omega t) \quad (5.60)$$

Este tipo de soluciones nos da como resultado un desfase entre la intensidad de la iluminación y la fotocorriente si denominamos θ a ese desfase:

$$\theta = -\arctan(\omega\tau) \quad (5.61)$$

Este resultado nos da una forma experimental de determinar el tiempo de recombinación del tipo monomolecular a partir de la medición de θ en función del ω .

La dependencia de la parte real e imaginaria de la densidad de portadores puede observarse en la Figura 6-13 en particular se destaca que la parte imaginaria tiene un pico en $\omega = 1/\tau$.

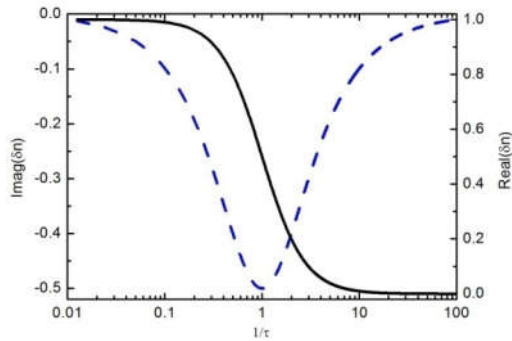


Figura 6-13 Parte real (curva continua) y parte imaginaria (curva discontinua) de la amplitud de la densidad de portadores en función de la frecuencia. Se puede observar como la parte imaginaria tiene un pico en la frecuencia $\omega = 1/\tau$. Figura adaptada de [150].

6.3.2.3 Solución para el caso de alta inyección y Recombinación bimolecular.

Como ya vimos anteriormente la recombinación en un semiconductor directo tipo-p involucra a un electrón y un hueco, por lo tanto la tasa será proporcional a las concentraciones de ambos. Tendremos para la tasa de recombinación R y para la tasa de generación térmica g .

$$R = Bn_p p_p \quad (5.62)$$

$$g_{ph} = Bn_{p0} P_{p0} \quad (5.63)$$

Por consiguiente la ecuación de continuidad se modifica a:

$$\frac{d(\delta n_p)}{dt} = -B(n_p p_p - n_{p0} P_{p0}) \quad (5.64)$$

Esta expresión se puede estudiar en el límite de baja inyección $n_{p0} \ll \delta n_p \ll p_{p0}$ obteniendo así que la ecuación de continuidad se modifica a

$$\frac{d(\delta n_p)}{dt} = -B p_{p0} \delta n_p \quad (5.65)$$

Que se puede escribir de la misma forma que en la recombinación monomolecular

$$\frac{d(\delta n_p)}{dt} = -\frac{\delta n_p}{\tau} \quad (5.66)$$

Si tenemos alta inyección vamos a tener que $\delta n_p \gg p_{p0}$ y en particular podemos considerar que $\delta n_p = \delta p_p \gg p_{p0}$ para escribir la ecuación de continuidad.

$$\frac{d(\delta n_p)}{dt} = -B \delta p_p \delta n_p = -B(\delta n_p)^2 \quad (5.67)$$

En este caso podemos ver como a diferencia del caso de la recombinación monomolecular para la bimolecular la constante de tiempo τ ($\tau = 1/(B \delta p_p)$) ya no será una constante. En particular, τ será inversamente proporcional a la inyección de portadores en exceso. El tiempo de vida no será constante teniendo así una relación no lineal entre exceso de portadores y la intensidad de luz [150]. Generalizando esta situación de recombinación bimolecular al caso de tener generación óptica vamos a tener:

$$\frac{d(\delta n)}{dt} = g_{ph} - B(\delta n)^2 \quad (5.68)$$

La expresión (5.68) nos permite ver que la densidad de portadores de carga en estado estacionario será:

$$\delta n = \sqrt{\frac{g_{ph}}{B}} \propto \sqrt{I_o} \quad (5.69)$$

Lo que nos da que la densidad de portadores en exceso es proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de luz y la densidad de portadores también tendrá la misma dependencia con la intensidad. El comportamiento de la densidad de portadores de estado estacionario con la intensidad de luz se puede observar en la Figura 6-14. En ella se observa como para la recombinación monomolecular tenemos una dependencia lineal con la intensidad de luz y para la recombinación bimolecular una dependencia con la raíz cuadrada.

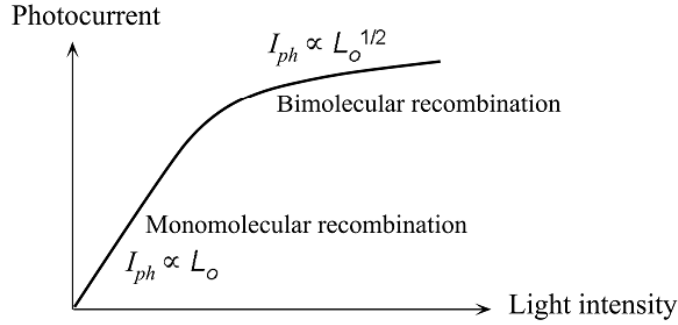


Figura 6-14 Dependencia de la fotocorriente de estado estacionario con la intensidad de iluminación, en la figura se denomina L_0 y en el texto será I_0 . Figura extraída de [150].

6.3.3 Solución de la ecuación de continuidad.

6.3.3.1 Solución para la forma de la respuesta de IMPS.

En esta sección se detallarán las soluciones de la ecuación (5.33) tanto para obtener la respuesta de *IMVS* e *IMPS*. Aplicando separación de variables sobre $\delta n(x,t)$ y $N_r(x,t)$ teniendo en cuenta la modulación de la intensidad de iluminación $I(t) = I_0(1 + b \exp(j\omega t))$. La componente de continua de esta solución será ignorada ya que los amplificadores Lock-in son sensibles a la componente modulada de la señal de estudio. En este caso, b representa una constante que indica que una fracción de la intensidad de continua es la modulación en la iluminación.

$$\delta n(x,t) = u(x) \exp(j\omega t) \quad N_r(x,t) = N(x) \exp(j\omega t) \quad (5.70)$$

Aplicando esta forma para las densidades de portadores y número de estados de defectos en la ecuación de continuidad (ecuación (5.33)) y a la ecuación (5.29) obtenemos

$$\frac{\partial(\delta n(x,t))}{\partial t} = \alpha I_0 e^{-\alpha x} + D_{ef} \frac{\partial^2(\delta n(x,t))}{\partial x^2} - \frac{(\delta n(x,t))}{\tau_{ef}} - k_{trap} \delta n(x,t) + k_{detrap} N_r(x,t) \quad 0 < x < d$$

$$\frac{\partial N_r}{\partial t} = k_{trap} \delta n(x,t) - k_{detrap} N_r$$

$$N(x) = \frac{k_{trap}}{k_{detrap} + j\omega} u(x) \quad (5.71)$$

$$b\alpha I_0 \exp(-\alpha x) + D_{ef} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} - \left(\frac{1}{\tau_{ef}} - \frac{k_{detrap} k_{trap}}{k_{detrap} + j\omega} + (k_{trap} + j\omega) \right) u(x) = 0 \quad (5.72)$$

que tiene como solución la siguiente forma de $u(x)$

$$u(x) = A \exp(-\beta x) + B \exp(\beta x) + C \exp(-\alpha x) \quad (5.73)$$

donde

$$C = \frac{\alpha b I_0}{D_{ef} (\beta^2 - \alpha^2)} \quad (5.74)$$

y se define $\beta^2 = \frac{\gamma^2}{D_{ef}}$ y

$$\gamma^2 = \left(\frac{1}{\tau_{ef}} - \frac{k_{detrap} k_{trap}}{k_{detrap} + j\omega} + (k_{trap} + j\omega) \right) \quad (5.75)$$

Aplicando la ecuación (5.73) junto con las condiciones de borde en $x=d$ y $x=0$ (ecuaciones (5.31) y (5.32)) puede obtenerse el valor de las constantes A y B y con ellas $\delta n(x,t)$

$$A = \frac{\beta \exp(-\beta d)(k_{ext} + \alpha D_{ef}) - \alpha \exp(-\alpha d)(k_{ext} + \beta D_{ef})}{\beta \left[\exp(-\beta d)(\beta D_{ef} - k_{ext}) - \exp(\beta d)(k_{ext} + \beta D_{ef}) \right]} C \quad (5.76)$$

$$B = \frac{\beta \exp(\beta d)(k_{ext} + \alpha D_{ef}) + \alpha \exp(-\alpha d)(k_{ext} - \beta D_{ef})}{\beta \left[\exp(-\beta d)(\beta D_{ef} - k_{ext}) - \exp(\beta d)(k_{ext} + \beta D_{ef}) \right]} C \quad (5.77)$$

Finalmente la densidad de corriente puede escribirse como

$$J(\omega) = D_{ef} \left. \frac{\partial(\delta n(x,t))}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (5.78)$$

Obteniendo como resultado final para la respuesta de *IMPS*

$$J_{IMPS}(\omega) = k_{ext} D_{ef} \frac{[2\alpha \exp(-\alpha d) + \beta(\exp(\beta d) - \exp(-\beta d)) - \alpha(\exp(\beta d) + \exp(-\beta d))]}{\beta D_{ef}(\exp(\beta d) - \exp(-\beta d)) + k_{ext}(\exp(\beta d) + \exp(-\beta d))} C \quad (5.79)$$

Esta solución admite dos límites, dependiendo del valor que toma k_{ext} , si $k_{ext} \rightarrow \infty$ tenemos que el proceso limitante será el de difusión y a este régimen se le denomina limitado por difusión [134]. Si por el contrario k_{ext} es pequeño el proceso limitante estará dado por la transmisión de los portadores de carga en la interface con el contacto y este régimen se denomina limitado cinemáticamente [134].

Si no se tienen en cuenta los efectos de los estados de trampa en la ecuación de continuidad, la única ecuación a resolver es

$$\frac{\partial(\delta n(x,t))}{\partial t} = \alpha I_0 e^{-\alpha x} + D_n \frac{\partial^2(\delta n(x,t))}{\partial x^2} - \frac{(\delta n(x,t))}{\tau_n} \quad 0 < x < d \quad (5.80)$$

Con las mismas condiciones de borde previas, la respuesta *IMPS* mantiene la misma forma que la obtenida en la ecuación (5.79) pero cambiando β por

$$\beta^2 = \frac{1}{D_{ef}} \left(\frac{1}{\tau_{ef}} + j\omega \right) \quad (5.81)$$

Esta expresión permite trazar un paralelismo entre la ecuación (5.75) y la expresión de la ecuación (5.81) y definir nuevas constantes de difusión y tiempos de vida D'_{ef} y τ'_{ef} válidos cuando la presencia de los estados de trampa es importante

$$D'_{ef} = \frac{D_{ef}}{1 + \frac{k_{detrap} k_{trap}}{k_{detrap}^2 + \omega^2}} \quad (5.82)$$

y

$$\frac{1}{\tau'_{ef}} = \frac{1}{\tau_{ef}} + k_{trap} \left[1 - \frac{k_{detrap}^2}{k_{detrap}^2 + \omega^2} \right] \quad (5.83)$$

6.3.3.2 Solución para la forma de la respuesta de *IMVS*.

Si se utilizan las condiciones de borde para *IMVS* (i.e. $k_{ext} = 0$) análogamente se pueden obtener

$$A = \frac{\alpha(\exp(-\alpha d) - \exp(-\beta d))}{\beta[\exp(\beta d) - \exp(-\beta d)]} C \quad (5.84)$$

$$B = \frac{\alpha(\exp(-\alpha d) - \exp(\beta d))}{\beta[\exp(\beta d) - \exp(-\beta d)]} C \quad (5.85)$$

Por lo que la densidad de portadores de carga en las condiciones de circuito abierto es

$$\delta n(0,t) = \left(1 + \frac{\alpha(2\exp(-\alpha d) - \exp(-\beta d) - \exp(\beta d))}{\gamma(\exp(\beta d) - \exp(-\beta d))} \right) C \quad (5.86)$$

Que en combinación con la ecuación (5.40) lleva a que la señal de *IMVS* sea:

$$V_{oc}(\omega) \propto \frac{\alpha I_0}{D_{ef}(\beta^2 - \alpha^2)} \left(1 + \frac{\alpha(2 \exp(-\alpha d) - \exp(-\beta d) - \exp(\beta d))}{\gamma(\exp(\beta d) - \exp(-\beta d))} \right) \quad (5.87)$$

7 Caracterización de la dinámica de portadores en celdas solares.

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de la dinámica de los portadores de carga en distintas celdas solares. En particular, se estudiaron celdas cuyo material tipo-p es una capa de $CuInS_2$ (CIS) donde la juntura se completa con películas de ZnO o TiO_2 como material tipo-n. Ambos tipos de celdas fueron crecidas en Mar del Plata por nuestros colaboradores del grupo de Electroquímica Aplicada y Corrosión del *INTEMA*, en el marco de un proyecto de investigación en conjunto.

Las muestras se caracterizaron por *IMVS* e *IMPS* siguiendo lo explicado en la sección experimental, en las próximas secciones se detallarán los principales resultados obtenidos.

En la sección 7.2 se presentan los resultados de la caracterización de celdas de $TiO_2/In_2S_3/CIS$. En la sección 0 se presentan los resultados de celdas con la estructura $ZnO/In_2S_3/CIS$, en este caso una de las muestras posee una capa de nanohilos de ZnO depositados entre la capa de ZnO y el In_2S_3 . En todas las muestras, los contactos eléctricos se realizaron mediante puntos pintados sobre la capa de *FTO* y la de *CIS* con pasta de grafito. Finalmente en el apéndice (sección 5.9). Se muestran los resultados para una celda basada en *CZTS*.

7.1 Preparación de las muestras.

Las muestras fueron depositadas utilizando diferentes técnicas electroquímicas de crecimiento de estructuras. Cada celda consta de distintas capas que fueron depositadas de forma sucesiva siguiendo el esquema de la Figura 7-1 en un formato de celdas que se conoce como supersustrato [151–153] (las flechas verticales indican la forma en la que inciden los fotones). Todas las celdas fueron crecidas sobre un sustrato de vidrio transparente con una capa de *FTO* (Fluorine Tin Oxide). El *FTO* es un óxido semiconductor transparente muy utilizado como sustrato para la deposición de materiales mediante técnicas de deposición electroquímica [151–153]. Las celdas estudiadas se diferencian en el material utilizado para cada capa, así como también en la técnica utilizada para la deposición de ciertas capas. Para las celdas *SCa* y *SCb* los materiales depositados fueron TiO_2 , un óxido transparente (tipo-n) que funcionará como medio de transporte para los electrones [151–153]. Una capa delgada de In_2S_3 que actúa como una capa buffer que permite proteger al TiO_2 ante la posterior deposición del material tipo-p y finalmente se depositó una capa de *CIS*. Para la primera celda (*SCa*) tenemos que la capa de *CIS* fue depositada por deposición electroquímica y para la segunda muestra (*SCb*) fue depositada mediante una técnica basada en la utilización de tintas precursoras de los materiales. Para las celdas *SC1* y *SC2* se sustituye el TiO_2 por ZnO buscando aprovechar las propiedades optoelectrónicas de este último. Finalmente la celdas de *CZTS* es similar a la celda *SCa* pero el material tipo-p se sustituye por *CZTS*. Para permitir la conexión eléctrica de las celdas se usaron puntos de pasta de grafito sobre los que se colocaron las terminales del equipo de

medida. Un punto se ubicó sobre la capa tipo-p de la celda y el otro contacto sobre el *FTO* que se tuvo la precaución de dejar descubierto durante la etapa de deposición [152]. En el caso de la celda con la capa de Nanohilos de *ZnO* es posible que las capas depositadas sobre los nanohilos (*In₂S₃* y *CuInS₂*) queden embebidas en los huecos entre los distintos nanohilos.

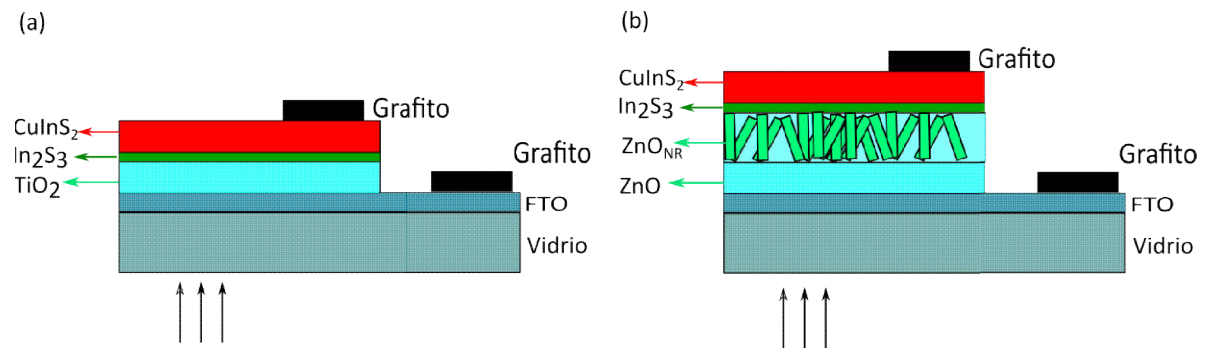


Figura 7-1 Esquema de las celdas estudiadas (a) celdas *SCa* y *SCb* y (b) celdas *SC1* y *SC2*, en este caso para *SC1* la capa de *ZnO_{NR}* no está presente. Las flechas en la parte inferior indican la dirección en la que inciden los fotones sobre la muestra.

A continuación, se describen las principales técnicas y condiciones de crecimiento, sólo se detallan los principales procesos físico-químicos involucrados sin ahondar en las concentraciones y los precursores usados [151,152,154].

7.1.1 Deposición de la capa de *TiO₂*.

La deposición de la capa de *TiO₂* fue realizada por Spray Pírolisis [151–153], los sustratos fueron colocados sobre una placa a 350°C propulsándose los precursores para la reacción mediante O_2 a 0.1 bar de presión. Se realizaron 10 ciclos de pulverización de 20 segundos cada uno con períodos de espera de 1 minuto entre ciclos. Al finalizar los ciclos, se realizó un tratamiento térmico a 450°C por una hora. Al final del tratamiento térmico, la muestra se deja enfriar hasta llegar a temperatura ambiente [151–153]. Mediante este procedimiento (en particular el número de ciclos) es posible obtener películas compactas de *TiO₂* de aproximadamente 300 nm de espesor.

7.1.2 Deposición de la capa de *In₂S₃*.

Las capas de *In₂S₃* se depositaron mediante Spray Pírolisis. En este caso se trabajó a 300°C y los precursores de la reacción se atomizaron usando gas de Nitrógeno. Se realizaron ciclos de 30

segundos de rocío seguidos de 1 minuto de pausa entre ciclos. Tras la finalización del proceso de deposición, la muestra se mantiene a la misma temperatura de la deposición durante 30 minutos y finalmente se deja enfriar a la temperatura ambiente. Mediante este procedimiento es posible obtener capas de aproximadamente 60 nm de espesor [151,153,155].

7.1.3 Deposición de la capa de CuInS_2 .

En este caso se siguieron dos métodos de deposición, por un lado se usó la técnica de deposición electroquímica a $\text{pH}=8$. La deposición se realizó en una celda electroquímica que incluía las soluciones precursoras a temperatura ambiente. La deposición se realizó aplicando -1.2 V vs. ECS (Electrodo de calomelanos saturados) durante 60 minutos con agitación constante. Una vez finalizada la deposición se realizó un tratamiento térmico en una atmósfera de Azufre a 500°C durante 1 hora. Para finalizar y remover fases secundarias las muestras fueron atacadas químicamente con KCN (0.25 mol/L) durante 30 segundos. Mediante esta técnica es posible obtener capas de un espesor aproximado de 600 nm [151,152].

Dado que el proceso anterior requiere de una etapa de ataque químico, sobre la muestra se depositó una capa de CuInS_2 siguiendo otro proceso de crecimiento. El proceso de crecimiento se basó en el uso de la técnica de deposición conocida como deposición por spin coating [151,153]. Mediante esta técnica se depositó sobre la capa de In_2S_3 una gota de la solución que contiene los precursores de CuInS_2 y se hace girar la muestra a 2000 rpm durante 20 segundos. Al hacer girar la muestra, la fuerza centrífuga hace que la solución se distribuya uniformemente por toda la superficie y de esta forma el exceso de solución es desechado. Se realizaron dos ciclos de deposición y al finalizar el segundo ciclo la muestra fue sometida a un tratamiento térmico a 150°C durante 10 minutos para facilitar la evaporación de los solventes volátiles. Para terminar la deposición, se realizó otro tratamiento térmico a 250°C por 10 minutos. En este caso no fue necesario realizar ataques químicos ya que usando esta metodología no se presentan fases secundarias en la capa de CuInS_2 . Con esta técnica y con este número de ciclos se pueden lograr capas de un espesor aproximado de 500 nm [151,153].

7.1.4 Deposición de la capa de CZTS.

La capa de CZTS fue crecida utilizando la técnica de electrodeposición de forma similar al crecimiento de la capa de CIS. En este caso el potencial se fijó en -1.05 V vs ECS durante 15 minutos, a temperatura ambiente y con agitación constante. Al finalizar la deposición se realizó un tratamiento térmico a 580°C durante 90 min. Al terminar el tratamiento térmico se atacó la muestra con una solución de KCN 0.25 mol/L durante 30 segundos para remover fases secundarias. El espesor aproximado que se obtiene en estas capas es de 450 nm [152].

7.1.5 Deposición de la capa compacta de ZnO.

Las capas de ZnO se depositaron mediante Spray Pírolisis, en este caso se trabajó a $425^{\circ}C$ y los precursores de la reacción se atomizaron usando gas de Nitrógeno. En este caso se realizaron ciclos de 2 segundos de rocío seguidos de 30 segundos de pausa entre ciclos. Tras 17 ciclos de spray, la muestra se mantuvo a una temperatura de $325^{\circ}C$ durante 20 minutos y finalmente se deja enfriar a la temperatura ambiente [153,154].

7.1.6 Deposición de la capa de Nanohilos de ZnO.

La deposición se realizó en una celda electroquímica que incluía las soluciones precursoras a $70^{\circ}C$, la deposición se realizó aplicando $-1.0 V$ vs. ECS con agitación constante. Mediante esta técnica es posible obtener nanohilos de un largo medio de $600 nm$ [153,154].

7.1.7 Deposición de la capa de Nanohilos de ZnO dopados con Cloro.

La deposición de la capa de Nanohilos dopados con Cloro fue similar a la explicada en la sección anterior. Para lograr el dopaje de los Nanohilos se alteró la composición de la solución electrolítica agregando $5 mmol/L$ de NH_4Cl . De esta forma en la solución precursora se logró obtener un cociente entre los iones Cl^- y Zn^{2+} (Cl^- / Zn^{2+}) es igual a 0.5 [153,154].

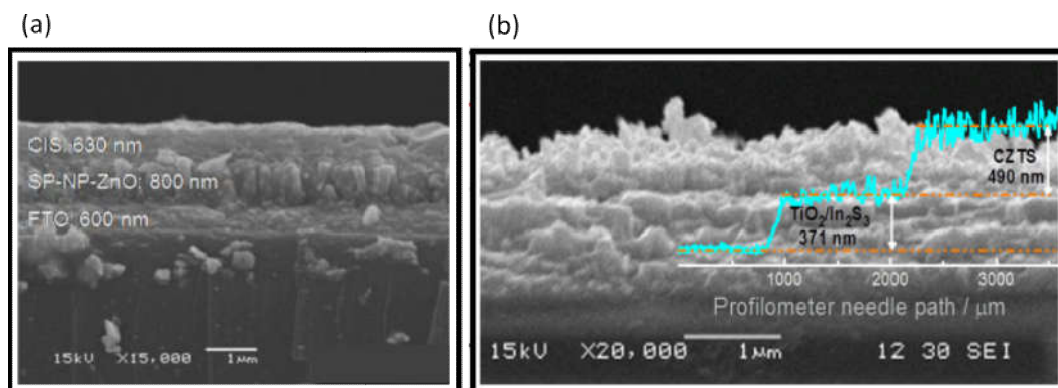


Figura 7-2 Micrografías SEM de perfil de dos de las celdas consideradas (a) celda SC2 y (b) celda de $TiO_2/In_2S_3/CZTS$ en este caso se observa el resultado de una medida de perfilometría.

En la Figura 7-2 se puede observar micrografías *SEM* de perfil de las celdas *SC1* (a) y la celda de *CZTS* (b) se pueden observar las distintas capas que componen a la celda. En particular, en (a) puede distinguirse la capa de nanohilos de *ZnO* y (b) puede observarse superpuesto el resultado de la caracterización de la celda por perfilometría.

7.2 Dinámica de los portadores de carga en celdas $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CIS}$.

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de dos celdas solares de estructura basada en $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CIS}$ depositadas sobre un sustrato de vidrio con *FTO* transparente. Las celdas fueran crecidas capa a capa utilizando los distintos métodos explicados en la sección anterior [151–153].

En la siguiente sección se presentan las características de las muestras estudiadas y se detallan las generalidades de los resultados obtenidos por *IMVS* e *IMPS* para cada muestra de forma individual y posteriormente se comparan los resultados obtenidos de cada caracterización, buscando explicar a través de dicha comparación la dinámica de los portadores en cada tipo de celda.

7.2.1 Caracterización en condiciones de circuito abierto (IMVS).

En la Figura 7-3 (a) y (c) se presentan los diagramas de Nyquist para las respuestas de la celda *SCa* y *SCb* respectivamente (\hat{H}_{IMVS}). Cada curva se obtuvo al iluminar con diferentes intensidades de continua la celda (I_0). Todos los espectros presentan un único ciclo (representado por un semicírculo) donde las bajas frecuencias exhiben los máximos de la parte real (\hat{H}'_{IMVS}) y el sentido de circulación es horario al aumentar la frecuencia de la modulación. Se puede observar que la forma de los espectros para *SCb* también es semicircular aunque presenta una pequeña deformación. Teniendo en cuenta la forma de los espectros en el rango de frecuencia estudiado, un único proceso sería el principal responsable de la dinámica de los portadores de carga en la celda [48].

Es posible observar como a medida que aumenta I_0 la respuesta del sistema disminuye su amplitud. En la Figura 7-3 (b) y (d) se muestran ampliaciones de las respectivas respuestas en (a) y (c) para mayores valores de I_0 . En ambas figuras puede observarse como ambas respuestas tienden al origen en concordancia con lo anteriormente explicado [48].

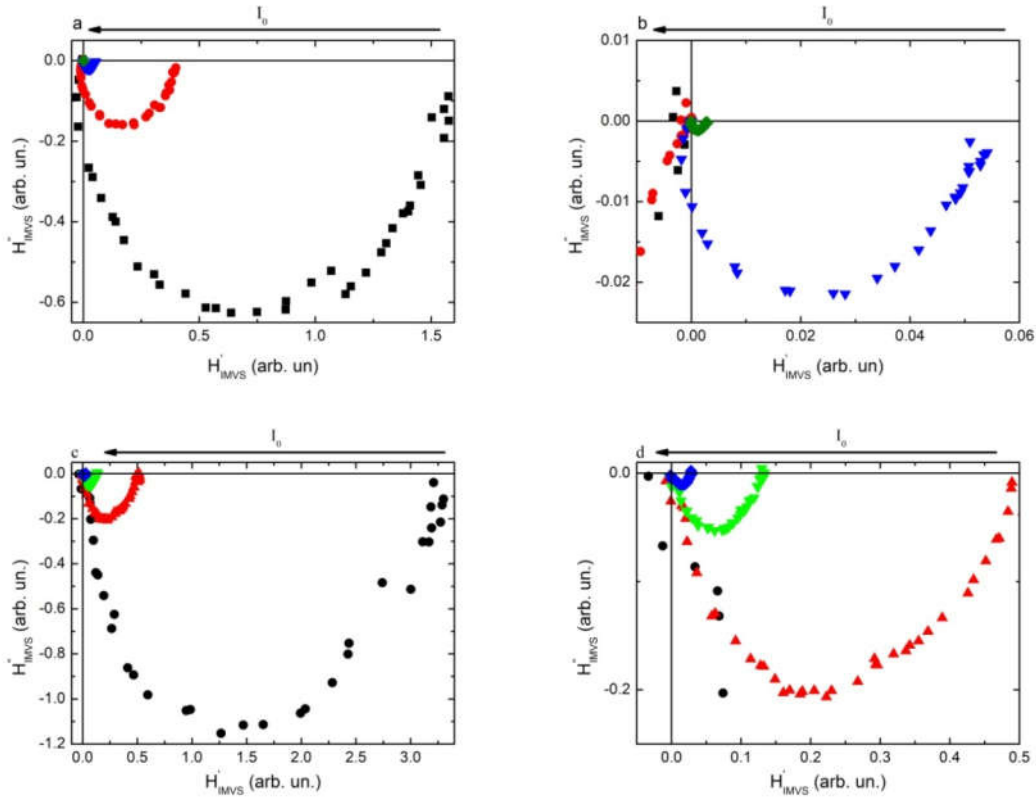


Figura 7-3 Diagramas de Nyquist de las respuestas de *IMVS* para la celda *SCa* (a) para distintas intensidades de la componente de continua de la excitación óptica. (b) ampliación del espectro cercano al origen. (c) Diagramas de Nyquist para la celda *SCb* (d) ampliación del espectro. La flecha indica el sentido de crecimiento de I_0 .

Dado que se encontró un único ciclo para \hat{H}_{IMVS} el análisis de los resultados se enfocó en la determinación del tiempo característico correspondiente con los espectros observados en la Figura 7-3. Para la determinación de los tiempos característicos de este proceso se utilizaron tres enfoques diferentes; en el primero se estimó el tiempo característico a partir de la determinación gráfica de la frecuencia en la que ocurre el mínimo de la parte imaginaria (ω_1^{VS}) obteniendo así τ_1^{VS} ($\tau_1^{VS} = 1/\omega_1^{VS}$). Una vez obtenido este primer estimado del tiempo característico se utilizaron dos estrategias de ajuste de los datos experimentales con las expresiones obtenidas en el capítulo anterior, donde τ_1^{VS} fue usado como inicializador de los parámetros de ajuste. A partir de los ajustes se obtuvieron los tiempos característicos τ_2^{VS} y τ_3^{VS} para el ajuste con las ecuaciones 5.51 y 5.52 respectivamente. A estos ajustes los llamaremos *Fit_1* y *Fit_2* respectivamente [26,56]. En este caso, se eligió presentar los resultados en un formato similar al de los diagramas de Bode para visualizar mejor los ajustes realizados. En la Figura 7-4 pueden observarse los diagramas típicos obtenidos al ajustar la parte imaginaria de la respuesta de la celda (H_{IMVS}^i) con dichos ajustes. Ambos representan muy bien los resultados en el entorno al mínimo de H_{IMVS}^i , donde *Fit_2* da un mejor ajuste en el pico. Sin embargo, *Fit_1* representa mejor los resultados a alta frecuencia. En las sub-figuras (a) y (b) puede

observarse la respuesta de la celda *SCa* para la medida con la menor y mayor intensidad óptica utilizada respectivamente. En las sub-figuras (c) y (d) se muestra el mismo análisis para las respuestas de la celda *SCb*. Comparando entre muestras puede observarse que los mínimos de H''_{IMVS} para la celda *SCb* se encuentran ubicados en frecuencias mayores a las correspondientes de la celda *SCa*. Dada la relación entre las frecuencias y los tiempos esto implica que los procesos son más rápidos en *SCb*. Si se observan los distintos parámetros obtenidos se encuentra que la discrepancia entre ambos disminuye a medida que aumenta I_0 , en la sección 7.2.3 se volverá sobre esta discusión junto con la comparación de los tiempos característicos obtenidos.

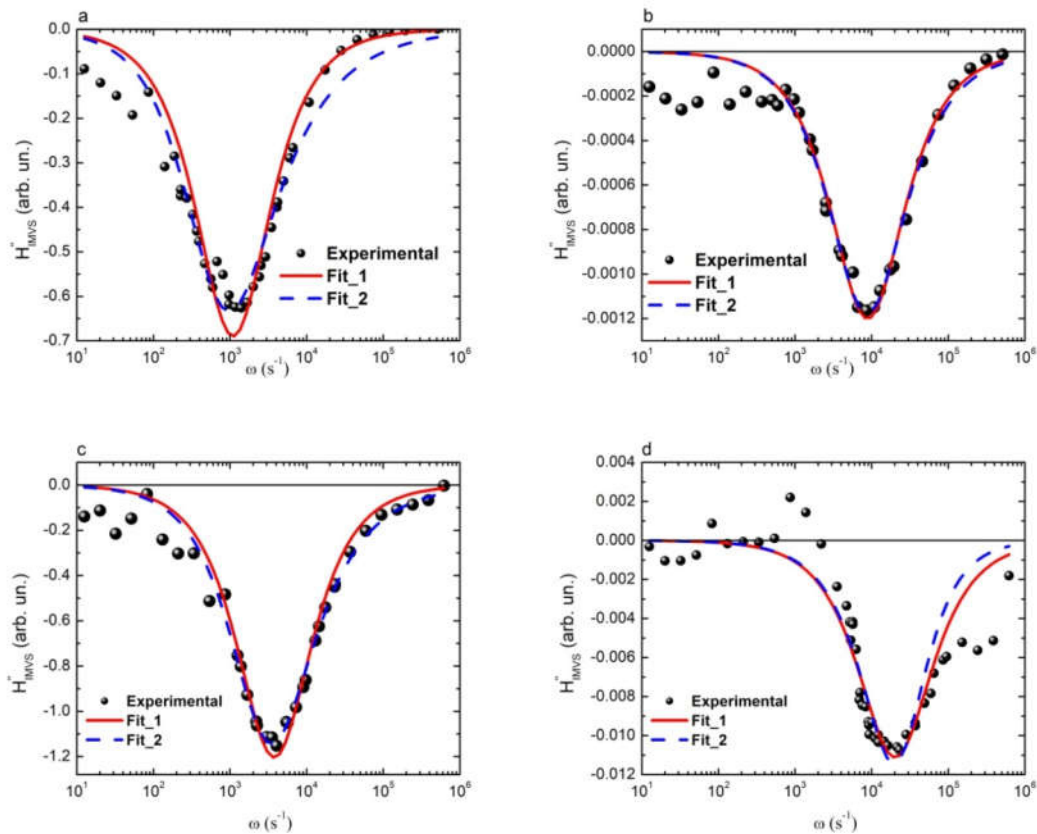


Figura 7-4 Diagramas de Bode para la parte imaginaria de la respuesta experimental de *IMVS* (puntos) y los ajustes implementados *Fit_1* (curva roja continua) y *Fit_2* (curva azul discontinua). (a) y (b) celda *SCa* mientras que (c) y (d) son para la celda *SCb*. Para cada celda las figuras que se muestran son las obtenidas para la menor intensidad de la componente de continua (a y c) y la mayor intensidad (b y d).

Comparando los espectros de la Figura 7-4 (a) y (b) puede observarse como el cambio en la intensidad de excitación de la componente de continua lleva a un corrimiento en la posición del pico de H''_{IMVS} hacia mayores frecuencias. Este incremento de casi un orden de magnitud observado en ambas celdas, indica una disminución del tiempo característico de este proceso. Estos resultados

muestran que tanto las respuestas de las celdas como el tiempo característico de *IMVS* tienden a disminuir con I_0 . La dependencia de estos procesos con I_0 es un indicador del tipo de proceso que ocurre durante el transporte y los procesos de recombinación dentro de la celda [48,57,139,156].

7.2.2 Caracterización en condiciones de corto circuito (*IMPS*).

En la Figura 7-5 se observan los diagramas de Nyquist para las respuestas de la celda *SCa* y *SCb* en las medidas de *IMPS* (\hat{H}_{IMPS}). Esta figura se organiza de la misma forma que la Figura 7-3. Al igual que con las medidas de *IMVS*, los espectros presentan un único ciclo, que evoluciona hacia el origen. La principal diferencia radica en la forma del espectro que se aparta mucho de la forma semicircular. Cuando el proceso de transporte dentro del material es principalmente debido a difusión se espera que a alta frecuencia el espectro de \hat{H}_{IMPS} en el diagrama de Nyquist se comporte de forma lineal con una pendiente de -45 grados [57,134,156]. Este comportamiento también se observó en los resultados obtenidos a partir de la ecuación de continuidad en el caso limitado por difusión (cómo se presentó en el capítulo anterior). En la Figura 7-5 (a) y (b) puede observarse la recta magenta que representa la pendiente correspondiente a los procesos difusivos. Puede observarse como las medidas tienden a mantener la misma relación. Si bien existe cierta separación entre las medidas experimentales y la recta de difusión es esperable una separación ocasionada en la complejidad del proceso dominante para el transporte de las cargas en la estructura. En las medidas de *IMPS* la respuesta suele estar influida por una atenuación *RC* [50,57,132,134,142] como ya se describió en el capítulo anterior. Esta atenuación causa principalmente una expansión del espectro en el diagrama de Nyquist hacia el tercer cuadrante ($\text{Re}(\hat{H}_{IMPS}) < 0, \text{Im}ag(\hat{H}_{IMPS}) < 0$) que se observa principalmente en los espectros en el rango de alta frecuencia [57,132,142,156,157]. Dado que en cortocircuito este efecto se asocia con el substrato de vidrio será posible reducir este efecto (si la capa es muy delgada) o considerarlo despreciable si la expansión al tercer cuadrante no es evidente [132,156,157]. Un efecto similar ocurre cuando la celda cuenta con la presencia de una capa libre de sensibilizante que produce un retraso en la transferencia de los portadores generados [142]. Sin embargo, dado que la mayoría de los espectros obtenidos no presentan un ensanchamiento apreciable, en una primera etapa de análisis de los datos no se va a considerar este efecto. Finalmente, también es visible la misma disminución de \hat{H}_{IMPS} al aumentar I_0 acercándose al origen de coordenadas, aunque para las frecuencias estudiadas no se alcanza a llegar al origen para ninguna de las celdas estudiadas. Para la celda *SCb* (Figura 7-5 (c) y (d)), se observa que \hat{H}'_{IMPS} cambiaría de signo volviéndose negativo, dado que no tiende al origen cuando la parte imaginaria es nula. Aunque ya no pasan por el origen la respuesta de alta frecuencia se mantiene paralela a dicha recta, indicando también un proceso de difusión, aunque menos evidente.

A partir de los tiempos de recombinación y de transporte, es posible calcular la constante de difusión del sistema y la longitud de difusión de los portadores de carga. Este análisis se abordará en la sección 7.2.4.

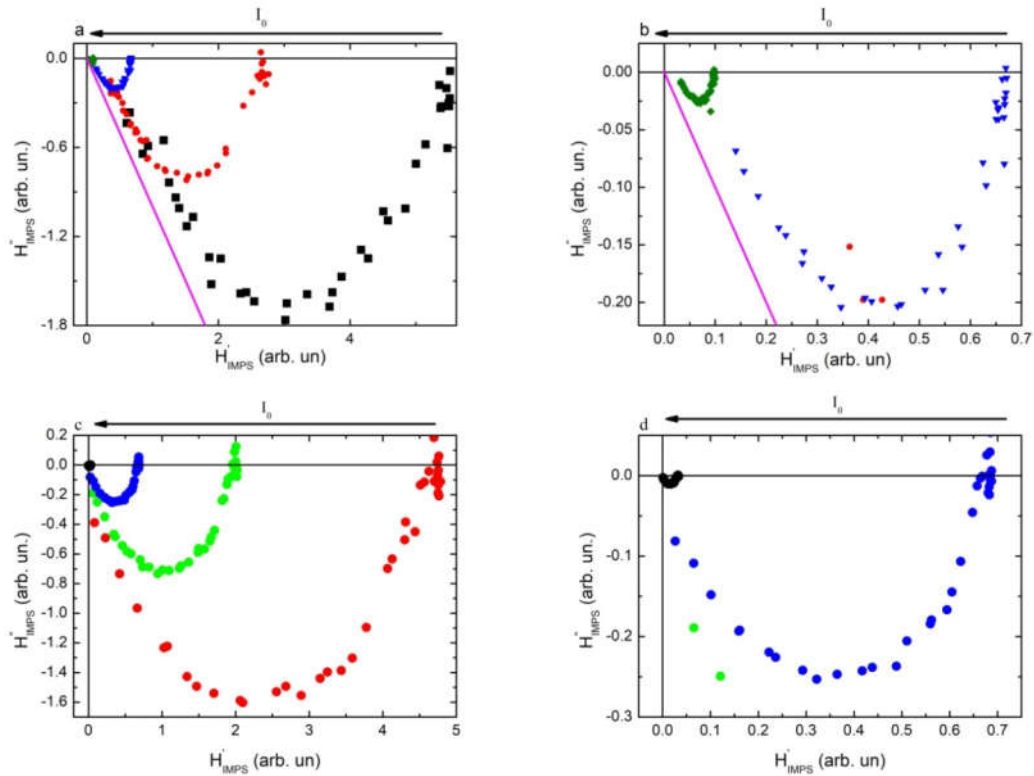


Figura 7-5 (a) Diagramas de Nyquist de la respuesta de *IMPS* para la celda *SCa* en función de la intensidad de la componente de continua de la excitación óptica. (b) ampliación del espectro cercano al origen, en ambas subfiguras la recta magenta corresponde con una pendiente de -45 grados. (c) Diagramas de Nyquist de la respuesta de *IMPS* para la celda *SCb* (d) ampliación del espectro. La recta magenta se corresponde con una recta de pendiente -45° que coincide con la tendencia de comportamiento dominado por difusión.

Para la obtención de los tiempos característicos de *IMPS* se procedió de la misma forma que durante el análisis de los resultados de *IMVS*. De la inspección gráfica del mínimo de \hat{H}''_{IMPS} se obtuvo ω_1^{PS} y τ_1^{PS} y a partir de ahí con los ajustes *Fit_1* y *Fit_2* se obtuvieron τ_2^{PS} y τ_3^{PS} respectivamente.

Nuevamente se eligió los diagramas de Bode como forma de representar los resultados. En la Figura 7-6 pueden observarse los diagramas obtenidos para los ajustes de H''_{IMPS} para la celda *SCa* (subfiguras (a) y (b)) y *SCb* (subfiguras (c) y (d)). Puede observarse que los ajustes por *Fit_2* son mejores que los obtenidos para *Fit_1* para todas las intensidades I_0 . Esto puede ser consecuencia de la asimetría en la forma de \hat{H}''_{IMPS} , evidenciado en el lento decaimiento de la respuesta para altas frecuencias, en especial para las señales obtenidas a grandes valores de I_0 . Esto puede ser una evidencia de la influencia de la atenuación *RC* (que no fue corregido en el tratamiento de datos) o de un cambio en la dinámica de los portadores de carga en el interior de la celda. Finalmente, se puede

observar el mismo incremento en la frecuencia del mínimo de \hat{H}_{IMPS}'' que para el de \hat{H}_{IMVS}'' con la intensidad, aunque en este caso el incremento es menor que el observado para *IMVS*.

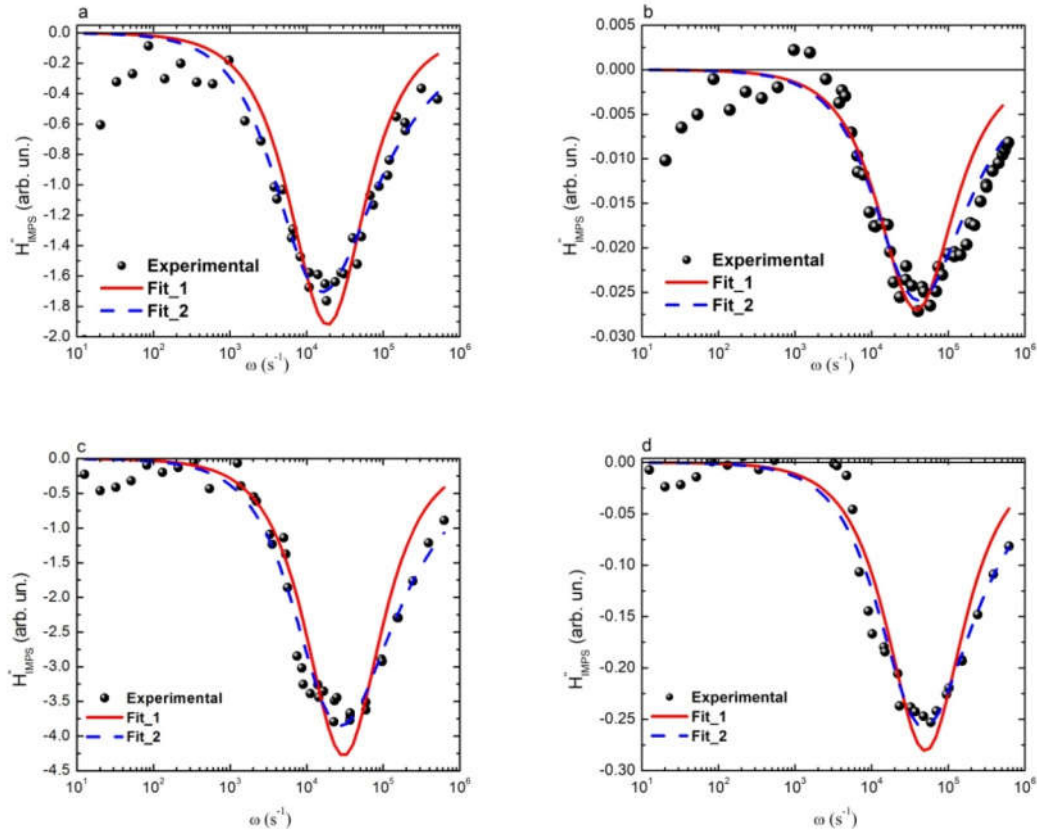


Figura 7-6 Diagramas de Bode para la parte imaginaria de la respuesta experimental de *IMPS* (puntos) y los distintos ajustes implementados *Fit_1* (curva roja continua) y *Fit_2* (curva azul discontinua). (a) y (b) para la celda *SCa* mientras que (c) y (d) son para la celda *SCb*. Para cada celda las figuras que se muestran son las obtenidas para la menor intensidad de la componente de continua (a y c) y la mayor intensidad (b y d).

Una vez obtenidos los tiempos característicos de *IMVS* e *IMPS* se compararon para comprobar la compatibilidad de los modelos de ajuste implementados. En la Figura 7-7 (a) puede observarse el comportamiento de los tiempos obtenidos en función de I_0 para la celda *SCa*, los cuadrados son los tiempos de *IMVS* y los círculos los de *IMPS*. A pesar de mostrarse en escala logarítmica, los tres tiempos de *IMVS* son muy próximos entre sí y exhiben la misma dependencia con I_0 . En el caso de los tiempos de *IMPS* se obtienen resultados similares, pero la discrepancia entre los tiempos es mayor que para *IMVS*, aumentando la diferencia con el valor de I_0 . Además, se observa que ambos tiempos se acercan para intensidades grandes. En la subfigura (b) pueden observarse las eficiencias de colección de carga calculadas a partir de cada serie de tiempos, obteniendo así η_{cc1} , η_{cc2} y η_{cc3}

respectivamente. Se puede observar como en todos los casos la eficiencia disminuye con I_0 . En particular, se destaca un decrecimiento muy grande de η_{cc3} , sin embargo el cambio es mucho menor para las otras dos eficiencias calculadas. Las subfiguras (c) y (d) muestran el comportamiento de los tiempos y las eficiencias de colección para la celda *SCb*. Se puede observar un comportamiento similar al de *SCa* destacándose que los tiempos de *IMVS* e *IMPS* son más próximos entre sí. Además, a pesar de la dispersión entre los tiempos obtenidos a partir de los diferentes métodos empleados se mantienen las tendencias observadas con I_0 . La proximidad entre los tiempos lleva a que las eficiencias de colección calculadas sean aproximadamente un 10% menores para las intensidades consideradas, además la dispersión entre los tiempos se traslada a una gran dispersión en las eficiencias de colección.

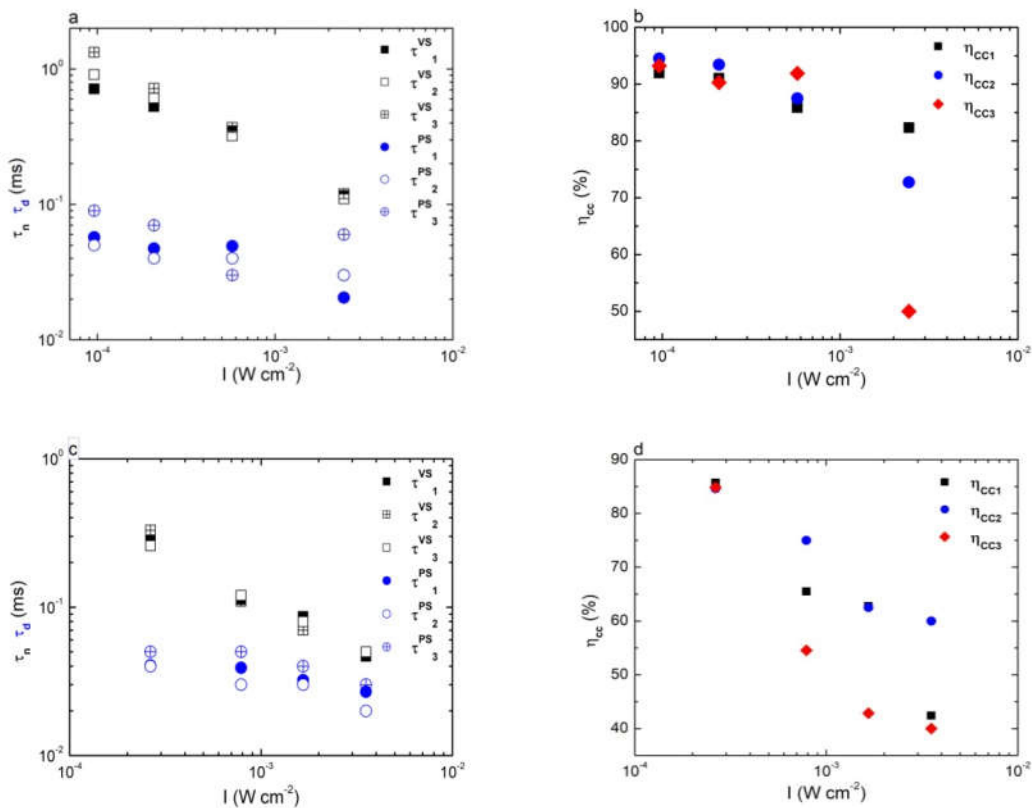


Figura 7-7. (a) Tiempos característicos y (b) eficiencia de colección para la celda *SCa*. (c) y (d) las mismas cantidades para la celda *SCb*.

Finalmente de la observación de la Figura 7-7 se desprende que los tiempos característicos obtenidos presentan una ley de potencia con la intensidad de iluminación (dado por el comportamiento lineal en la escala logarítmica). En la siguiente sección se volverá sobre este punto al considerarse la comparación entre los resultados obtenidos para cada celda. Esta comparación

permitirá inferir más información sobre la dinámica en las celdas, las diferencias entre ambos y el posible mecanismo responsable de la dinámica de la celda solar.

7.2.3 Comparación de los resultados.

Otro subproducto de los ajustes con *Fit_2* es la obtención del coeficiente de potencia efectivo X_4 , nos permite medir la deformación de la curva y determinar la influencia de distintos procesos en la dinámica. Cuanto más alejado de 2 esté el valor de X_4 mayor será la diferencia entre la dinámica de este tipo de celdas y las Dye Sensitized Solar Cells [56]. En la Figura 7-8 (a) puede observarse el resultado del parámetro X_4 para diferentes valores de I_0 , tanto para las medidas de *IMVS* como *IMPS* de la celda *SCa* y en (b) puede verse el comportamiento correspondiente para la celda *SCb*. Para ambas celdas, el comportamiento del parámetro X_4 es muy similar. Los resultados de *IMVS* muestran un crecimiento de X_4 con I_0 . Para *SCa* la diferencia con las *DSSC* es aproximadamente del 15% para bajas intensidades hasta alcanzar una diferencia de ca. 5% lo que marca que la dinámica se acerca paulatinamente hacia el caso *DSSC*. Para *SCb* el parámetro se encuentra entre un 10 y 15% del valor correspondiente a las *DSSC* superando el valor esperado para dichas celdas. El resultado para las medidas de *IMPS* da valores similares para ambas celdas separadas un 25% del valor de *DSSC* y la variación es mucho más suave en ese caso indicando una mayor independencia con la intensidad.

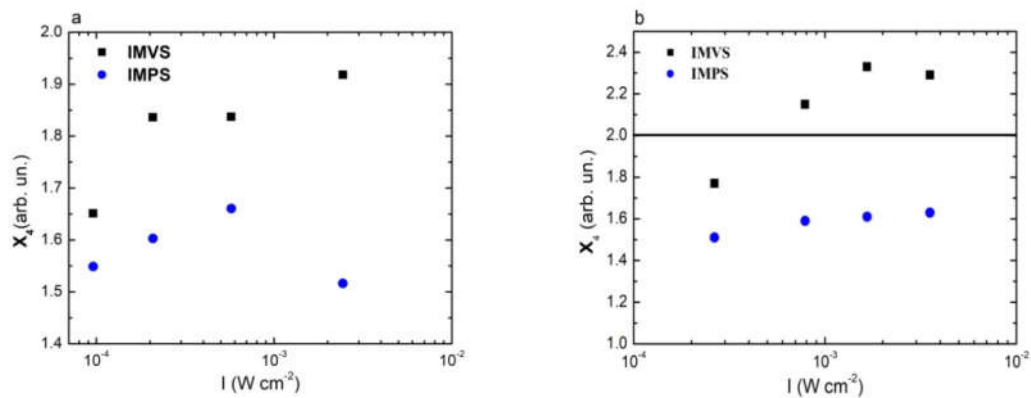


Figura 7-8 Parámetros de ajuste X_4 de *IMVS* e *IMPS* en función de I_0 para las celdas *SCa* (a) y *SCb* (b).

Teniendo en cuenta que los tres tiempos obtenidos para cada celda fueron similares y presentaban el mismo comportamiento con I_0 , para lograr una comparación entre celdas se realizó un promedio de los distintos tiempos obteniéndose así ($\tau_{SCa/SCb}^{VS/PS}$). El resultado de los promedios para los tiempos característicos puede observarse en la Figura 7-9 (a) y en la subfigura (b) puede observarse el promedio obtenido para las eficiencias de colección.

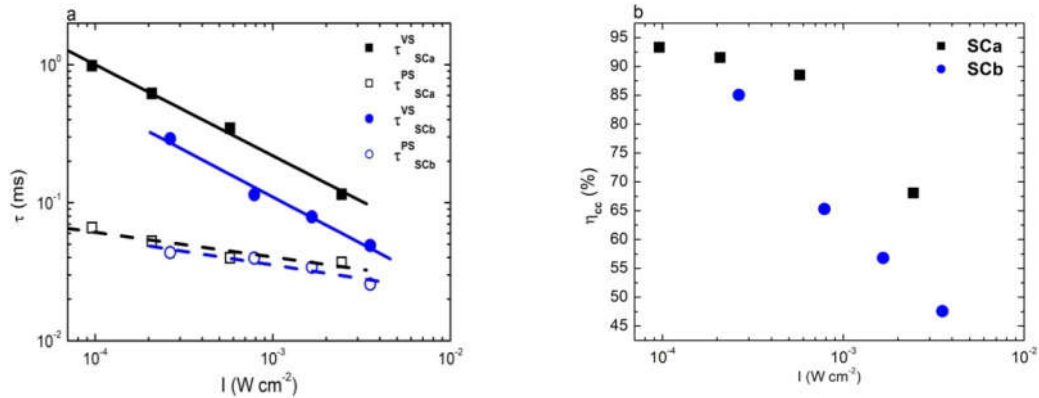


Figura 7-9 (a) Tiempos característicos de vida (puntos llenos) y de transporte (puntos vacíos) promedio para la celda *SCa* (cuadrados) y *SCb* (círculos). (b) eficiencias de colección promedio para *SCa* (cuadrados) y *SCb* (círculos).

Puede observarse como τ_{SCa}^{VS} es al menos dos veces mayor que τ_{SCb}^{VS} en todas las intensidades de trabajo, indicando que los pares electrón-hueco fotogenerados en *SCa* tendrán una vida media que duplica la de los pares generados en *SCb*. También se puede observar como el comportamiento con la intensidad es similar para ambas celdas. Se observa una disminución en el tiempo de vida de los portadores de carga de aproximadamente un orden de magnitud para los valores de I_0 usados. Este corrimiento se puede describir como una ley de potencia obteniéndose las pendientes para los tiempos de la Figura 7-9 (a), la pendiente es de -0.66 y -0.68 para *SCa* y *SCb* respectivamente. En cuanto a los tiempos de transporte, se encuentra que ambas celdas presentan tiempos de tránsito similares y el mismo comportamiento con la intensidad. También hay una reducción de los tiempos de tránsito observados (las pendientes son -0.18 y -0.20 para *SCa* y *SCb*) aunque de menor magnitud disminuyendo aproximadamente un 30% en el rango de intensidades estudiadas. Finalmente, para ambas celdas tenemos un acercamiento entre los tiempos respectivos de *IMVS* e *IMPS*. Estos comportamientos con I_0 llevan a la disminución de la eficiencia de colección observada en (b) para ambas celdas.

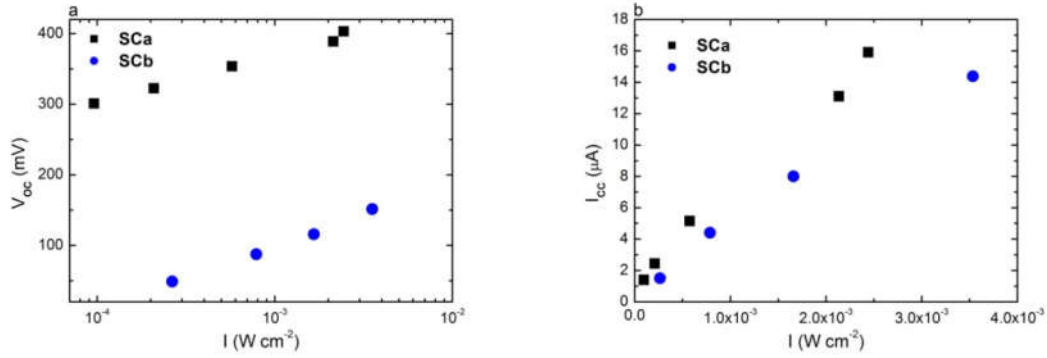


Figura 7-10 (a) Voltaje de circuito abierto para la celda *SCa* (cuadrados) y *SCb* (círculos). (b) Corriente de cortocircuito para *SCa* (cuadrados) y *SCb* (círculos).

En la Figura 7-10 puede observarse el desempeño eléctrico de las celdas *SCa* y *SCb* para el potencial de circuito abierto (V_{oc}) en la subfigura (a) y la corriente de cortocircuito (I_{cc}) en la subfigura (b) como función de I_0 . Para el V_{oc} se encuentra un comportamiento lineal con el logaritmo de la intensidad de iluminación, mientras que para I_{cc} obtenemos un comportamiento lineal con la intensidad. Este comportamiento para I_{cc} indica que las recombinaciones son lineales con la concentración de exceso de portadores generados (según lo observado en el capítulo anterior). La mayor diferencia entre ambas celdas se da para el V_{oc} que exhibe una respuesta mucho mayor para *SCa* que para *SCb* en las intensidades consideradas. Esta diferencia puede estar ocasionada en la mayor acumulación de cargas en la celda *SCa* como resultado del mayor tiempo de recombinación que está celda presenta. Como los portadores de carga permanecen por más tiempo en la celda contribuyen de mejor forma al V_{oc} . Si se considera I_{cc} se ve que la pequeña diferencia encontrada entre las celdas que puede estar ocasionada en la diferencia de espesores de CIS entre las celdas que ayuda a aumentar la cantidad de fotones absorbidos.

7.2.4 Caracterización mediante la ecuación de continuidad.

En esta sección se estudian los resultados de las medidas de *IMVS* e *IMPS* mediante el ajuste de la solución de la ecuación de continuidad estudiada en el capítulo anterior. En particular se realizaron ajustes de las respuestas de *IMVS* e *IMPS*. Estos ajustes permitieron obtener el tiempo de vida efectivo $\tau_{ef}^{VS/PS}$ y la constante de difusión efectiva $D_{ef}^{VS/PS}$ [136]. Los tiempos efectivos obtenidos a partir de los ajustes pueden observarse en la Figura 7-11 en comparación con el tiempo característico de vida $\tau_{SCa/SCb}^{VS}$ obtenido a partir de los diferentes ajustes de la respuesta de *IMVS* (como se explicó anteriormente). Para la celda *SCa* (subfigura a) τ_{ef}^{VS} es muy próximo a τ_{SCa}^{VS} mientras que τ_{SCa}^{PS} está más apartado. A pesar de esta diferencia entre los distintos resultados de los ajustes las tendencias

con I_0 se mantiene. En la subfigura (b) pueden observarse los mismos resultados para la celda *SCb*. En este caso, se destaca la gran correspondencia entre los resultados de los distintos ajustes. El detalle de los ajustes realizados para cada celda puede observarse en el apéndice (sección 7.6.2.1.2).

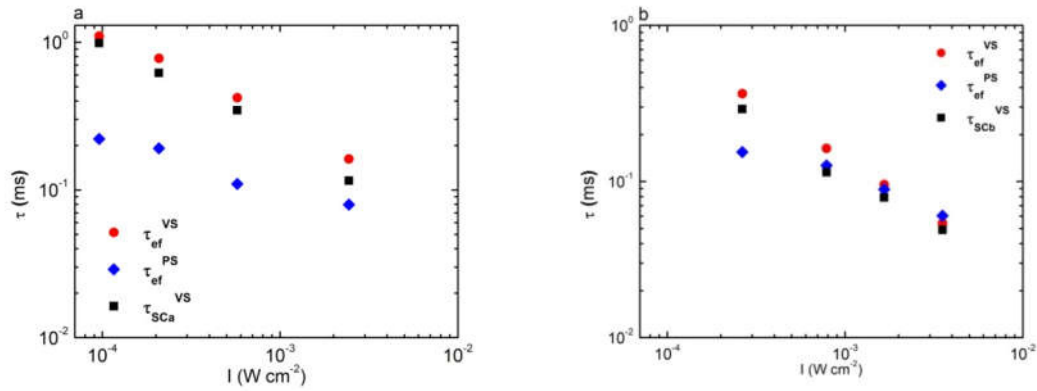


Figura 7-11 Tiempos efectivos obtenidos a partir de los ajustes con la solución de la ecuación de continuidad (a) celda *SCa* y (b) celda *SCb*. τ_{ef}^{VS} es el tiempo de vida efectivo obtenido a partir del ajuste de la respuesta de *IMVS*, τ_{ef}^{PS} a partir del ajuste de la respuesta de *IMPS* y $\tau_{SCa/SCb}^{VS}$ es el tiempo obtenido a partir de *Fit_1* de los datos experimentales.

Las constantes de difusión obtenidas pueden observarse en la Figura 7-12 como función de la intensidad I_0 . Al igual que lo observado para los tiempos de vida efectivos, las constantes de difusión efectivas presentan una gran variación entre D_{ef}^{VS} y D_{ef}^{PS} para *SCa* (aunque mantiene la misma tendencia con I_0 mientras que para *SCb* los resultados son muy próximos entre sí. Se destaca que las constantes de difusión para ambas celdas crecen con I_0 .

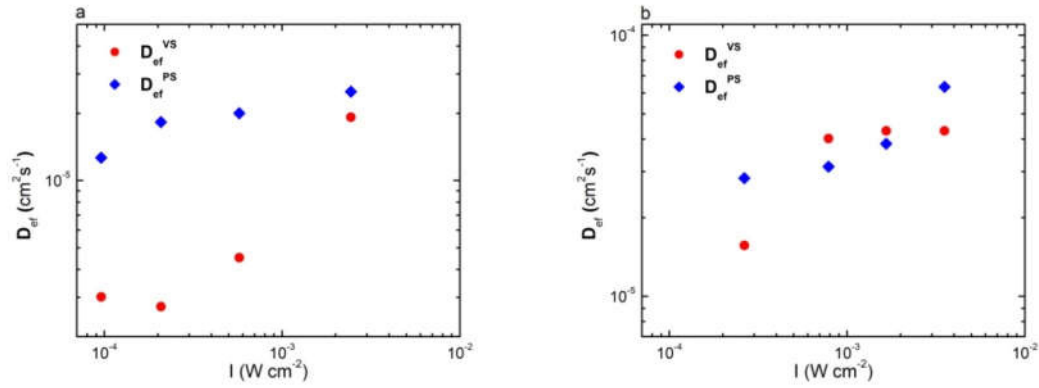


Figura 7-12 Constantes de Difusión efectivas obtenidas a partir de los ajustes con la solución de la ecuación de continuidad (a) celda SCa y (b) celda SCb. D_{ef}^{VS} es la constante de difusión efectiva obtenida a partir del ajuste de la respuesta de *IMVS*, D_{ef}^{PS} a partir del ajuste de la respuesta de *IMPS*.

Finalmente se puede examinar la dependencia de la constante de difusión con el tiempo de transporte obtenido a partir de las medidas de *IMPS*. En la Figura 7-13 puede observarse que las constantes de difusión presentan el comportamiento lineal con las constantes de tiempos tanto para la celda SCa (a) como para la SCb (b). Las líneas se corresponden con los ajustes lineales realizados para obtener la pendiente de la recta que se puede vincular con el espesor efectivo de la capa. En este caso, si bien la dispersión entre los resultados de los distintos ajustes lleva a una dispersión en las pendientes obtenidas. Las pendientes dan resultados para el espesor efectivo que se encuentran entre el espesor del fotoelectrodo y el espesor total de la celda.

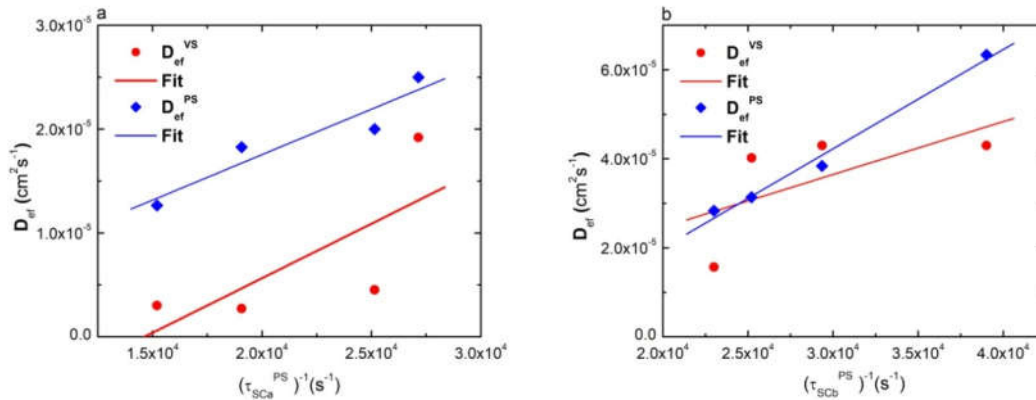


Figura 7-13 Constantes de Difusión efectivas en función de los inverso de τ_{SCa}^{PS} (a) y τ_{SCb}^{PS} (b) obtenidas a partir de los ajustes con la solución de la ecuación de continuidad (a) celda *SCa* y (b) celda *SCb* en D_{ef}^{VS} es el la constante de difusión efectiva obtenida a partir del ajuste de la respuesta de *IMVS*, D_{ef}^{PS} a partir del ajuste de la respuesta de *IMPS*.

En la Tabla 7-1 pueden observarse los parámetros obtenidos a partir del ajuste de la solución para *IMPS* con los resultados experimentales de todas las intensidades I_0 usadas. En particular se destacan los resultados para los valores de k_{ext} que conciden muy bien con la forma de las respuestas obtenidas y discutidas previamente. La celda *SCa* que presenta la tendencia lineal a -45° presenta valores muy altos de k_{ext} en correspondencia con una dinámica limitada por difusión en la celda. Mientras que para *SCb* los valores obtenidos son mucho menores, en correspondencia con la forma obtenida para la respuesta de la celda. Finalmente cabe mencionar que los valores obtenidos para la constante *RC* son en todos los casos al menos 3 órdenes de magnitud menores que los tiempos efectivos obtenidos, si bien este resultado puede estar subestimado por la gran interrelación entre los parámetros de ajuste es un ejemplo de la pequeña influencia de la atenuación *RC* en estas medidas [158]. Si bien realizar un ajuste de tantos parámetros puede resultar dificultoso y terminar en resultados sin sentido físico, el poder verificar las relaciones esperadas para los parámetros permite tener confianza en la estrategia utilizada para estudiar estos resultados.

Celda	τ_{ef} (ms)	k_{ext} (s ⁻¹)	RC (ms)	α_{ef} (cm ⁻¹)
<i>SCa</i>	0.191	1.67x10 ⁴	1x10 ⁻⁴	1.27x10 ⁴
	0.221	9.07x10 ³	1x10 ⁻⁴	1.24x10 ⁴
	0.110	1.14x10 ⁴	1x10 ⁻⁵	1.30x10 ⁴
	0.079	1.52x10 ⁴	1x10 ⁻⁵	1.32x10 ⁴
<i>SCb</i>	0.154	5.16	2.55x10 ⁻⁴	1.39x10 ⁴
	0.063	4.32	1x10 ⁻⁵	1.39x10 ⁴
	0.127	3.43	1.55x10 ⁻⁴	1.39x10 ⁴
	0.089	3.30	1x10 ⁻⁵	1.39x10 ⁴

Tabla 7-1 Resultados de los ajustes según la solución de la ecuación de continuidad para las medidas de *IMPS* de las celdas *SCa* y *SCb*, las distintas filas de la tabla presentan los resultados para los distintos valores de I_0 usados.

7.3 Dinámica de los portadores de carga en celdas de ZnO/In₂S₃/CIS.

En esta sección se presentan los resultados para dos celdas solares de estructuras basadas en *ZnO/In₂S₃/CIS* depositadas sobre un sustrato de vidrio con *FTO* transparente. Las celdas fueron crecidas capa a capa utilizando los métodos ya descritos anteriormente [151,152]. La principal diferencia entre ambas celdas radica en el número de capas que contiene cada celda. La primera celda (*SC1*) está formada por una capa compacta de *ZnO* (la capa tipo-n), sobre ella una capa delgada de *In₂S₃* como capa buffer y luego una capa de *CIS* como material tipo-p. Por otro lado, la segunda muestra (*SC2*) presenta entre la capa compacta de *ZnO* y la capa buffer una capa de Nanohilos de *ZnO* (*NRZnO*).

En primer lugar se presentan las generalidades de los resultados obtenidos por *IMVS* e *IMPS* de forma individual y posteriormente se comparan los resultados obtenidos de cada caracterización, buscando explicar a través de dicha comparación la dinámica de los portadores en dicho tipo de celdas. Dada la similitud entre estas caracterizaciones y la anterior para *SCa* y *SCb*, en esta sección las explicaciones se harán de forma más breve.

7.3.1 Resultados preliminares.

La Figura 7-14 se presentan resultados preliminares de la caracterización de las celdas anteriormente descritas *SC1*, *SC2* y se agrega *SC3* que es una celda similar a *SC2* donde los *NHs* de *ZnO* fueron dopados con *Cl*. Este trabajo se centró en el estudio de la influencia de la incorporación de una capa nanoestructurada en la eficiencia de distintas celdas solares basadas en *CIS*. En la Figura 7-14 pueden observarse el diagrama de Nyquist para la respuesta de *IMVS* (a) e *IMPS* (b) de las celdas *SC1*, *SC2* y *SC3*. El objetivo de este trabajo preliminar consistió en obtener los tiempos característicos de los procesos de *IMVS* e *IMPS* y a partir de ellos la eficiencia de colección de carga [153]. En particular se encontró que la adición de una capa nanoestructurada dopada de *ZnO* lleva a un aumento de la eficiencia de conversión de energía de la celda. Estas medidas se tomaron como punto de partida para la optimización del sistema de medida y la realización de un estudio más detallado de los tiempos característicos en cada celda. En particular se estudiará el comportamiento de los tiempos característicos con la intensidad de continua. Las eficiencias de colección de carga obtenidas fueron de 59, 79 y 92 % para *SC1*, *SC2* y *SC3* respectivamente [153].

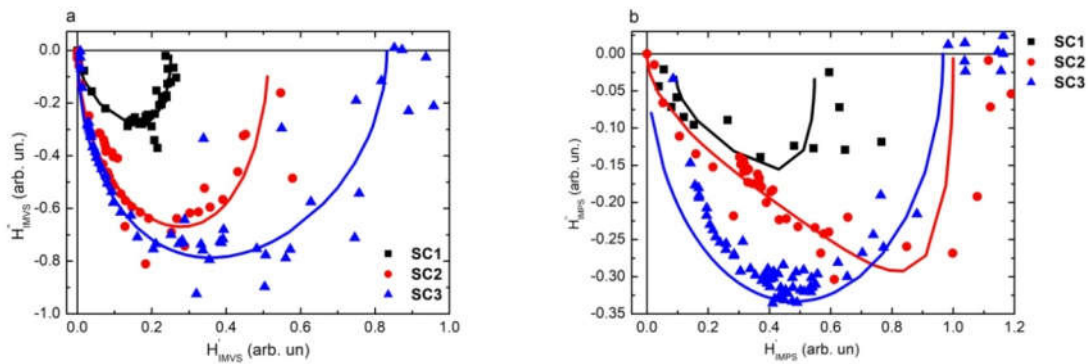


Figura 7-14 Diagramas de Nyquist para la respuesta de *IMVS* (a) y *IMPS* (b) de las celdas *SC1*, *SC2* y *SC3* las líneas son ajustes realizados sobre los datos.

Celda	τ_{IMVS} (ms)	τ_{IMPS} (ms)	η_{cc} (%)	η_{con} (%)
<i>SC1</i>	2.0	0.82	59	0.46
<i>SC2</i>	4.0	0.84	79	0.1
<i>SC3</i>	0.24	0.02	92	2.8

Tabla 7-2 Resultados de la caracterización de las celdas *SC1*, *SC2* y *SC3*. Resultados obtenidos de [153]

7.3.2 Caracterización en condiciones de circuito abierto (IMVS).

En la Figura 7-15 se observan los diagramas de Nyquist para \hat{H}_{IMVS} de las celdas SC1 y SC2 respectivamente, cada curva se obtuvo al iluminar con diferentes intensidades I_0 . Al igual que en la sección 7.2.1 los espectros de ambas celdas presentan un único ciclo que para baja frecuencia alcanza el máximo de la parte real y la circulación es en sentido horario con la frecuencia de modulación. También es visible que la respuesta del sistema disminuye en amplitud al aumentar I_0 . En la Figura 7-15 (b) y (d) se muestran ampliaciones de las respectivas respuestas en (a) y (c) para mayores valores de I_0 . En ambas figuras puede observarse como ambas respuestas tienden al origen.

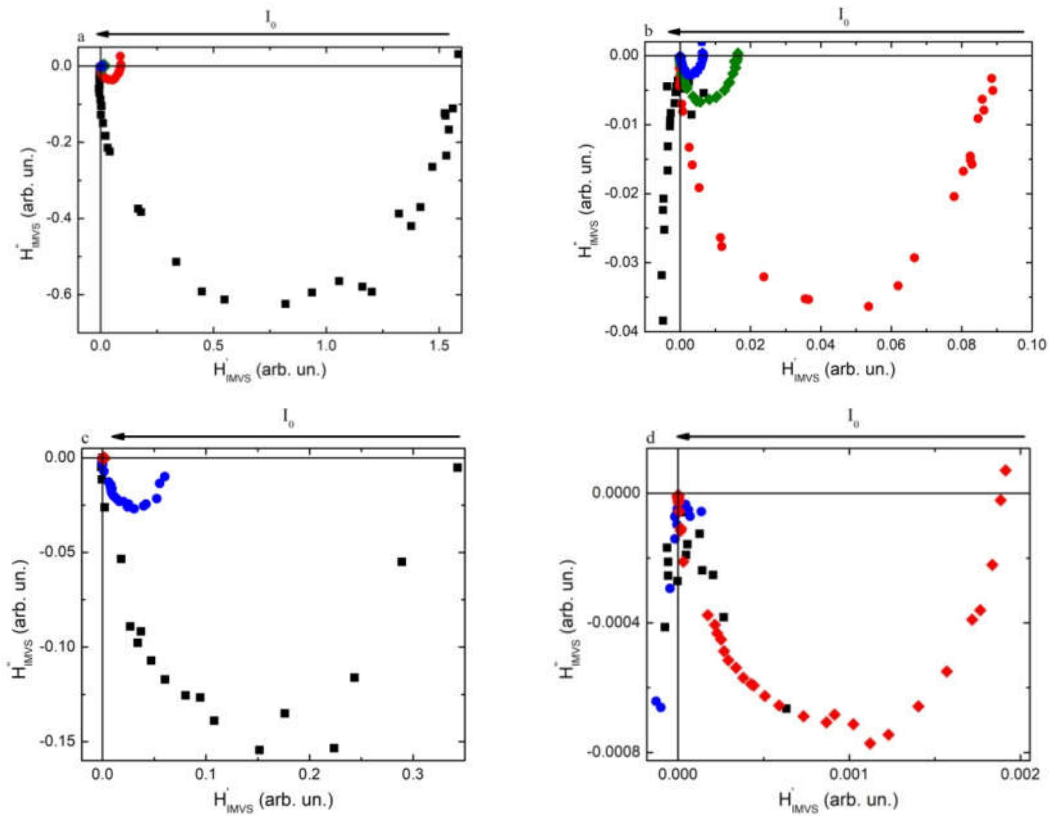


Figura 7-15 (a) Diagramas de Nyquist de la respuesta de IMVS para la celda SC1 en función de la intensidad de la componente de continua de la excitación óptica. (b) ampliación del espectro cercano al origen. (c) Diagramas de Nyquist para la celda SC2 (d) ampliación del espectro.

En la Figura 7-16 pueden observarse los diagramas obtenidos al ajustar H''_{IMVS} con *Fit_1* y *Fit_2*. Ambos ajustes son muy buenos en el entorno al mínimo de H''_{IMVS} , como en el análisis anterior *Fit_2* da un mejor ajuste en el pico. Sin embargo, *Fit_1* representa mejor los resultados a alta frecuencia. En las sub-figuras (a) y (b) puede observarse la respuesta de la celda SC1 para la medida con la menor y mayor excitación óptica utilizada respectivamente. En las sub-figuras (c) y (d) se muestran las respuestas para la celda SC2, puede verse como en general ambos ajustes tienden a coincidir en las frecuencias estudiadas.

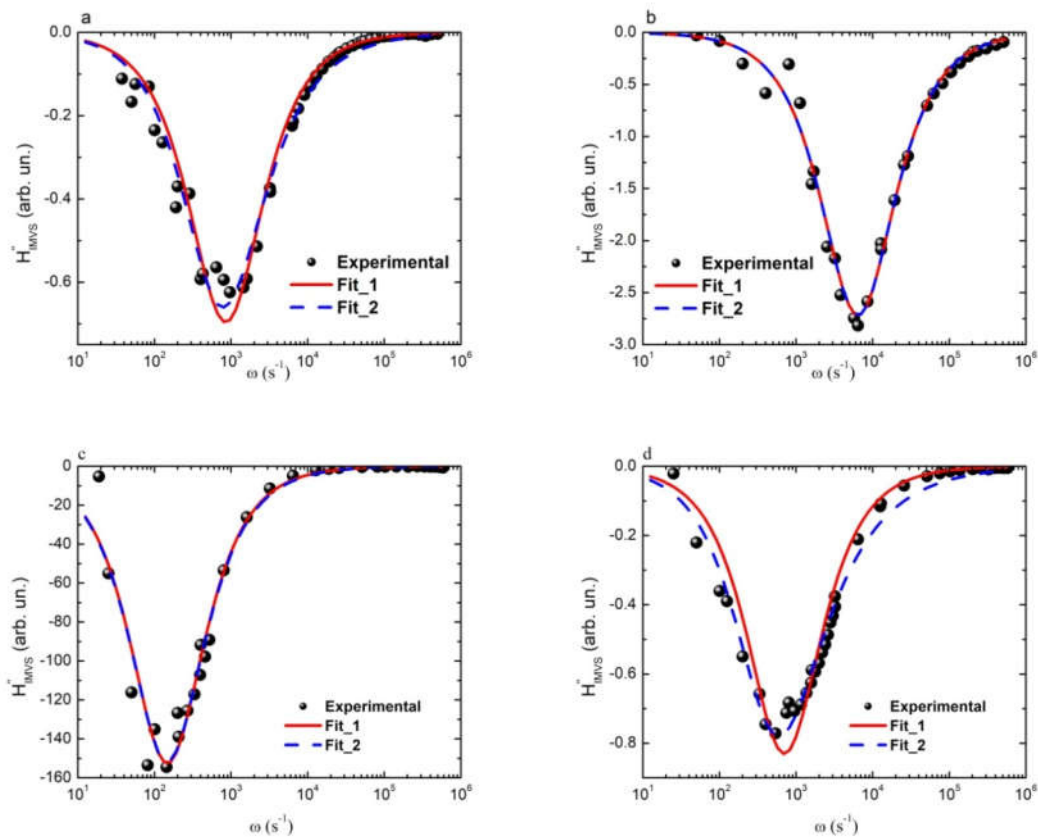


Figura 7-16 Diagramas de Bode para la parte imaginaria de la respuesta de *IMVS* de la celda (puntos) y los distintos ajustes implementados *Fit_1* (curva roja continua) y *Fit_2* (curva azul discontinua). (a) y (b) para la celda SC1 mientras que (c) y (d) son para la celda SC2. Para cada celda las figuras que se muestran son las obtenidas para la menor intensidad de la componente de continua (a y c) y la mayor intensidad (b y d).

Finalmente en la Figura 7-16 se observa el mismo corrimiento de la respuesta de la celda con la frecuencia que indica una disminución del tiempo τ^{FS} con la I_0 .

7.3.3 Caracterización en condiciones de corto circuito (*IMPS*).

En la Figura 7-17 (a) y (c) se observan los diagramas de Nyquist para las respuestas \hat{H}_{IMPS} de la celda *SC1* y *SC2*, esta figura se organiza de la misma forma que las figuras anteriores. Al igual que con las medidas de *IMVS*, los espectros presentan un único ciclo, que evoluciona hacia el origen. Para *SC1* tenemos una clara forma circular en \hat{H}_{IMPS} para todas las intensidades consideradas, mientras que para *SC2* se presenta también un ciclo circular un poco deformado para bajas frecuencias. En este caso, ninguna de las dos celdas presenta el comportamiento difusivo observado en \hat{H}_{IMPS} para las celdas anteriormente estudiadas.

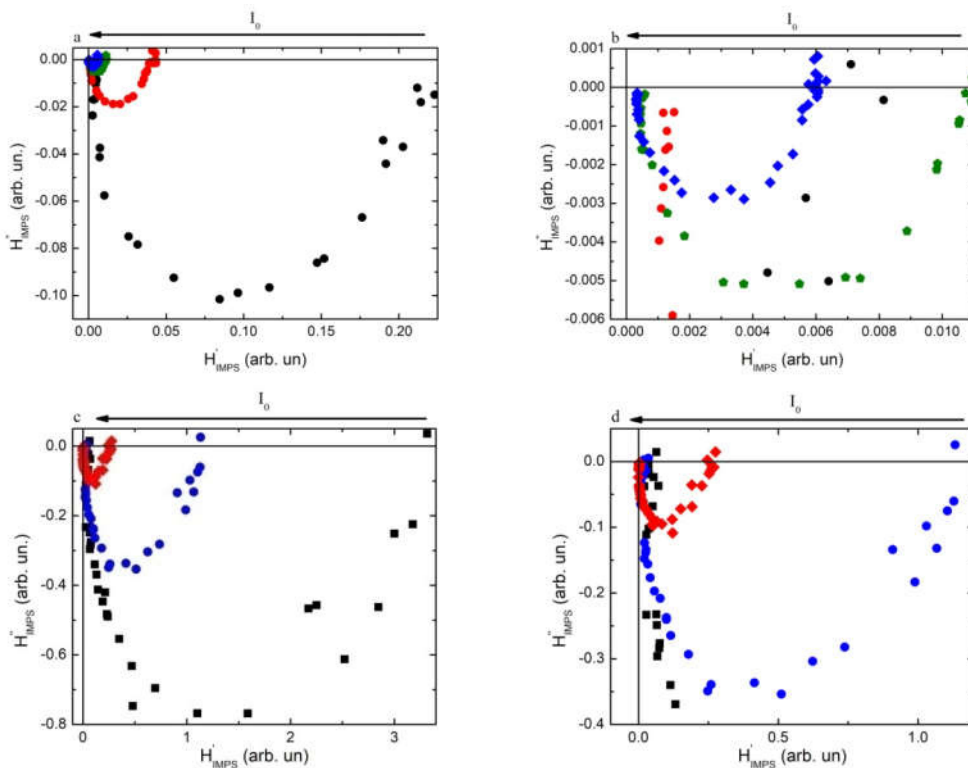


Figura 7-17 (a) Diagramas de Nyquist para la respuesta de *IMPS* de la celda *SC1* en función de la intensidad de la componente de continua de la excitación óptica. (b) ampliación del espectro cercano al origen. (c) Diagramas de Nyquist para la celda *SC2* (d) ampliación del espectro.

Estas respuestas fueron estudiadas con los ajustes ya presentados, aunque esta vez los respectivos gráficos se presentan en el anexo 7.6.2.2 para acortar el texto. Finalmente, en la Figura 7-18 pueden observarse los resultados de los tiempos obtenidos por los ajustes sobre las respuestas de *IMVS* e *IMPS*, para la celda *SC1* en (a) y para la celda *SC2* en (c). Para *SC1*, a baja intensidad de

iluminación los tiempos $\tau_{SC1}^{VS/PS}$ presentan una diferencia mayor a un orden de magnitud entre ambos y a medida que se incrementa la intensidad la diferencia se reduce notablemente. Esta reducción se debe principalmente a que τ_{SC1}^{VS} se reduce en casi un orden de magnitud con la intensidad, mientras que τ_{SC1}^{PS} se presenta una reducción mucho menor. Esta diferencia entre las dependencias con la intensidad lleva a que las eficiencias de colección calculadas (subfigura (b)) presenten una reducción de aproximadamente un 30% respecto de los valores de baja intensidad. Para la celda SC2 tenemos un comportamiento similar, la principal diferencia radica en el comportamiento de ambos tiempos con I_0 ya que se mantiene la diferencia (de aproximadamente un orden de magnitud) entre ambos tiempos para todas las intensidades estudiadas. Esta relación entre los tiempos lleva a que las eficiencias de colección presenten una pequeña variación del orden del 5% con la intensidad (ver subfigura (d)).

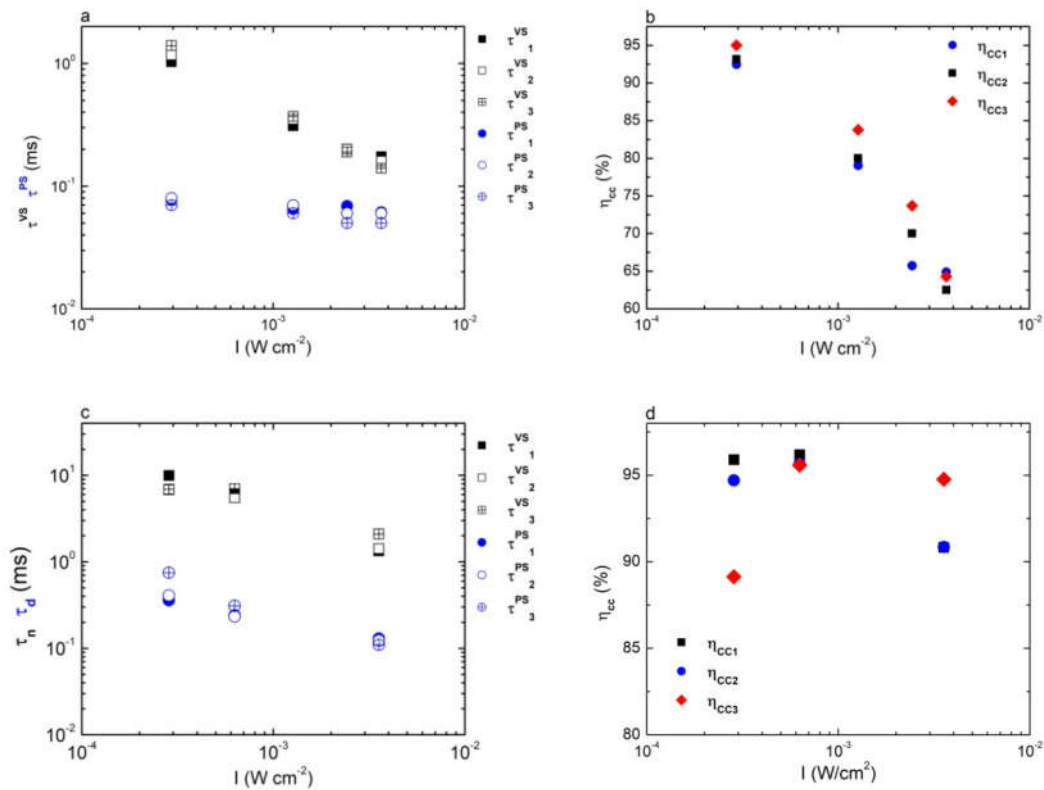


Figura 7-18 (a) Tiempos característicos y eficiencia de colección (b) para la celda SC1. (c) y (d) las mismas cantidades para la celda SC2.

7.3.4 Comparación de los resultados.

De la misma forma que se hizo con las celdas *SCa* y *SCb* se puede estudiar el coeficiente de potencia efectivo X_4 , para las celdas *SC1* y *SC2*. En la Figura 7-19 (a) puede verse el comportamiento del parámetro para la celda *SC1*. Para las medidas de *IMVS* tenemos que a baja intensidad el parámetro es menor que el correspondiente a las *DSSC* y crece hasta coincidir con el resultado de las *DSSC*. Para las medidas de *IMPS* tenemos que el parámetro es al menos un 20% mayor que el de las *DSSC* y que la diferencia crece con la intensidad. Ambas medidas muestran un estancamiento del crecimiento para intensidades grandes indicando un enlentecimiento del cambio de la dinámica interior de la celda. Para la celda *SC2* tenemos un comportamiento diferente al previamente observado en las demás celdas, para *IMVS* tenemos un resultado muy próximo al de las *DSSC* para bajas intensidades y a medida que aumenta la intensidad tenemos que aumenta el apartamiento del comportamiento *DSSC*. Para las medidas de *IMPS* encontramos un comportamiento similar al observado previamente para baja intensidad, pero supera el valor de las *DSSC* para intensidades mayores.

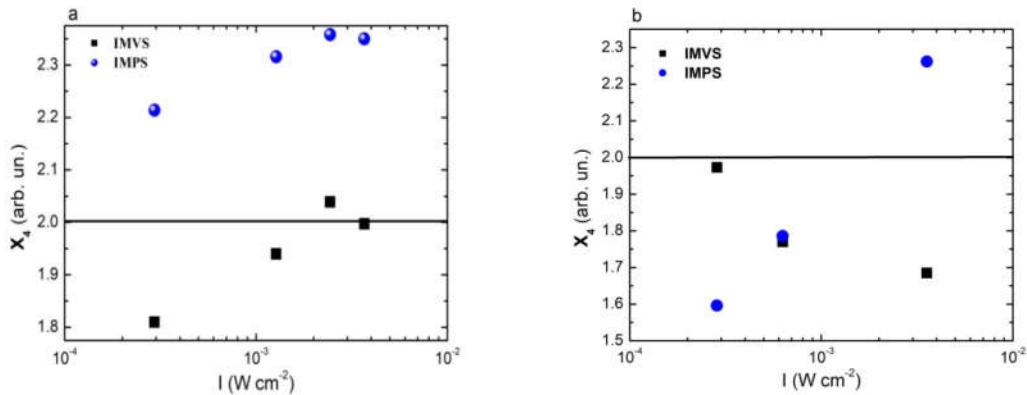


Figura 7-19 Parámetros de ajuste X_4 de *IMVS* e *IMPS* en función de I_0 para las celdas *SC1* (a) y *SC2* (b).

Para poder comparar los resultados de ambas celdas se tomaron los promedios de la misma forma que con los resultados de las celdas *SCa* y *SCb*. Los tiempos promedios para cada celda se pueden observar en la Figura 7-20 (a). Puede verse como los tiempos τ_{SC2}^{VS} son al menos un orden de magnitud mayor que los tiempos τ_{SC1}^{VS} en todas las intensidades estudiadas. Por otro lado, los tiempos τ_{SC2}^{PS} también son mayores, aunque en menor proporción a los tiempos de *IMVS*. En particular, se destaca que las pendientes obtenidas para τ^{VS} y τ^{PS} de la celda *SC1* son diferentes, indicando una dinámica diferente para cada uno de los procesos; para *SC2* ambas pendientes son similares. Finalmente, en la subfigura (b) pueden observarse las eficiencias de colección encontradas, se destaca la gran diferencia entre las eficiencias de las dos celdas para distintas intensidades

consideradas. Esta diferencia entre las eficiencias puede ser una consecuencia del distinto comportamiento de los tiempos de ambas celdas. En particular la diferencia en la pendiente entre τ^{VS} y τ^{PS} de la celda SC1 que llevan a una disminución de la eficiencia de colección.

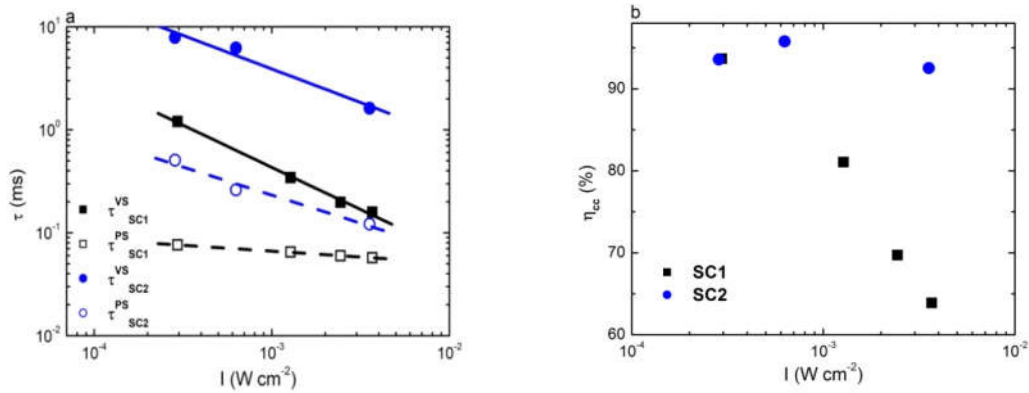


Figura 7-20 (a) Tiempos característicos de vida (puntos llenos) y de transporte (puntos vacíos) promedio para la celda SC1 (cuadrados) y SC2 (círculos). (b) eficiencias de colección promedio para SC1 (cuadrados) y SC2 (círculos).

Si bien la diferencia en las eficiencias de colección es de casi un 30% para altas intensidades como complemento al rendimiento de las celdas se presenta en la Figura 7-21 (a) y (b) los voltajes de circuito abierto y la corriente de corto circuito respectivamente.

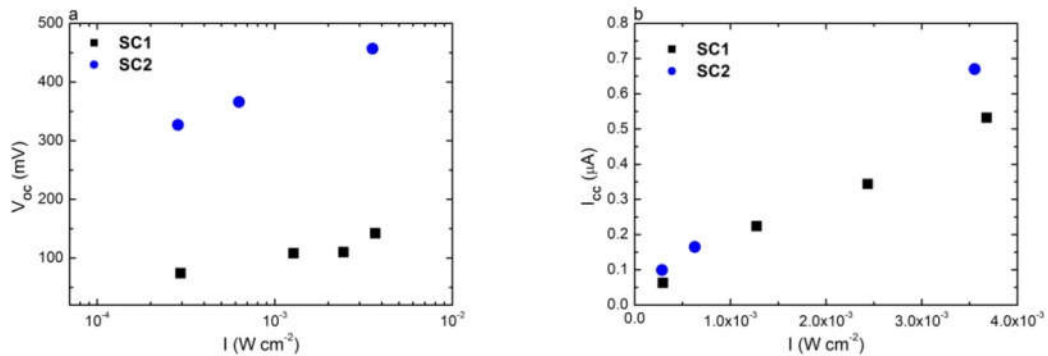


Figura 7-21 (a) Voltaje de circuito abierto para la celda SC1 (cuadrados) y SC2 (círculos). (b) Corriente de cortocircuito para SC1 (cuadrados) y SC2 (círculos).

Se puede ver como V_{oc} para la celda SC2 es varias veces superior que el respectivo al de SC1. Para I_{cc} se observa un comportamiento en correspondencia con las diferencias observadas en la

eficiencia de colección. La disminución de la eficiencia de colección de *SC1* lleva a una menor intensidad de corriente en la celda.

7.3.5 Caracterización mediante la ecuación de continuidad.

En esta sección se estudian los resultados de las medidas de *IMVS* e *IMPS* mediante el ajuste de la solución de la ecuación de continuidad estudiada en el capítulo anterior. En particular se realizaron ajustes de las respuestas de *IMVS* e *IMPS* que permitieron obtener el tiempo de vida efectivo $\tau_{ef}^{VS/PS}$ y la constante de difusión efectiva $D_{ef}^{VS/PS}$ [136]. Los tiempos efectivos obtenidos a partir de los ajustes pueden observarse en la Figura 7-22 en comparación con el tiempo característico de vida $\tau_{SC1/SC2}^{VS}$ obtenido a partir de los diferentes ajustes de la respuesta de *IMVS*. Para la celda *SCa* (subfigura a) τ_{ef}^{VS} es muy próximo a τ_{SC1}^{VS} mientras que τ_{SC2}^{PS} está más apartado. A pesar de esta diferencia entre los distintos resultados de los ajustes las tendencias con I_0 se mantiene. En la subfigura (b) pueden observarse los mismos resultados para la celda *SCb*. En este caso, se destaca la gran correspondencia entre los resultados de los distintos ajustes. El detalle de los ajustes realizados para cada celda puede observarse en el apéndice (sección 7.6.2.1.2).

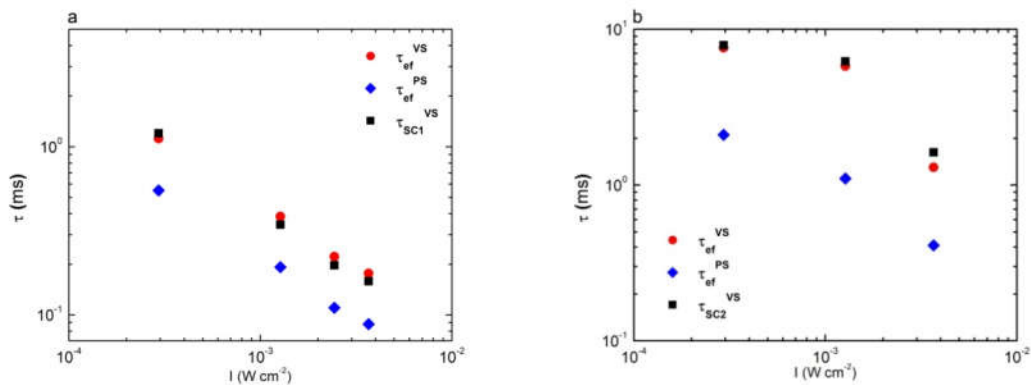


Figura 7-22 Tiempos efectivos obtenidos a partir de los ajustes con la solución de la ecuación de continuidad (a) celda *SC1* y (b) celda *SC2*. τ_{ef}^{VS} es el tiempo de vida efectivo obtenido a partir del ajuste de la respuesta de *IMVS*, τ_{ef}^{PS} a partir del ajuste de la respuesta de *IMPS* y $\tau_{SC1/SC2}^{VS}$ es el tiempo obtenido a partir de Fit_1 de los datos experimentales.

Las constantes de difusión obtenidas pueden observarse en la Figura 7-23 en función de la intensidad I_0 . Al igual que lo observado para los tiempos de vida efectivos, las constantes de difusión efectivas presentan una gran variación entre ellas (D_{ef}^{VS} y D_{ef}^{PS}) para *SC1* (aunque mantiene

la misma tendencia con I_0 mientras que para $SC2$ los resultados son muy próximos entre sí. Se destaca que las constantes de difusión para ambas celdas crecen con I_0 .

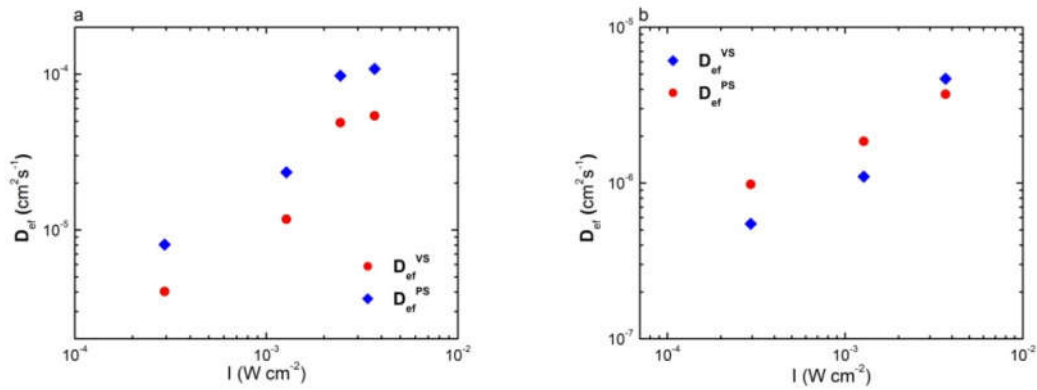


Figura 7-23 Constantes de Difusión efectivas obtenidas a partir de los ajustes con la solución de la ecuación de continuidad (a) celda $SC1$ y (b) celda $SC2$. D_{ef}^{VS} es la constante de difusión efectiva obtenida a partir del ajuste de la respuesta de $IMVS$, D_{ef}^{PS} a partir del ajuste de la respuesta de $IMPS$.

La dependencia de la constante de difusión con el tiempo de transporte puede observarse en la Figura 7-24, en este caso también se observa el comportamiento lineal esperado tanto para $SC1$ (a) y $SC2$ (b). Las líneas se corresponden con los ajustes lineales realizados para obtener la pendiente de la recta que se puede vincular con el espesor efectivo de la capa. Para $SC1$ tenemos una dispersión pequeña en las constantes de dispersión calculadas, aunque para $SC2$ la diferencia es mayor. En este caso las pendientes obtenidas también dan resultados para el espesor que se encuentran entre el espesor del fotoelectrodo y el espesor total de la celda.

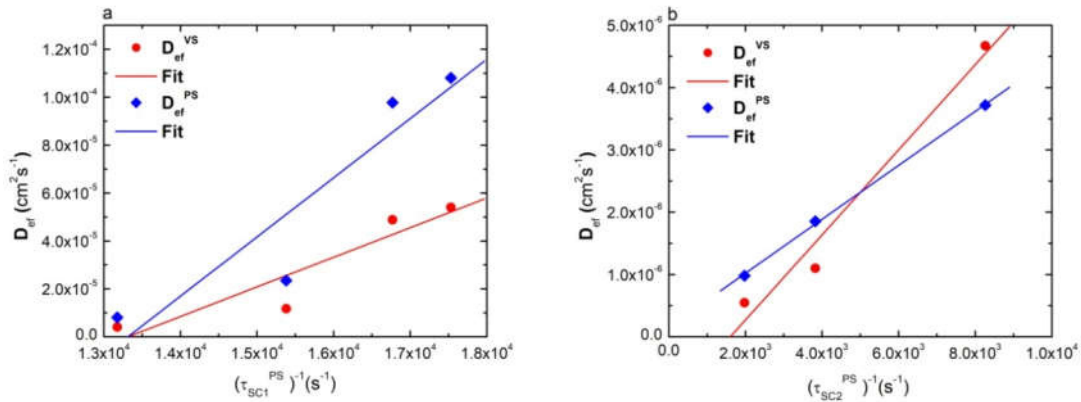


Figura 7-24 Constantes de Difusión efectivas en función del inverso de τ_{SC1}^{PS} (a) y τ_{SC2}^{PS} (b) obtenidas a partir de los ajustes con la solución de la ecuación de continuidad (a) celda SC1 y (b) celda SC2. D_{ef}^{PS} es la constante de difusión efectiva obtenida a partir del ajuste de la respuesta de *IMVS*, D_{ef}^{VS} a partir del ajuste de la respuesta de *IMPS*.

Al igual que para las celdas anteriores en la Tabla 7-3 pueden observarse los parámetros obtenidos a partir del ajuste de la curva de *IMPS* con los resultados experimentales. En este caso los valores de k_{ext} coinciden muy bien con lo esperado por la forma del espectro obtenido para SC1 (excepto para la primera medida) indicando que el proceso sería limitado cinéticamente. Sin embargo para la celda SC2 se obtienen resultados muy altos para k_{ext} que se correspondan con un proceso limitado por difusión. Sin embargo, la celda SC2 no presenta la tendencia lineal a -45° . Esta diferencia puede estar ocasionada en la diferencia en la forma de las respuestas sobre todo a baja frecuencia que lleva a que el ajuste no sea preciso, a pesar de los buenos resultados para las constantes de difusión y tiempos efectivos. Las constantes RC indican un comportamiento similar al de las celdas SCa y SCb, en todos los casos estos resultados son varios órdenes de magnitud menores que los tiempos efectivos obtenidos, si bien este resultado puede estar subestimado por la gran interrelación entre los parámetros de ajuste es un ejemplo de la pequeña influencia de la atenuación RC en estas medidas [158]. En cuanto a los valores obtenidos para α_{ef} se encuentra que los resultados son muy similares entre sí para SC2 y para SC1 hay una variación cercana al 10% entre los resultados obtenidos.

Celda	τ_{ef} (ms)	k_{ext} (s ⁻¹)	RC (ms)	α_{ef} (cm ⁻¹)
SC1	0.55	5.26x10 ³	0.01	4.19x10 ³
	0.192	2.71	0.01	4.19x10 ³
	0.088	0.55	1x10 ⁻⁶	3.79x10 ³
	0.11	0.81	1x10 ⁻⁶	3.79x10 ³
SC2	2.1	1.15x10 ³	3.41x10 ⁻⁵	4.00x10 ³
	1.1	1.98x10 ³	3.92x10 ⁻⁵	4.05x10 ³
	0.41	3.38x10 ³	3.67x10 ⁻⁵	4.09x10 ³

Tabla 7-3 Resultados de los ajustes según la solución de la ecuación de continuidad para las medidas de *IMPS* de las celdas *SC1* y *SC2*.

7.4 Discusión.

Se estudió la dinámica de los portadores de carga en dos celdas basadas en *CIS* tanto con electrodos de *TiO₂* y *ZnO* (película y Nanohilos). Para todas las celdas los tiempos de recombinación y transporte obtenidos muestran el mismo comportamiento con la intensidad de iluminación indicando dinámicas internas similares.

Cómo se observó en el capítulo anterior cuando el efecto de los estados de trampa es considerado explícitamente en la ecuación de continuidad, la aparición de las tasas de atrapado y liberación de los portadores de carga lleva a una disminución del tiempo de vida efectivo y a un aumento de la constante de difusión del sistema. Como consecuencia de esto la densidad de los estados de trampa y las tasas con las que ocurren los procesos de atrapado y liberación son sumamente importantes para comprender la dinámica de los portadores de carga en la celda. En particular (y como se observó a lo largo de este capítulo) es interesante estudiar el comportamiento de los tiempos obtenidos con la intensidad de iluminación de continua. En general los estados de defectos se ubican (energéticamente hablando) en el interior de la banda de energía prohibida. Si los procesos de transporte de carga se dan mediados por los estados de trampa, las tasas de atrapado y liberación son las que determinen cuánto tiempo estará el electrón fuera de la banda de conducción y por lo tanto sin contribuir a la fotocorriente. Cuando se hace incidir luz sobre la celda los electrones fotogenerados irán siendo atrapados y como consecuencia de eso tendremos un llenado de los estados de defectos (una vez alcanzado el régimen estacionario). A medida que se van llenando los estados de defectos se van ocupando estados de energía superior. Esos estados de mayor energía estarán más próximos al mínimo de la banda de conducción. La proximidad a la banda de conducción hace que el proceso de liberación de los electrones sea más probable incrementando así la tasa de liberación. [57,132,136,157,159,160].

Recordando las expresiones obtenidas para D_{ef} y τ_{ef} el incremento en la tasa de liberación llevará al incremento en D_{ef} y una disminución en τ_{ef} con la intensidad de iluminación.

7.4.1 Celdas de $TiO_2/In_2S_3/CIS$.

Para estas celdas los tiempos de recombinación τ^{VS} son mayores para la celda SCa que para la SCb , sin embargo ambas exhiben la misma dependencia de los tiempos con I_0 . En general, los procesos de recombinación están vinculados con los estados de defectos y defectos superficiales y tiende a acelerarse con el aumento de los portadores fotogenerados (como se discutió previamente) [57] (i.e. τ^{VS} se reduce). La dependencia con I_0 (marcada por la proximidad de las pendientes para ambas celdas) indica una misma dinámica de las recombinaciones en ambas celdas. Esto puede estar ocasionado por la disponibilidad de estados de defectos en las interfaces (ambas celdas tienen la misma cantidad de interfaces) que actúan como mediadores en los procesos de recombinación. Si los procesos de recombinación están mediados por estados de defectos, al aumentar la intensidad de iluminación habrá más electrones disponibles para llenar los estados de defecto. El hecho de que los tiempos sean mayores para SCa puede estar asociado con un menor número de estados de defectos que en SCb en la capa de TiO_2 . Dado que ambas celdas fueron preparadas casi en su totalidad en condiciones muy similares se espera que ambas capas de TiO_2 tengan la misma cristalinidad. Sin embargo, el tratamiento térmico realizado a ambas celdas fue ligeramente diferente, para la celda SCa la temperatura fue de $500^\circ C$, mientras que para SCb fue de $250^\circ C$. La diferencia entre las temperaturas puede ocasionar una mejor cristalinidad en la celda SCa reduciendo el número de estados de defectos que puedan participar en los procesos de transporte [57,132,136,159]. En cuanto al comportamiento observado para los tiempos de tránsito τ^{PS} encontramos prácticamente el mismo comportamiento con I_0 , en este caso la variación es menor (aproximadamente un 30%). La pendiente es muy próxima para ambas celdas evidenciando que es el mismo proceso el involucrado en el transporte de carga. Usualmente el transporte de carga está asociado con los estados de defectos en el interior del electrodo, por lo que ambos tiempos τ^{VS} y τ^{PS} tienen la misma dependencia con I_0 [57,132,136,159]. El hecho de que la dependencia sea menor para τ^{PS} que para τ^{VS} puede estar asociado con una menor densidad de estados de defecto participando o con una distribución energética de los estados de defectos diferente que lleve a el comportamiento observado [57].

7.4.2 Celdas de ZnO/In₂S₃/CIS.

En este caso tenemos un comportamiento similar al de las celdas *SCa* y *SCb*. Sin embargo, es interesante destacar la gran diferencia entre los tiempos de recombinación y transporte encontrados. Los tiempos de recombinación encontrados difieren en casi un orden de magnitud, a pesar de eso se puede observar la misma disminución de los tiempos con I_0 (diferencia en la pendiente de ca. 20%). Este comportamiento puede asociarse con la diferencia en las morfologías entre ambas celdas, para *SC1* tenemos una película compacta de *ZnO* y para *SC2* tenemos Nanohilos de *ZnO*. Las recombinaciones suelen estar mediadas por estados de defectos en las interfaces [159], es bien conocido que las nanoestructuras (en particular Nanohilos) exhiben mayores relaciones superficie-volumen que las películas bulk. Como consecuencia de ese aumento de interfaces entre el electrodo de *ZnO* y el *CIS* lleva a una mayor tasa de inyección de los portadores desde el *CIS* al *ZnO* y también es esperable un incremento de la cantidad de estados de interface. Si se considera el efecto de la capa intermedia de *In₂S₃* sobre los estados de interface y las recombinaciones que tienen lugar entre ellos (i.e. la pasivación de los estados de interface) [132,133,159] es esperable que los procesos de recombinación se vean entorpecidos y por lo tanto aumente el tiempo de recombinación.

Con respecto al tiempo de transporte para estas celdas encontramos que la celda *SC2* tiene un tiempo de transporte mayor que *SC1*, de acuerdo con el mayor espesor en *SC2* por la capa de nanohilos. Si se tienen en cuenta las constantes de difusión efectivas encontramos que ambas celdas verifican el comportamiento esperado y el espesor de la capa efectivo está entre el espesor del electrodo y el de la totalidad de la celda. Con respecto al comportamiento de los tiempos respecto a I_0 , para *SC1*, tenemos que la pendiente para τ^{PS} (-0.11) es mucho menor que la obtenida para τ^{VS} (-0.82), esto puede entenderse por una diferencia en las densidades de estados de defecto entre los defectos en la interface (que son los principales responsables de la recombinación) y los estados de defecto del interior del *ZnO* que actúan como los estados que atrapan a los electrones durante el proceso de transporte. Para *SC2* las pendientes son muy similares entre sí (difieren en un 16%) lo que indica que tanto en los nanohilos como en las interfaces la distribución de estados de defectos que participan de los procesos de recombinación y atrapamiento son similares. Esta lleva a que se mantenga la misma eficiencia de colección de cargas a lo largo de todas las intensidades consideradas [57].

7.5 Conclusiones y Perspectivas.

7.5.1 Conclusiones.

Se estudió la dinámica de los portadores de carga en distintas celdas multicapa que fueron preparadas por diferentes técnicas de deposición. En todos los casos, los tiempos característicos de las celdas obtenidos muestran una dependencia con la intensidad de iluminación I_0 . Esta dependencia puede asociarse con la distribución de estados de defectos asociados al transporte de cargas en el interior de las celdas. Para las muestras *SCa* y *SCb* se encuentra una diferencia importante (del orden del doble) en el tiempo de recombinación de las celdas, mientras que los tiempos de transporte son muy similares entre sí. La diferencia en los tiempos de recombinación obtenida para estas celdas puede explicarse en la diferencia en las etapas de preparación de cada una. En particular, el proceso a alta temperatura al que se sometió la celda *SCa* y que no estuvo presente en el proceso de deposición de la celda *SCb* llevo a una mejor cristalinidad en la capa de *SCa* reduciendo notablemente la tasa de recombinación en dicha celda.

En cuanto a las celdas con nanoestructuras de *ZnO* se puede observar un comportamiento similar al de *SCa* y *SCb*, en este caso la capa de nanohilos de *ZnO* lleva a una mejora en la dinámica de los portadores de carga. Aumentando significativamente el tiempo de recombinación y manteniendo la misma tendencia con la intensidad I_0 en el tiempo de transporte, obteniendo así una muy baja dependencia en la eficiencia de colección de dicha celda solar.

7.5.2 Perspectivas.

En cuanto a las perspectivas que surgen de este trabajo, las más interesantes son referentes al estudio en profundidad de la dinámica de los portadores de carga, en un conjunto mayor de muestras. Las principales líneas a continuar desarrollando serian:

Realizar las caracterizaciones mediante *IMVS* e *IMPS* cambiando las condiciones de funcionamiento de la celda, en particular caracterizar las diferentes celdas cambiando el voltaje aplicado a las mismas. De esta forma se puede estudiar la influencia (si es que existe) del campo eléctrico interno en la celda. En la literatura existen pocos trabajos referidos a la caracterización de estos materiales bajo distintos voltajes aplicados [132,161] que muestran una variación en la dinámica de celdas basadas en *CIS* con el voltaje aplicado.

Dado que la iluminación es a través del sustrato transparente otra línea interesante a investigar consistiría en estudiar el efecto de cada capa sobre la dinámica total de la celda. Para ello sería interesante utilizar un laser de distinta longitud de onda de tal forma de lograr una absorción óptica importante en la capa buffer (usando un laser de longitud de onda cercana a la correspondiente a su bandgap) o en la capa de *TiO₂* o *ZnO*. El uso de distintas longitudes de onda también da la posibilidad

de explorar en más detalle la contribución del material activo a la dinámica del transporte de la celda.

Explorar el efecto de la morfología de la celda en la dinámica del transporte de carga, al explotar las alternativas de diseño de las celdas que vienen dadas por la variación del espesor en el caso de las celdas multicapas. En el caso de las celdas nanoestructuradas, como encontramos en este trabajo el aprovechamiento de la morfología puede llevar a mejoras en el desempeño de las celdas.

Otra aproximación para complementar las caracterizaciones y ayudar a la interpretación de los resultados consiste en caracterizar las celdas mediante la espectroscopia de impedancia. Esta técnica de caracterización es muy similar a las empleadas en este trabajo y permite corroborar algunos de los parámetros obtenidos.

Finalmente, gracias al conocimiento adquirido en este trabajo y contando con un número mayor de muestras estudiadas se podría explorar la posibilidad de mejorar el modelo basado en la ecuación de continuidad usualmente usados en *DSMC* (como el que aplicamos en este trabajo). En este sentido, contar con los resultados de otras técnicas de caracterización (como impedancia) es sumamente importante. En este sentido contar con estimaciones de los parámetros va a ayudar a mejorar los modelos utilizados y los ajustes implementados. Con estos modelos más completos es posible obtener información sobre los principales parámetros relativos al transporte de las celdas como constantes de difusión efectiva o tasas de recombinación, extracción o inyección de portadores.

7.6 Anexos:

7.6.1 Dinámica de los portadores de carga en celdas de $TiO_2/In_2S_3/CZTS$.

En esta sección se presentan los resultados de las caracterizaciones de la dinámica de los portadores de carga para una celda de estructuras basadas en $TiO_2/In_2S_3/CZTS$ depositadas sobre un sustrato de vidrio con *FTO* transparente. Las celdas fueran crecidas capa a capa utilizando distintos métodos electroquímicos [152]. En primer lugar, se presentan las generalidades de los resultados obtenidos por *IMVS* e *IMPS* de forma individual y posteriormente se comparan los resultados obtenidos de cada caracterización, buscando explicar a través de dicha comparación la dinámica de los portadores en dicha celda. Con el objetivo de acortar el manuscrito los ajustes teóricos que se implementaron con los modelos que llamamos *Fit_1* y *Fit_2* tampoco se van a mostrar en este apéndice. En esta oportunidad dada la ausencia de otra celda similar se intentará explicar el resultado con respecto a los resultados anteriormente explicados, concentrándonos especialmente en los resultados que refieren a la dinámica de los portadores de carga en el interior de dichas celdas.

7.6.1.1 Resultados preliminares.

En esta sección al igual que en la sección 7.3.1 se muestran resultados preliminares de la caracterización de la celda de *CZTS*. En la Figura 7-25 pueden observarse el diagrama de Nyquist para la respuesta de *IMVS* (a) e *IMPS* (b) de la celda. Como ocurrió con las celdas *SC1* y *SC2* el objetivo de esta caracterización consistió en estudiar los tiempos característicos de los procesos de *IMVS* e *IMPS* y a partir de ellos la eficiencia de colección de carga [152]. En particular, se estudiará el comportamiento de los tiempos característicos con la intensidad de continua. En este caso la eficiencia de colección de carga obtenida fue de aproximadamente un 92 % [152].

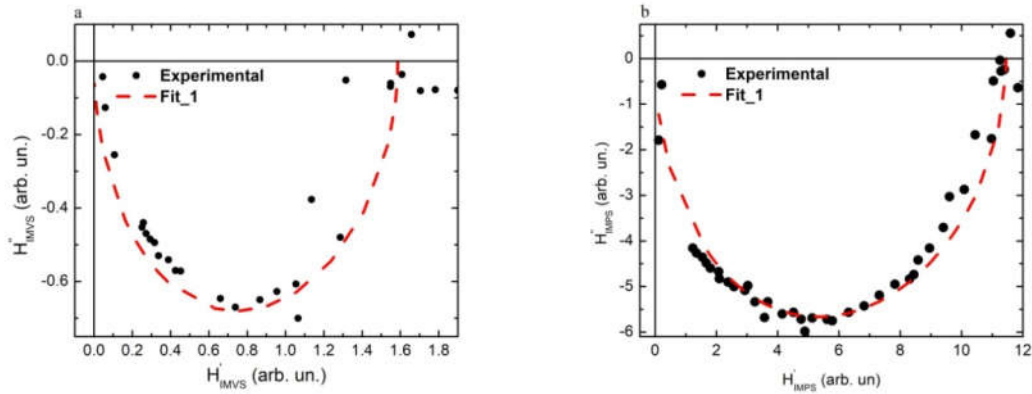


Figura 7-25 Diagramas de Nyquist para la respuesta de *IMVS* (a) y *IMPS* (b) de la celda de CZTS las líneas son ajustes realizados sobre los datos.

Celda	τ (ms)	τ (ms)	η_{cc} (%)	η_{con} (%)
CZTS	0.6	0.05	92	3.53

Tabla 7-4 Resultados de la caracterización de las celdas *SCa* y *SCb*. Resultados obtenidos de [152]

7.6.1.2 Caracterización en condiciones de circuito abierto (IMVS).

En la Figura 7-26 se observan los diagramas de Nyquist para \hat{H}_{IMVS} de la celda de CZTS, cada curva se obtuvo al iluminar con diferentes intensidades I_0 . Es claramente visible como la respuesta de la celda disminuye al aumentar I_0 . A diferencia de lo observado para las diferentes celdas ya presentadas los espectros de \hat{H}_{IMVS} a bajas intensidades presentan cierta deformación para alta frecuencia, evidenciada principalmente por el apartamiento de la forma semicircular. En la subfigura (b) puede verse como para mayores intensidades dicha deformación es menor y también se observa como al acercarse al origen \hat{H}'_{IMVS} adquiere valores negativos.

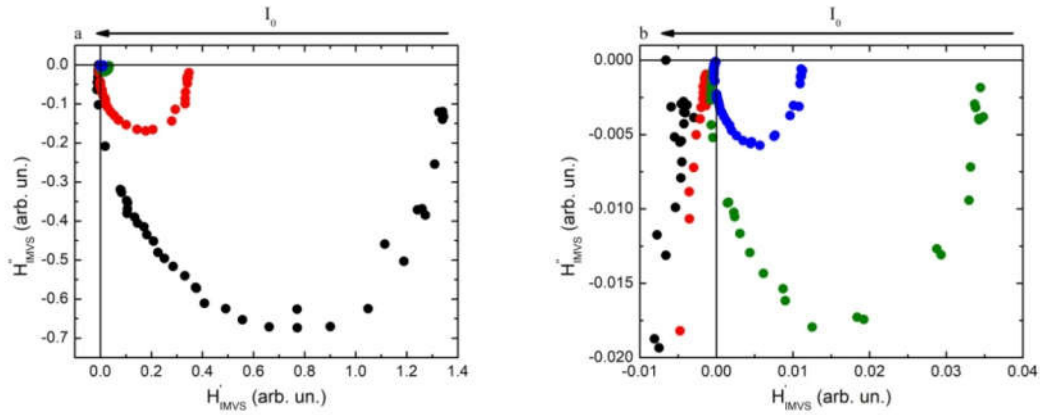


Figura 7-26 (a) Diagramas de Nyquist de la respuesta de *IMVS* para celda de *CZTS* en función de la intensidad de la componente de continua de la excitación óptica. (b) ampliación del espectro cercano al origen.

7.6.1.3 Caracterización en condiciones de circuito abierto (IMPS).

En la Figura 7-27 se observan los diagramas de Nyquist para \hat{H}_{IMPS} de la celda de *CZTS*, cada curva se obtuvo al iluminar con diferentes intensidades I_0 , es claramente visible como la respuesta de la celda disminuye al aumentar I_0 . A diferencia de lo observado para las diferentes celdas ya presentadas, los espectros de \hat{H}_{IMPS} de esta celda presentan el comportamiento más llamativo ya que, si bien la forma de todas las curvas es semicircular, las respuestas ya no tienden al origen para alta frecuencia. En particular, se obtienen valores de \hat{H}'_{IMPS} a alta frecuencia que presentan una clara dependencia con la intensidad y un cambio de signo en \hat{H}''_{IMPS} . En la subfigura (b) puede verse como para mayores intensidades dicha deformación se incrementa llegando a valores de \hat{H}''_{IMPS} de alta frecuencia comparables con el valor del mínimo de \hat{H}''_{IMPS} .

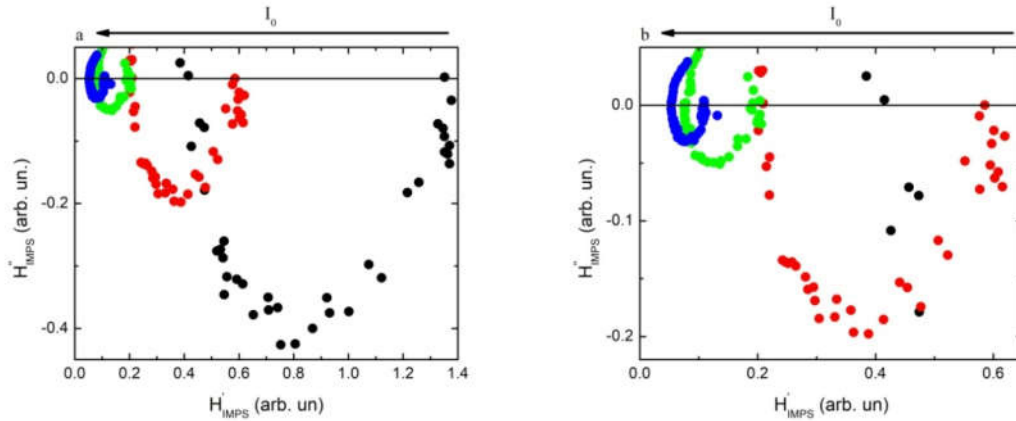


Figura 7-27 (a) Diagramas de Nyquist de la respuesta de *IMPS* para la celda de *CZTS* en función de la intensidad de la componente de continua de la excitación óptica. (b) ampliación del espectro cercano al origen.

7.6.1.4 Comparación de los resultados.

Los tiempos característicos encontrados para estas celdas se presentan en la Figura 7-28 (a). Puede observarse un comportamiento similar al encontrado para los tiempos característicos de las otras celdas. En particular, se destaca la diferencia en la pendiente de los tiempos de *IMVS* e *IMPS*, esa diferencia lleva a una degradación de la eficiencia de colección de carga (ver subfigura (b)) de casi un 30%.

Se puede observar como la dependencia con I_0 es mucho mayor para los tiempos de *IMVS* (casi un orden de magnitud) que para los tiempos de *IMPS* (mucha menor variación). Este comportamiento es similar al que se observó en las celdas anteriores, y está ocasionado en la distribución de los estados de defectos que actúan como trampas en el proceso de transporte.

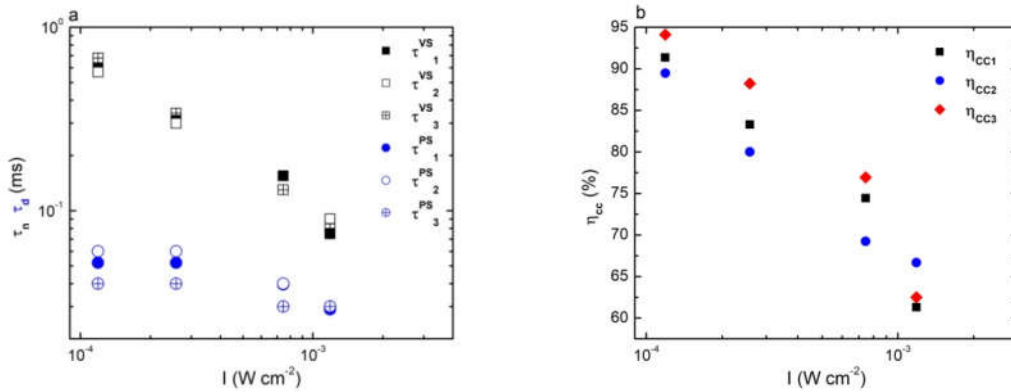


Figura 7-28 (a) Tiempos característicos y eficiencia de colección (b) para la celda de CZTS.

En la Figura 7-28 (b) obtenemos el comportamiento de la eficiencia de colección para las distintas intensidades consideradas. Puede observarse como la diferencia en las pendientes de ambos tiempos lleva al deterioro de casi 30% en la eficiencia de colección.

Finalmente en la Figura 7-29 puede observarse el comportamiento del parámetro X_4 obtenido a partir de los ajustes *Fit_2*. Para las medidas de *IMVS* el apartamiento del exponente respecto del comportamiento de *DSSC* es muy pequeño, mientras que para *IMPS* el apartamiento es de casi 40% para intensidades bajas y se aproxima hasta casi un 10% para el mayor valor de intensidad estudiado. En la subfigura (b) se puede observar el comportamiento del voltaje de circuito abierto y de la corriente de cortocircuito con I_0 , se obtuvieron los comportamientos típicos para ambas cantidades, en particular el comportamiento lineal de V_{oc} e I_{cc} con el logaritmo de I_0 y lineal con I_0 respectivamente.

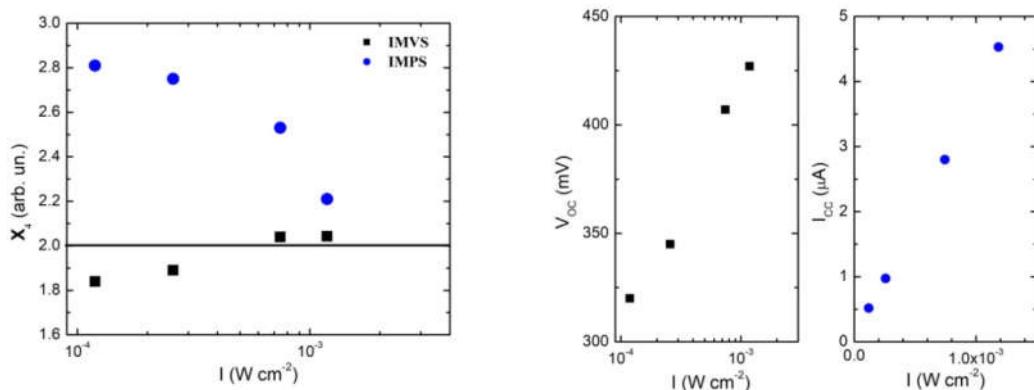


Figura 7-29 (a) Parámetro de ajuste X_4 para *IMVS* e *IMPS*. (b) Voltaje de circuito abierto (cuadrados) y corriente de corto circuito (círculos).

Estos comportamientos son similares a los encontrados en las celdas *SCa*, *SCb*, *SC1* y *SC2* por lo tanto es esperable tener una dinámica similar en esta misma celda que la obtenida para las celdas anteriores.

7.6.2 Otros resultados de las caracterizaciones.

En esta sección se presentan resultados complementarios a los discutidos en la sección 7.2, cada subsección contiene los ajustes *Fit_1* y *Fit_2* realizados a las partes reales e imaginarias de las celdas *SCa/SCb* y *SC1/SC2*. La última subsección presenta los resultados obtenidos para los ajustes de *IMVS* e *IMPS* siguiendo los resultados de los ajustes obtenidos a partir de la ecuación de continuidad. En este caso no se ahonda en la descripción de los distintos diagramas ya que fueron previamente descriptos en la parte principal de la tesis.

Las figuras en este anexo se presentan por tipo de celda, en la sección 7.6.2.1 se pueden observar los distintos ajustes realizados sobre las partes reales de las respuestas de *IMVS* de la celda *SCa* y *SCb* para las distintas intensidades de continua utilizadas (Figura 7-30). Por otro lado, en la Figura 7-31 se observan los diagramas para la parte imaginaria de la respuesta de la misma celda. Esta estructura se repite para las respuestas de *IMPS* de la misma celda y al final de la sección se muestran los ajustes realizados mediante la solución de la ecuación de continuidad tanto para *IMVS* e *IMPS*. En la sección 7.6.2.2 se repite la estructura para las celdas *SC1* y *SC2*.

7.6.2.1 Celdas SCa y SCb.

7.6.2.1.1 Fit_1 y Fit_2

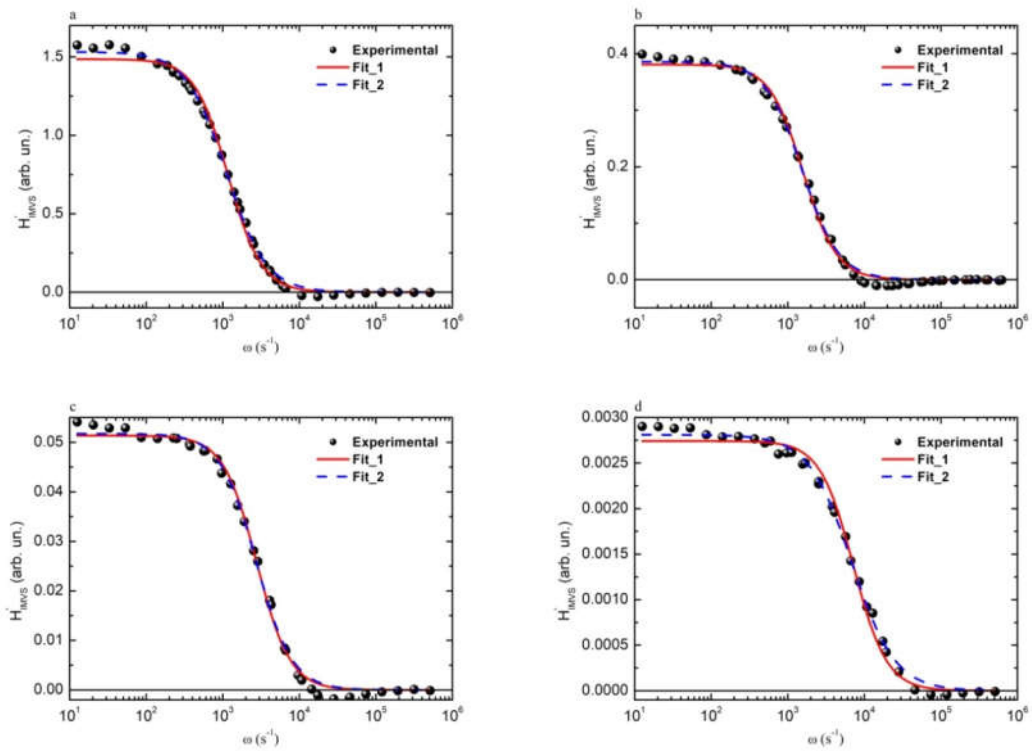


Figura 7-30 Diagramas de Bode para la parte real de la respuesta de *IMVS* correspondiente a la celda *SCa* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit_1* (curva roja continua) y *Fit_2* (curva azul discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.1 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 0.21 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b), $I_0 \cong 0.57 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c) y $I_0 = 2.44 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (d).

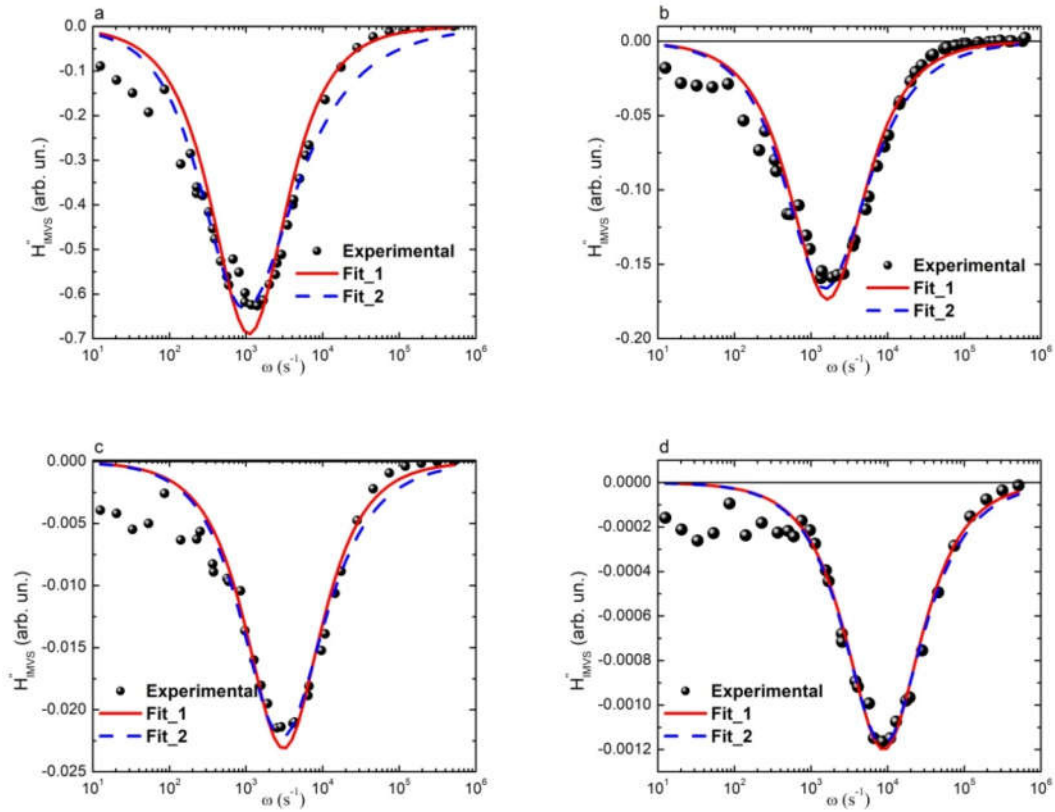


Figura 7-31 Diagramas de Bode para la parte imaginaria de la respuesta de *IMVS* correspondiente a la celda *SCa* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit_1* (curva roja continua) y *Fit_2* (curva azul discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.1 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 0.21 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b), $I_0 \cong 0.57 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c) y $I_0 = 2.44 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (d).

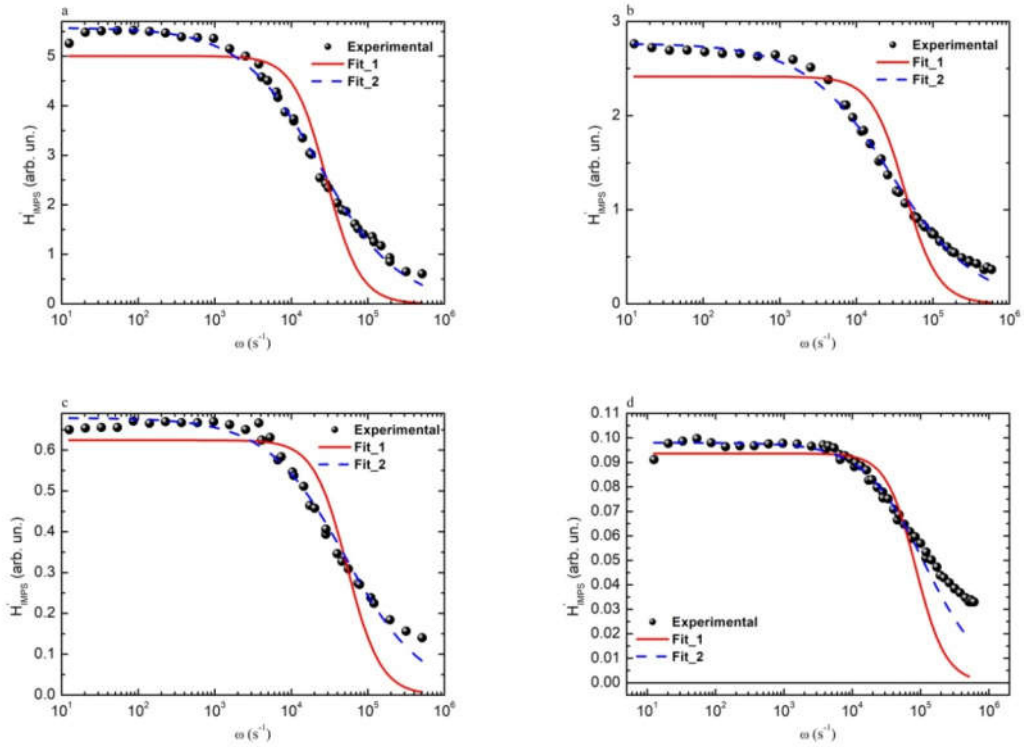


Figura 7-32 Diagramas de Bode para la parte real de la respuesta de *IMPS* correspondiente a la celda *SCa* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit_1* (curva roja continua) y *Fit_2* (curva azul discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.1 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 0.21 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b), $I_0 \cong 0.57 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c) y $I_0 = 2.44 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (d).

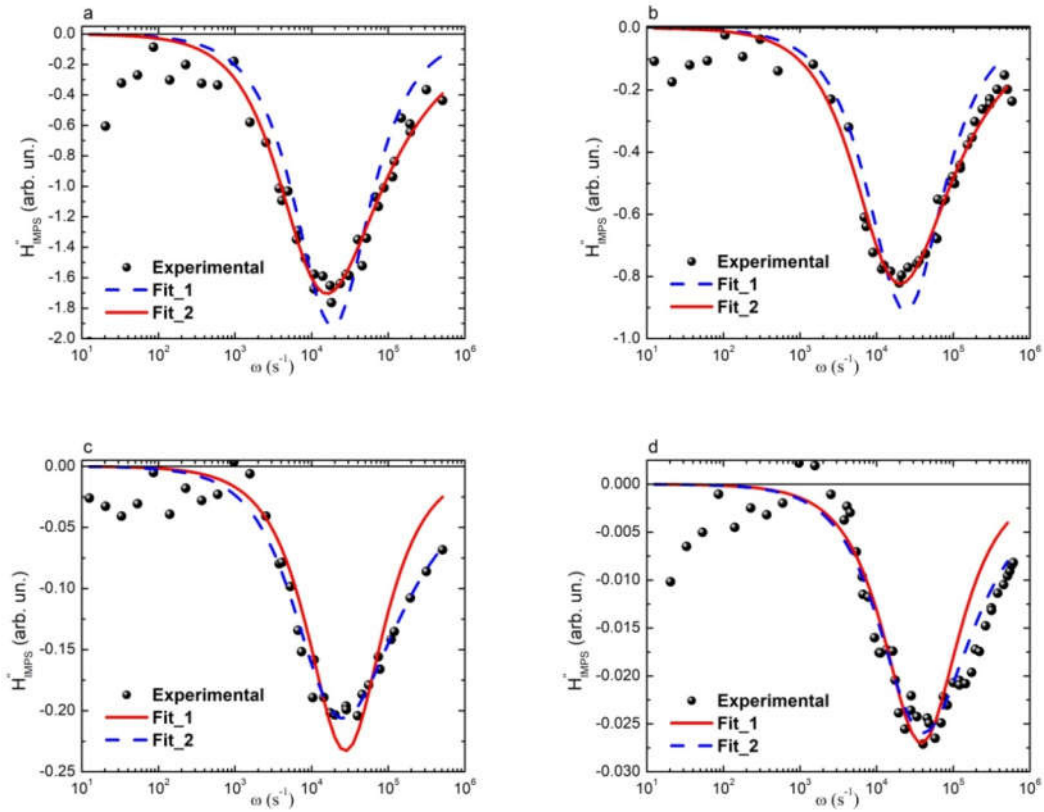


Figura 7-33 Diagramas de Bode para la parte imaginaria de la respuesta de $IMPS$ correspondiente a la celda SCa (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados Fit_1 (curva roja continua) y Fit_2 (curva azul discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.1 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 0.21 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b), $I_0 \cong 0.57 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c) y $I_0 = 2.44 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (d).

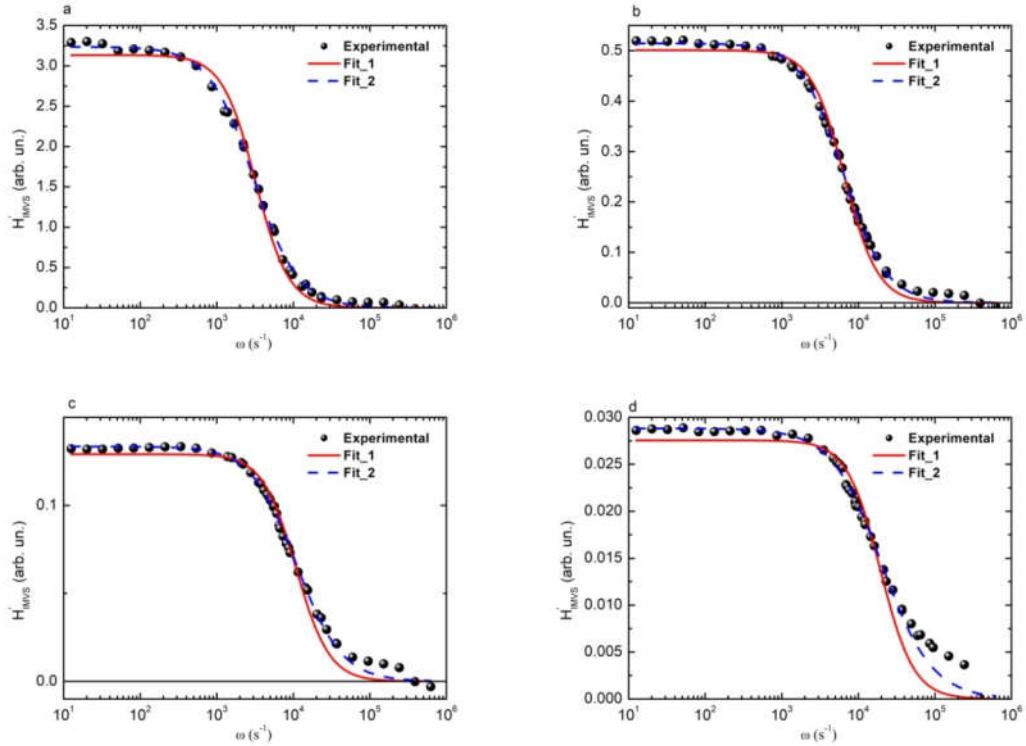


Figura 7-34 Diagramas de Bode para la parte real de la respuesta de *IMVS* correspondiente a la celda *SCb* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit_1* (curva roja continua) y *Fit_2* (curva azul discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.26 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 0.78 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b), $I_0 \cong 1.66 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.54 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (d).

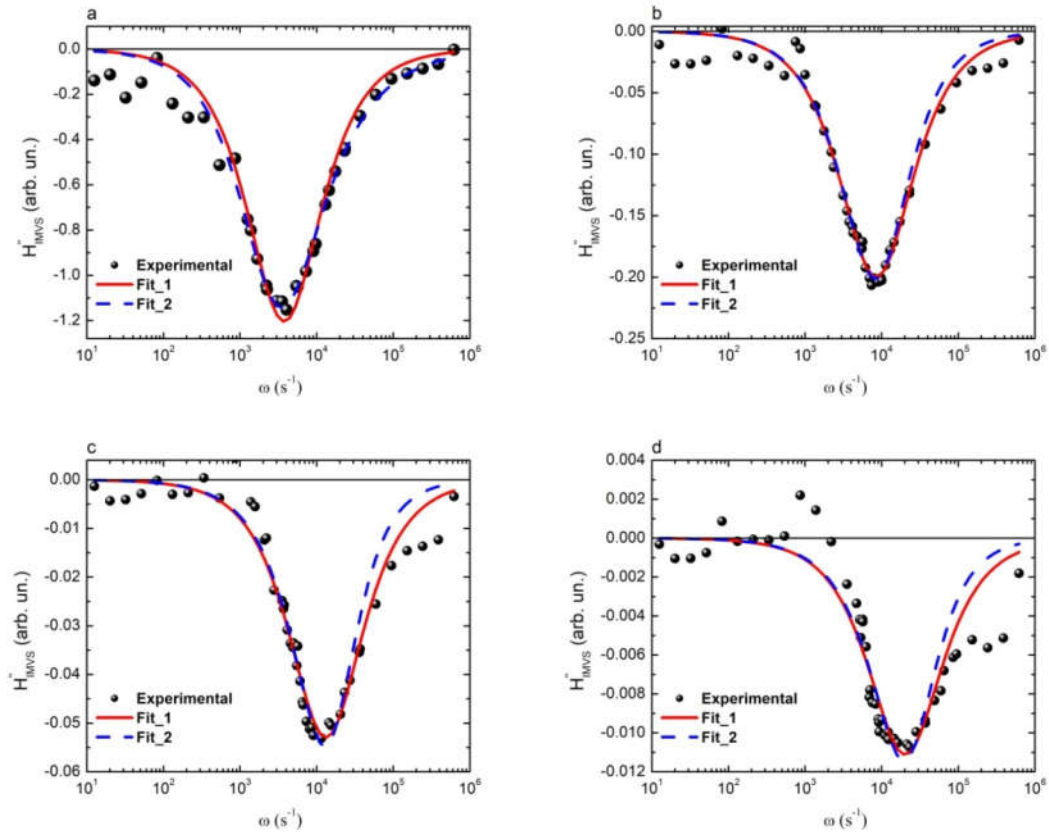


Figura 7-35 Diagramas de Bode para la parte imaginaria de la respuesta de *IMVS* correspondiente a la celda *SCb* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit_1* (curva roja continua) y *Fit_2* (curva azul discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.26 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 0.78 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b), $I_0 \cong 1.66 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.54 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (d).

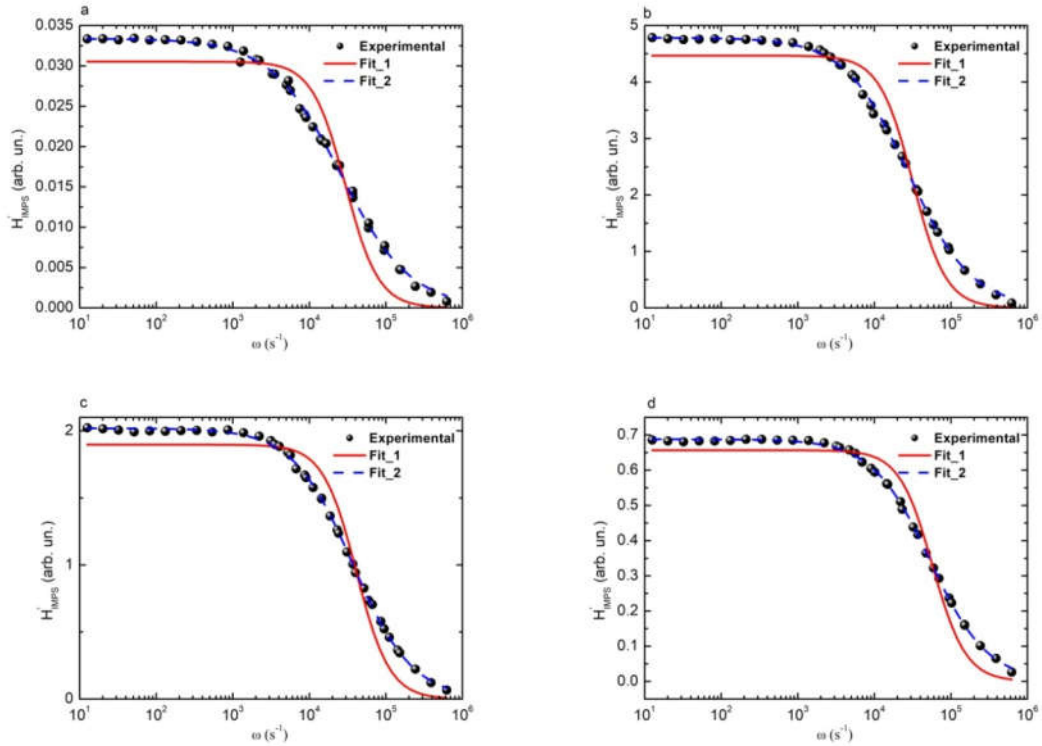


Figura 7-36 Diagramas de Bode para la parte real de la respuesta de *IMPS* correspondiente a la celda *SCb* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit_1* (curva roja continua) y *Fit_2* (curva azul discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.26 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 0.78 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b), $I_0 \cong 1.66 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.54 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (d).

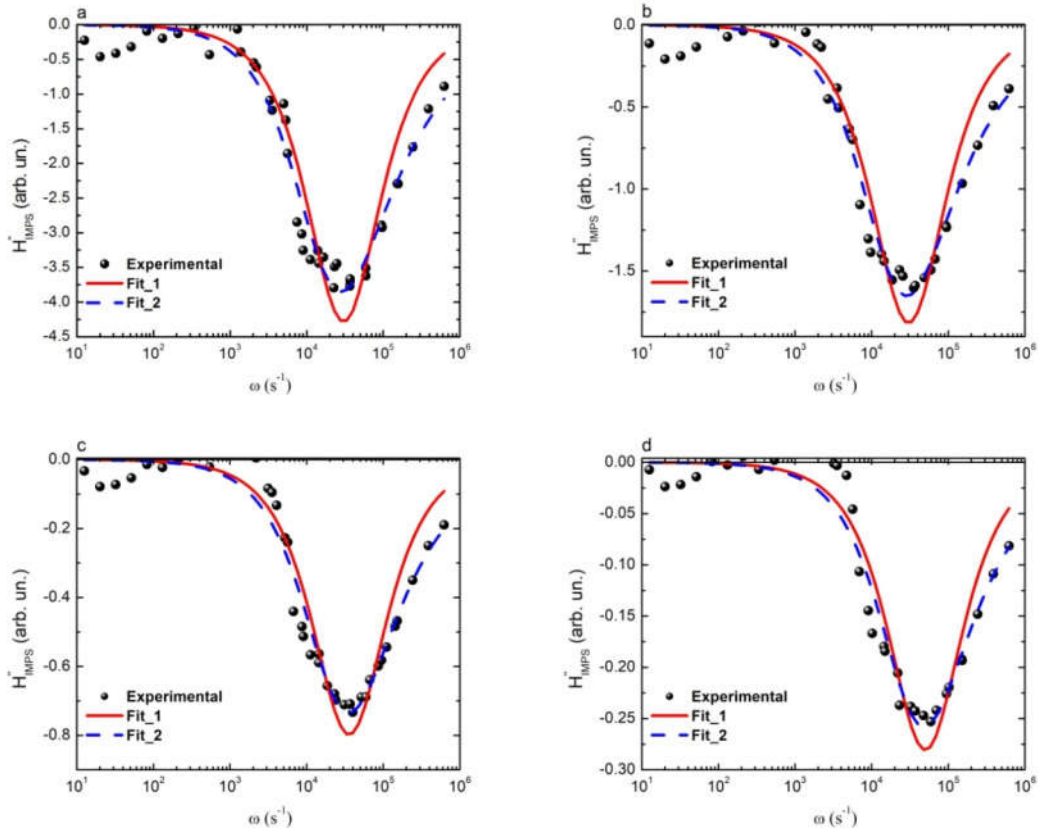


Figura 7-37 Diagramas de Bode para la parte imaginaria de la respuesta de *IMPS* correspondiente a la celda *SCb* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit_1* (curva roja continua) y *Fit_2* (curva azul discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.26 \text{ mW/cm}^2$ (a), $I_0 \cong 0.78 \text{ mW/cm}^2$ (b), $I_0 \cong 1.66 \text{ mW/cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.54 \text{ mW/cm}^2$ (d).

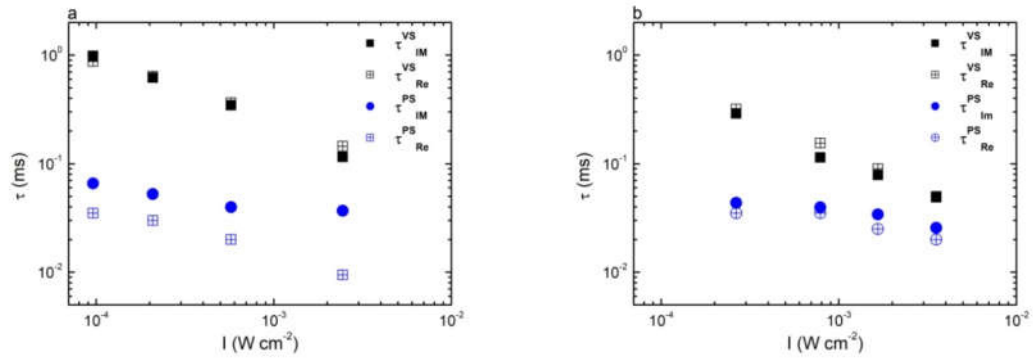


Figura 7-38 (a) tiempos característicos promedio de $IMVS$ $\tau_{IM/Re}^{VS}$ e $IMPS$ $\tau_{IM/Re}^{PS}$ obtenidos a partir de los ajustes de las partes reales e imaginarias respectivamente para la celda SCa en (b) los mismos tiempos obtenidos para la celda SCb .

7.6.2.1.2 Ajustes a partir de la ecuación de continuidad.

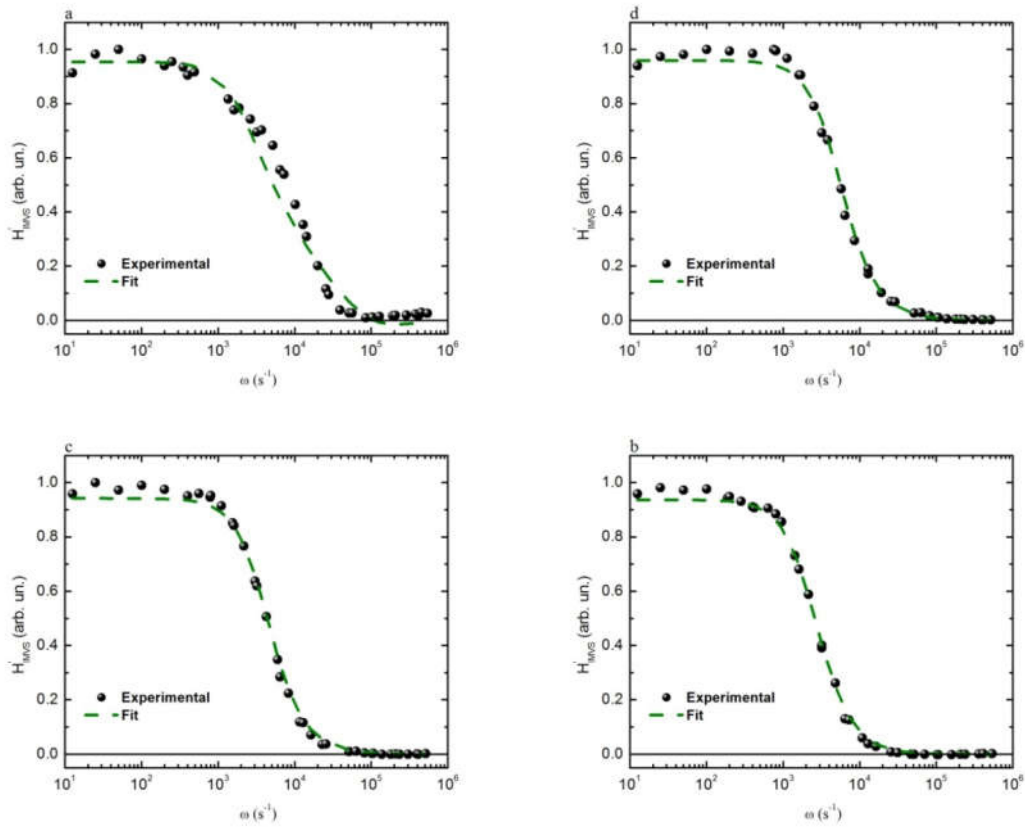


Figura 7-39 Diagramas de Bode para la parte real de la respuesta de *IMVS* correspondiente a la celda *SCa* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados a partir de la ecuación de continuidad *Fit* (curva verde discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.26 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 0.78 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b), $I_0 \cong 1.66 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.54 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (d).

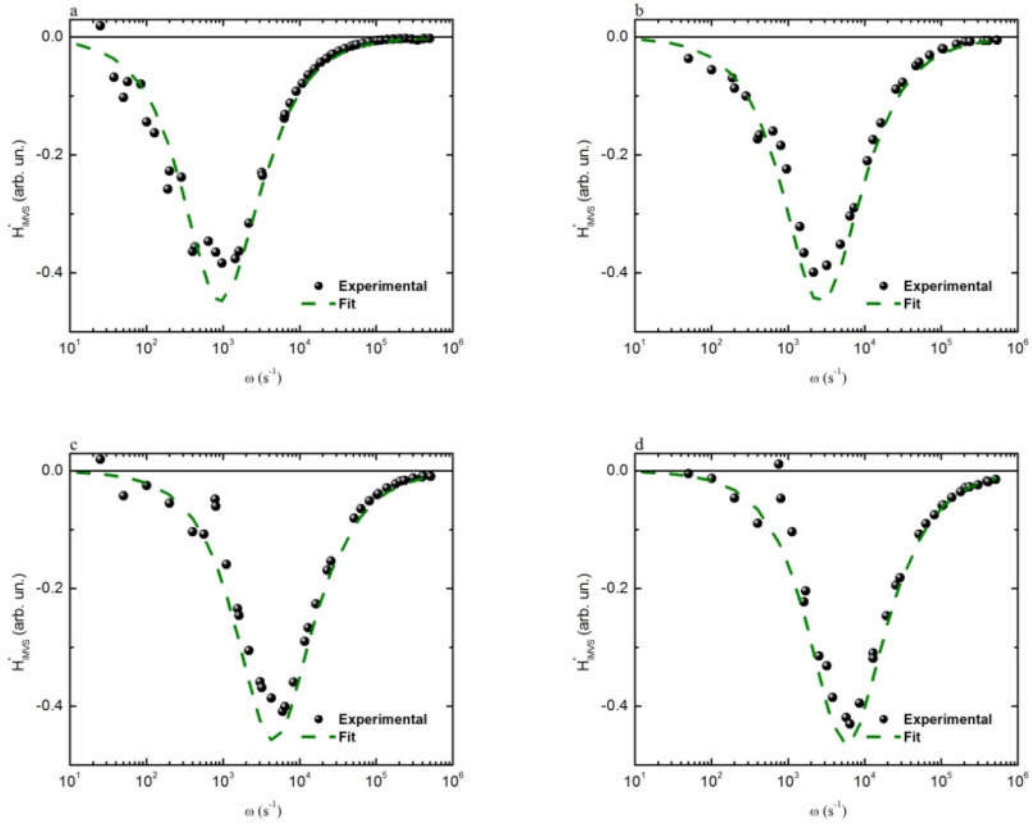


Figura 7-40 Diagramas de Bode para la parte imaginaria de la respuesta de *IMVS* correspondiente a la celda *SCa* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados a partir de la ecuación de continuidad *Fit* (curva verde discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.26 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 0.78 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b), $I_0 \cong 1.66 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.54 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (d).

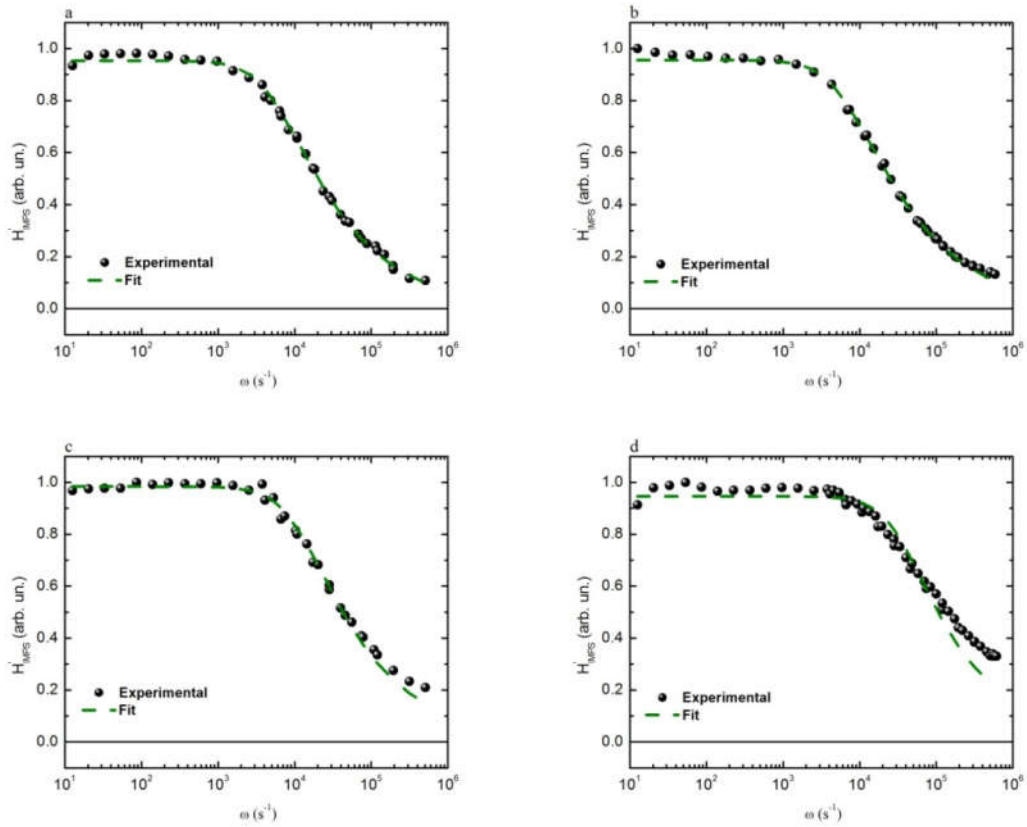


Figura 7-41 Diagramas de Bode para la parte real de la respuesta de *IMPS* correspondiente a la celda *SCa* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados a partir de la ecuación de continuidad *Fit* (curva verde discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.26 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 0.78 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b), $I_0 \cong 1.66 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.54 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (d).

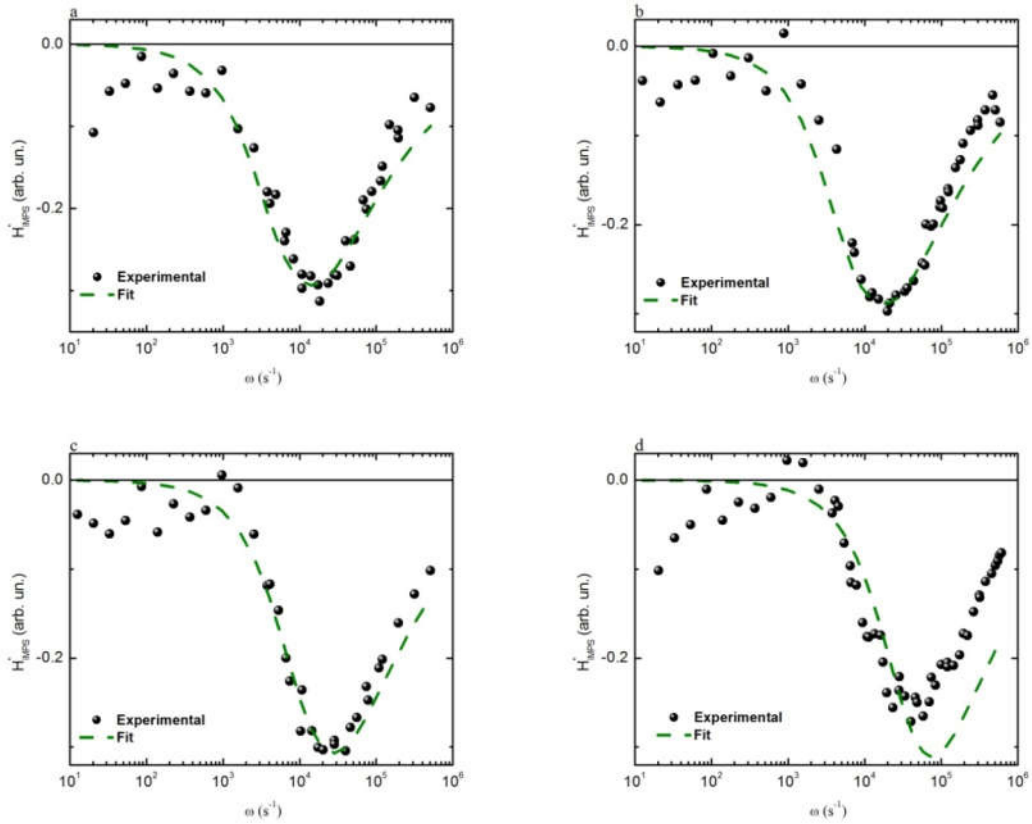


Figura 7-42 Diagramas de Bode para la parte imaginaria de la respuesta de *IMPS* correspondiente a la celda *SCa* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados a partir de la ecuación de continuidad *Fit* (curva verde discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.26 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 0.78 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b), $I_0 \cong 1.66 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.54 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (d).

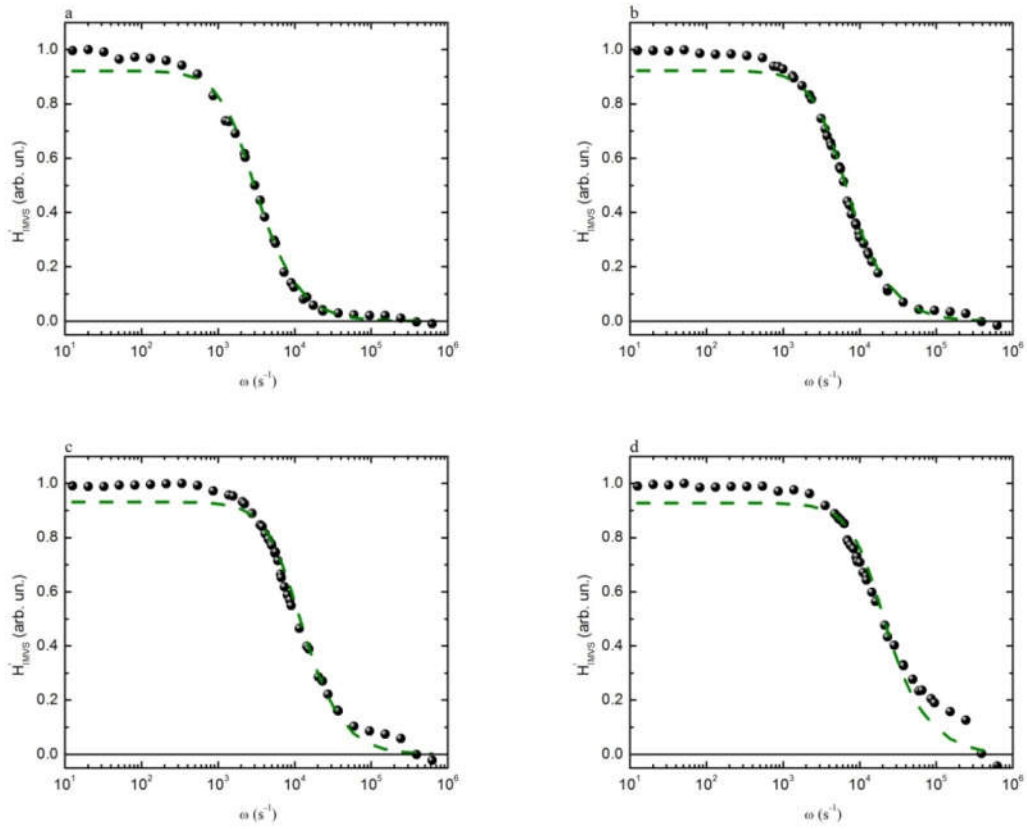


Figura 7-43 Diagramas de Bode para la parte real de la respuesta de *IMVS* correspondiente a la celda *SCb* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados a partir de la ecuación de continuidad *Fit* (curva verde discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.26 \text{ mW/cm}^2$ (a), $I_0 \cong 0.78 \text{ mW/cm}^2$ (b), $I_0 \cong 1.66 \text{ mW/cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.54 \text{ mW/cm}^2$ (d).

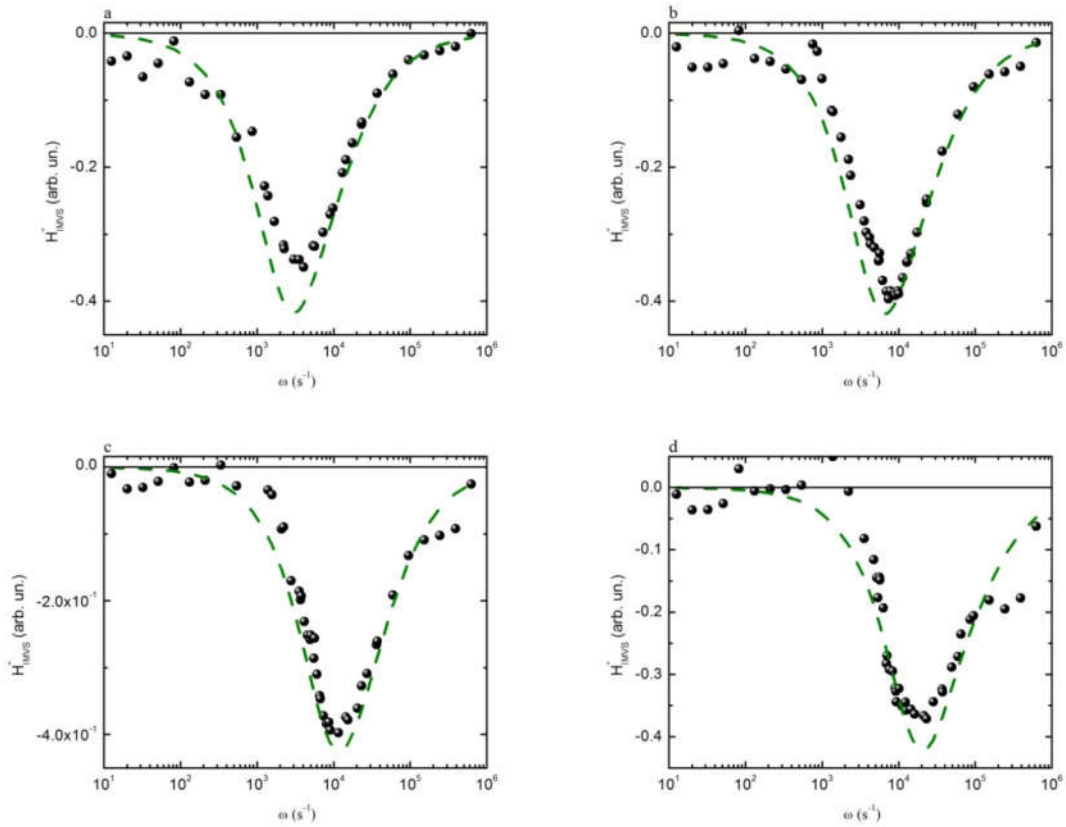


Figura 7-44 Diagramas de Bode para la parte imaginaria de la respuesta de *IMVS* correspondiente a la celda *SCb* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados a partir de la ecuación de continuidad *Fit* (curva verde discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.26 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 0.78 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b), $I_0 \cong 1.66 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.54 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (d).

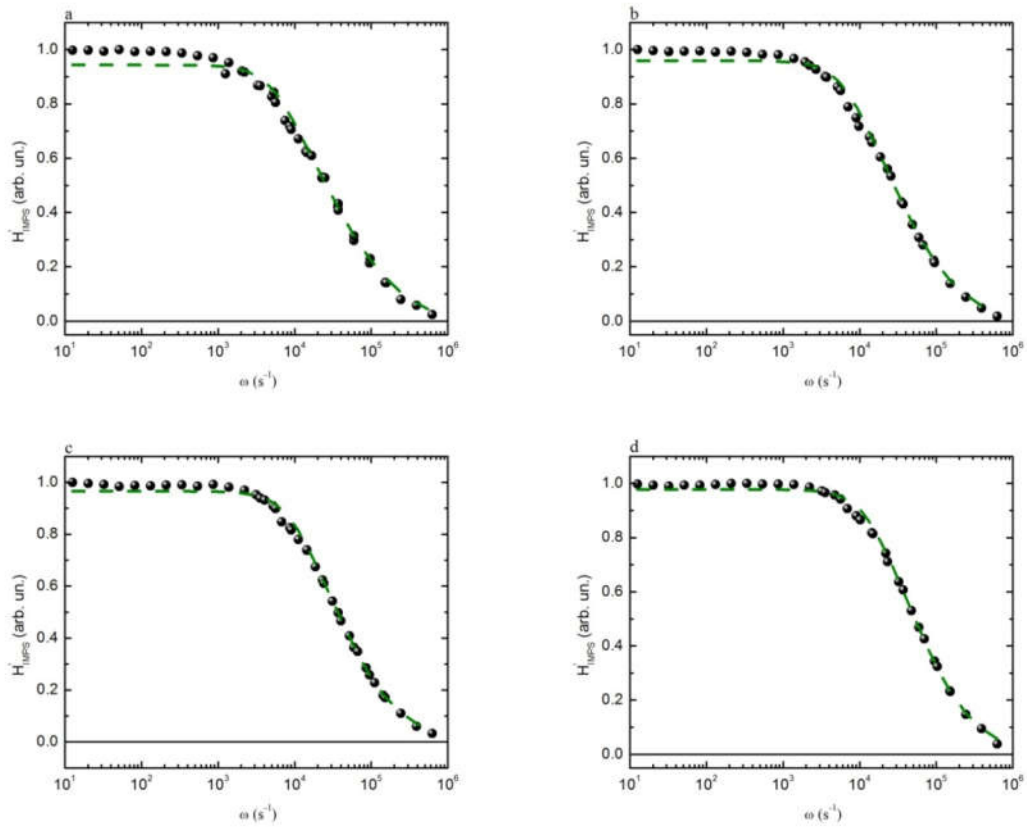


Figura 7-45 Diagramas de Bode para la parte real de la respuesta de *IMPS* correspondiente a la celda *SCb* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados a partir de la ecuación de continuidad *Fit* (curva verde discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.26 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 0.78 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b), $I_0 \cong 1.66 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.54 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (d).

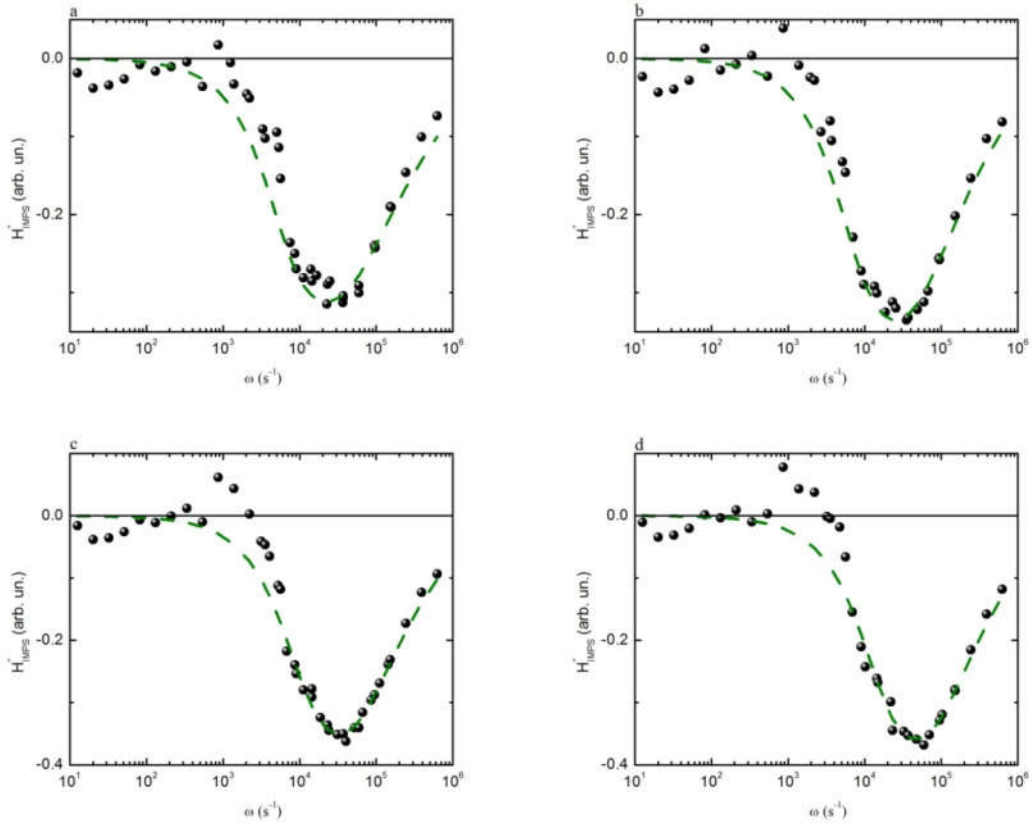


Figura 7-46 Diagramas de Bode para la parte imaginaria de la respuesta de *IMPS* correspondiente a la celda *SCb* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados a partir de la ecuación de continuidad *Fit* (curva verde discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.26 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 0.78 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b), $I_0 \cong 1.66 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.54 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (d).

7.6.2.2 Celdas SC1 y SC2.

7.6.2.2.1 Ajustes Fit_1 y Fit_2

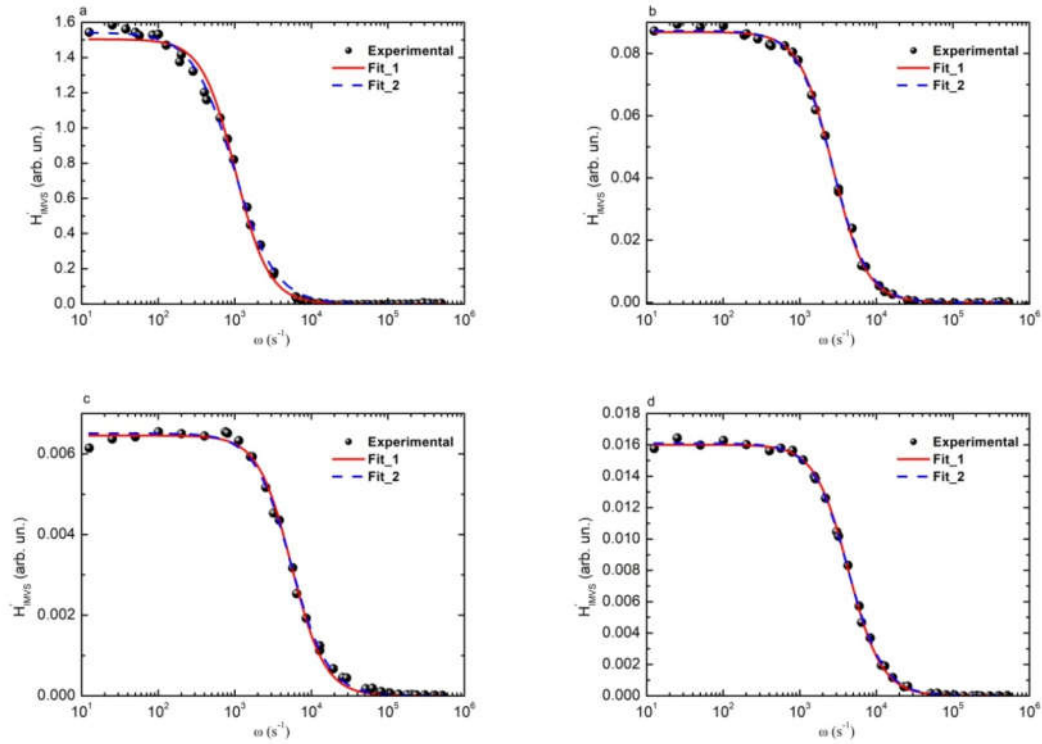


Figura 7-47 Diagramas de Bode para la parte real de la respuesta de *IMVS* correspondiente a la celda *SC1* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit_1* (curva roja continua) y *Fit_2* (curva azul discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.29 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 1.27 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b), $I_0 \cong 2.44 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.68 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (d).

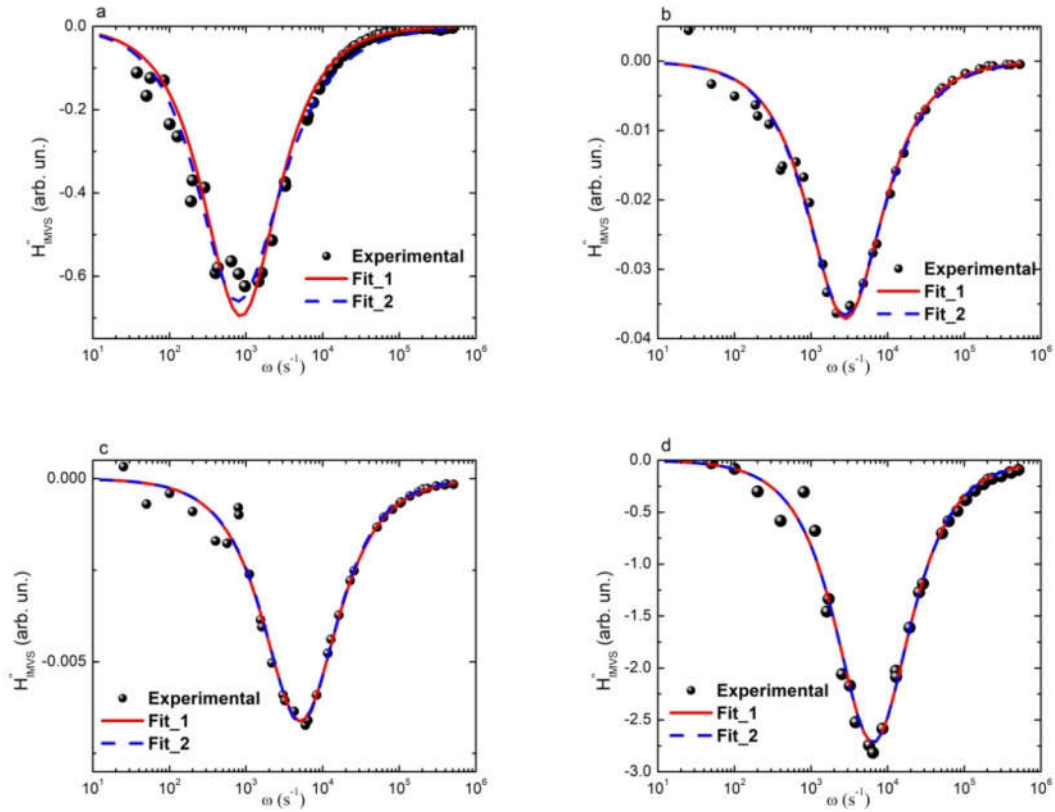


Figura 7-48 Diagramas de Bode para la parte imaginaria de la respuesta de *IMVS* correspondiente a la celda *SC1* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit_1* (curva roja continua) y *Fit_2* (curva azul discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.29 \text{ mW/cm}^2$ (a), $I_0 \cong 1.27 \text{ mW/cm}^2$ (b), $I_0 \cong 2.44 \text{ mW/cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.68 \text{ mW/cm}^2$ (d).

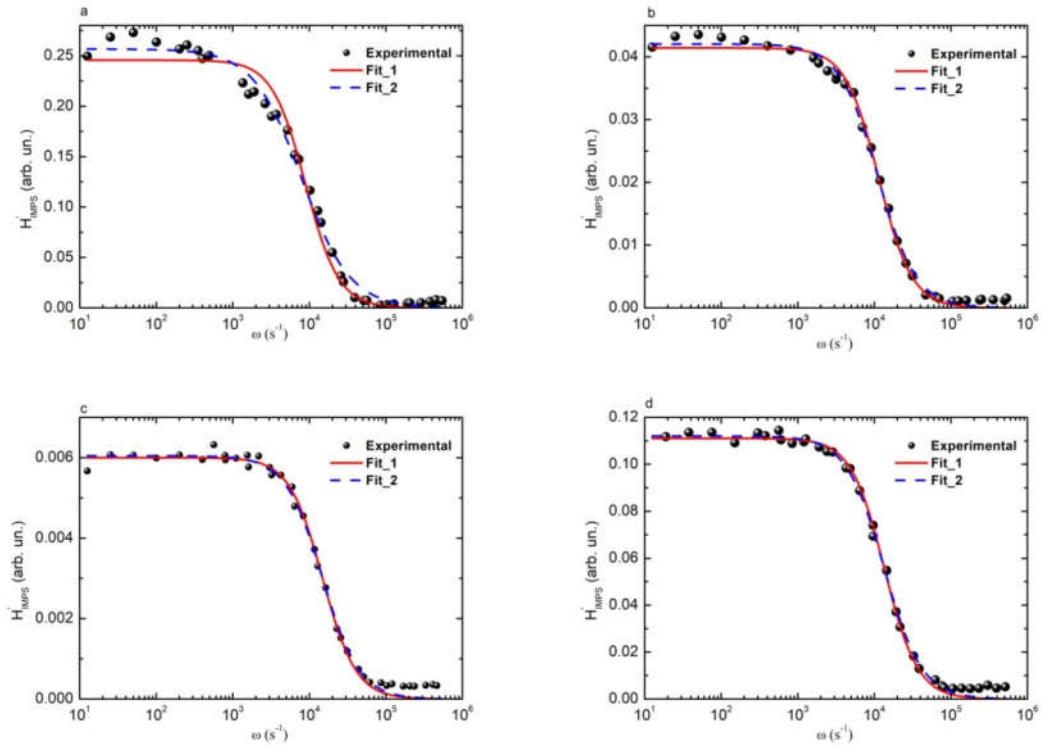


Figura 7-49 Diagramas de Bode para la parte real de la respuesta de *IMPS* correspondiente a la celda *SC1* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit_1* (curva roja continua) y *Fit_2* (curva azul discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.29 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 1.27 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b), $I_0 \cong 2.44 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.68 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (d).

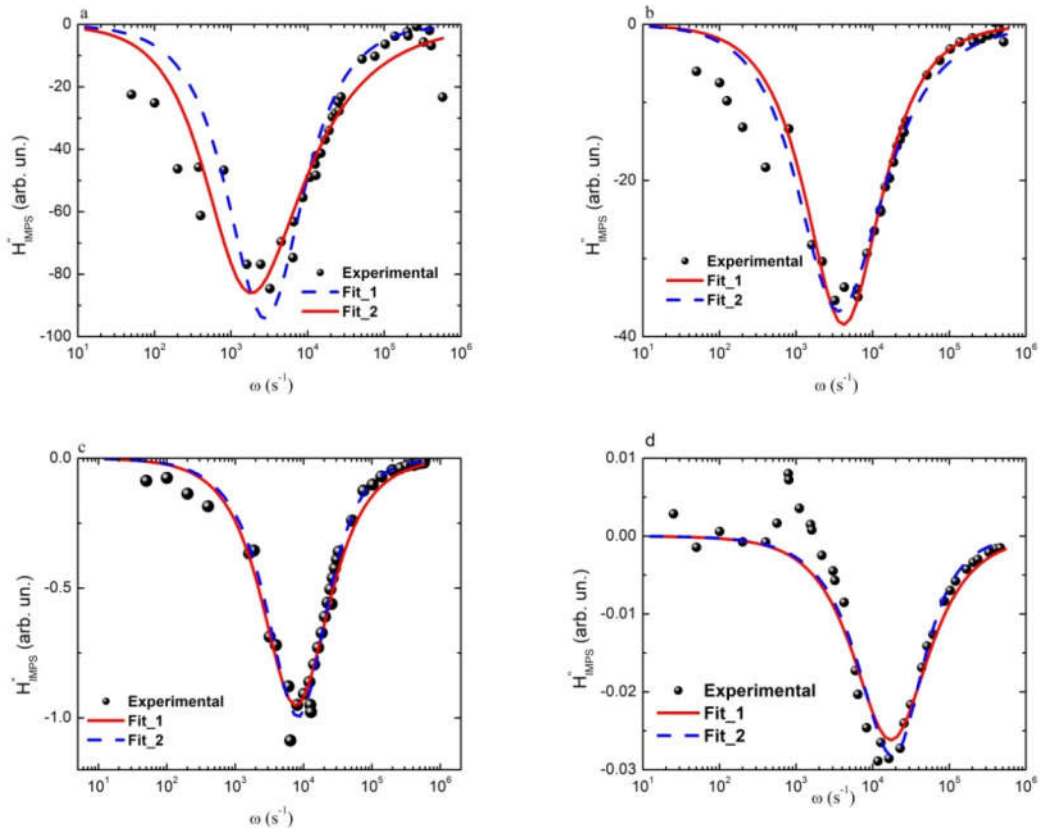


Figura 7-50 Diagramas de Bode para la parte imaginaria de la respuesta de *IMPS* correspondiente a la celda *SC1* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit_1* (curva roja continua) y *Fit_2* (curva azul discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.29 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 1.27 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b), $I_0 \cong 2.44 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.68 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (d).

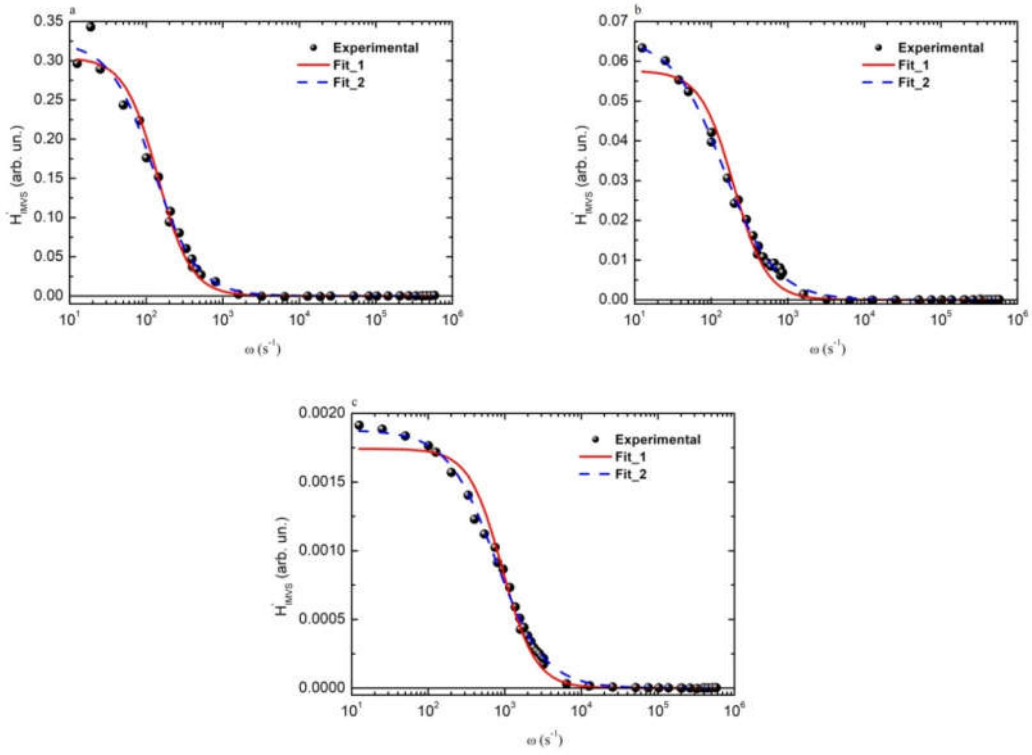


Figura 7-51 Diagramas de Bode para la parte real de la respuesta de *IMVS* correspondiente a la celda *SC1* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit_1* (curva roja continua) y *Fit_2* (curva azul discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.29 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a),

$$I_0 \cong 1.27 \text{ mW} / \text{cm}^2 \text{ (b) y } I_0 = 3.68 \text{ mW} / \text{cm}^2 \text{ (c).}$$

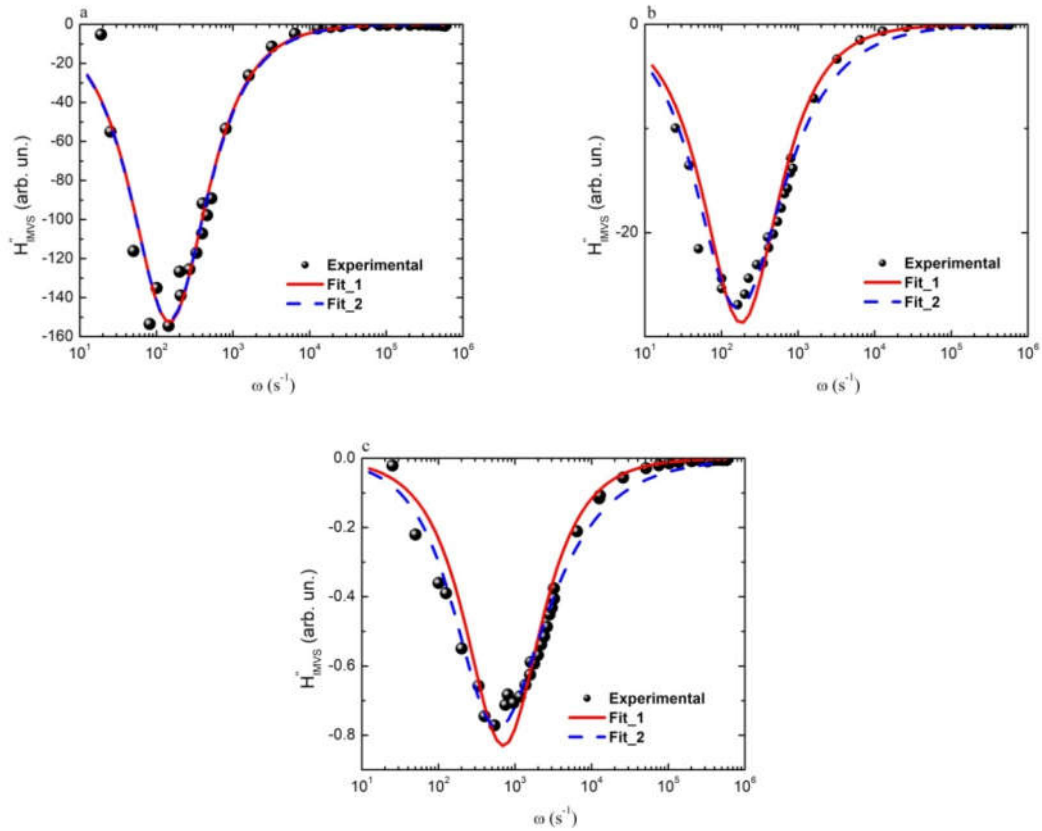


Figura 7-52 Diagramas de Bode para la parte imaginaria de la respuesta de *IMVS* correspondiente a la celda *SC2* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit_1* (curva roja continua) y *Fit_2* (curva azul discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.29 \text{ mW/cm}^2$ (a),

$I_0 \cong 1.27 \text{ mW/cm}^2$ (b) y $I_0 = 3.68 \text{ mW/cm}^2$ (c).

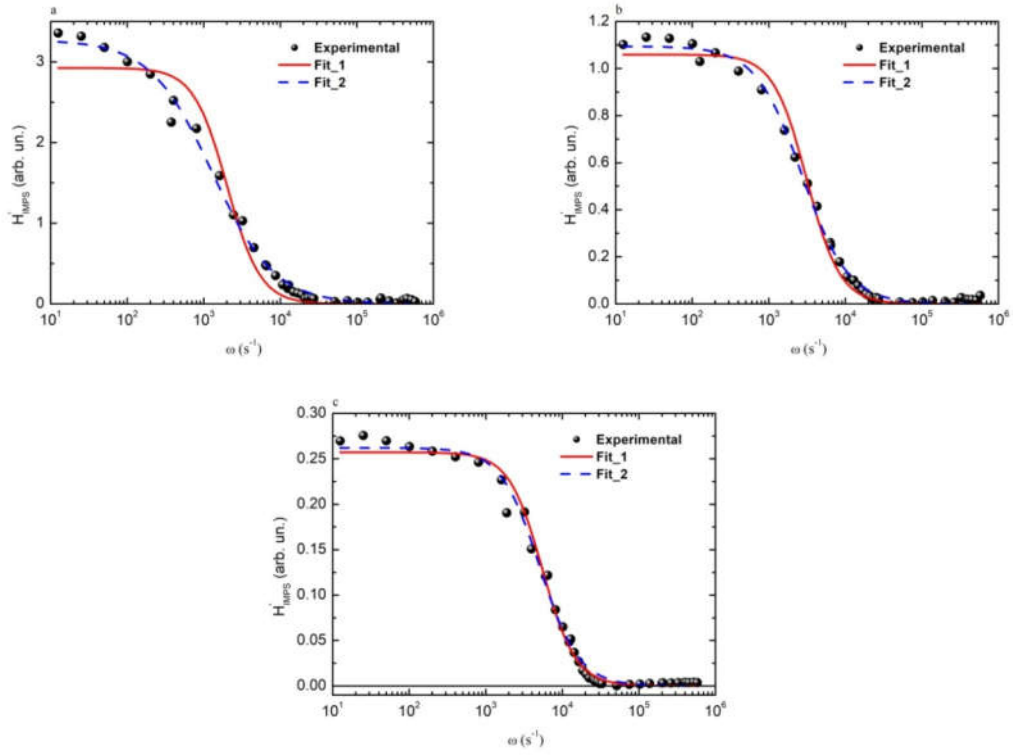


Figura 7-53 Diagramas de Bode para la parte real de la respuesta de *IMPS* correspondiente a la celda *SC2* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit_1* (curva roja continua) y *Fit_2* (curva azul discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.29 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 1.27 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b) y $I_0 = 3.68 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c).

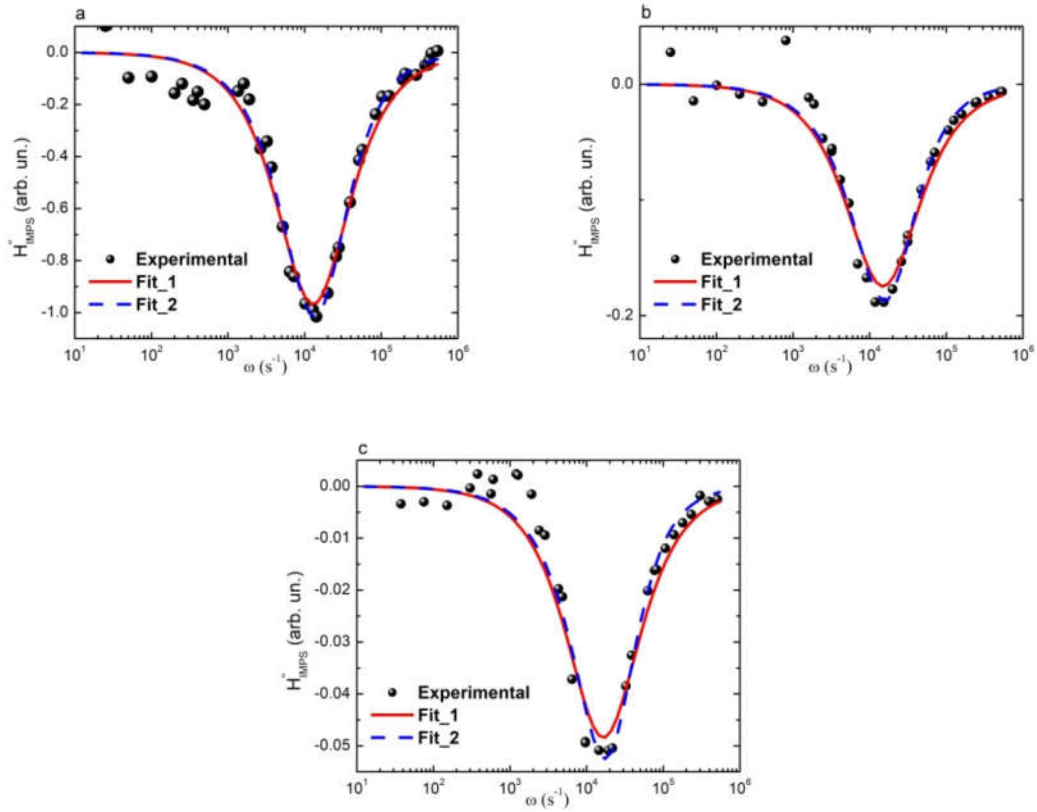


Figura 7-54 Diagramas de Bode para la parte imaginaria de la respuesta de *IMPS* correspondiente a la celda *SC2* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit_1* (curva roja continua) y *Fit_2* (curva azul discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.29 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a),

$I_0 \cong 1.27 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b) y $I_0 = 3.68 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c).

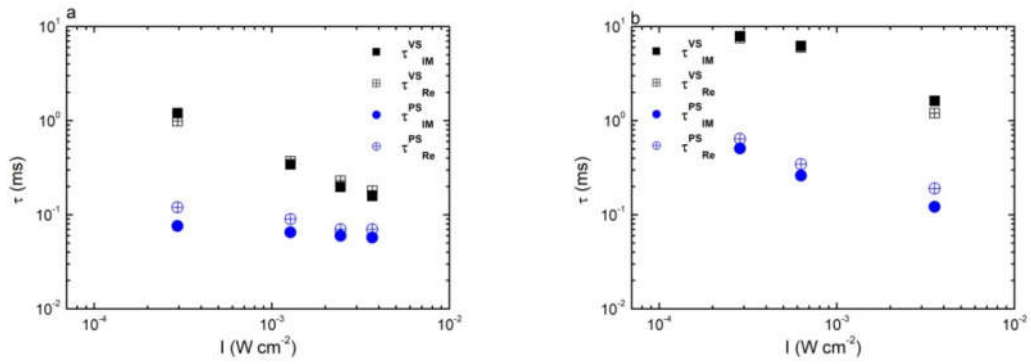


Figura 7-55 (a) tiempos característicos promedio de $IMVS$ $\tau_{IM/Re}^{VS}$ e $IMPS$ $\tau_{IM/Re}^{PS}$ obtenidos a partir de los ajustes de las partes reales e imaginarias respectivamente para la celda SC1 en (b) los mismos tiempos obtenidos para la celda SC2.

7.6.2.2.2 Ajustes a partir de la ecuación de continuidad.

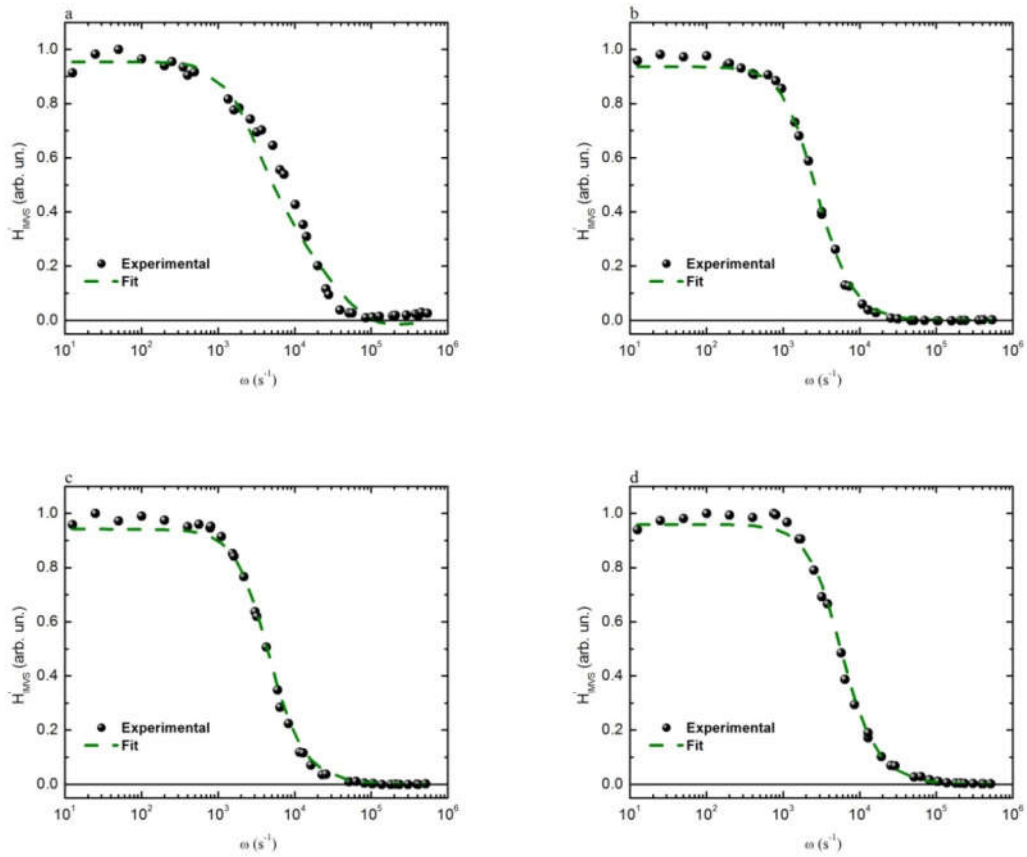


Figura 7-56 Diagramas de Bode para la parte real de la respuesta de *IMVS* correspondiente a la celda *SC1* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit* (curva verde discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.29 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 1.27 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b), $I_0 \cong 2.44 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.68 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (d).

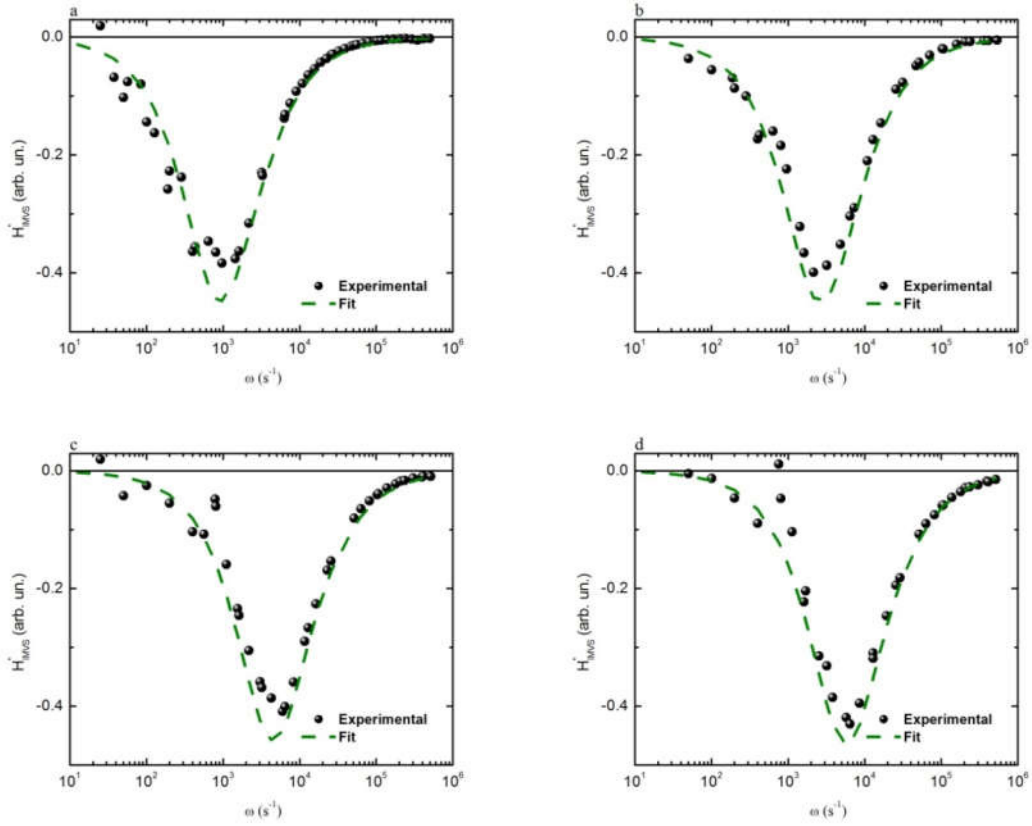


Figura 7-57 Diagramas de Bode para la parte imaginaria de la respuesta de *IMVS* correspondiente a la celda *SC1* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit* (curva verde discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.29 \text{ mW/cm}^2$ (a), $I_0 \cong 1.27 \text{ mW/cm}^2$ (b),

$I_0 \cong 2.44 \text{ mW/cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.68 \text{ mW/cm}^2$ (d).

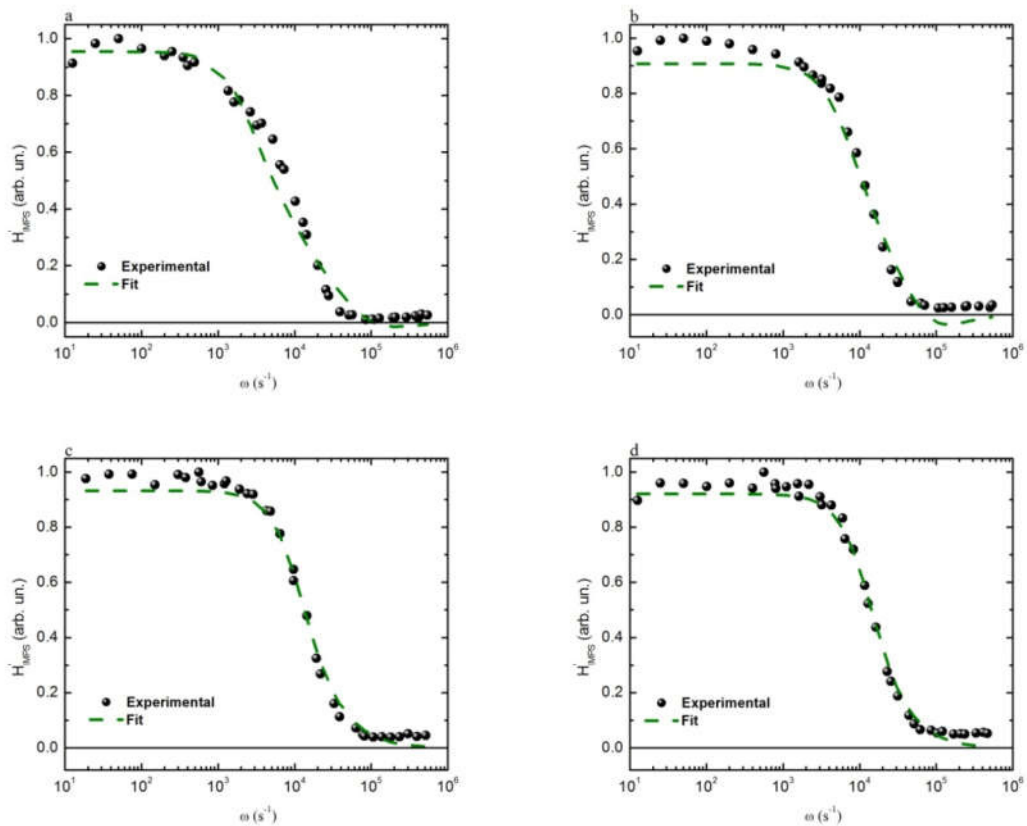


Figura 7-58 Diagramas de Bode para la parte real de la respuesta de *IMPS* correspondiente a la celda *SC1* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit* (curva verde discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.29 \text{ mW/cm}^2$ (a), $I_0 \cong 1.27 \text{ mW/cm}^2$ (b), $I_0 \cong 2.44 \text{ mW/cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.68 \text{ mW/cm}^2$ (d).

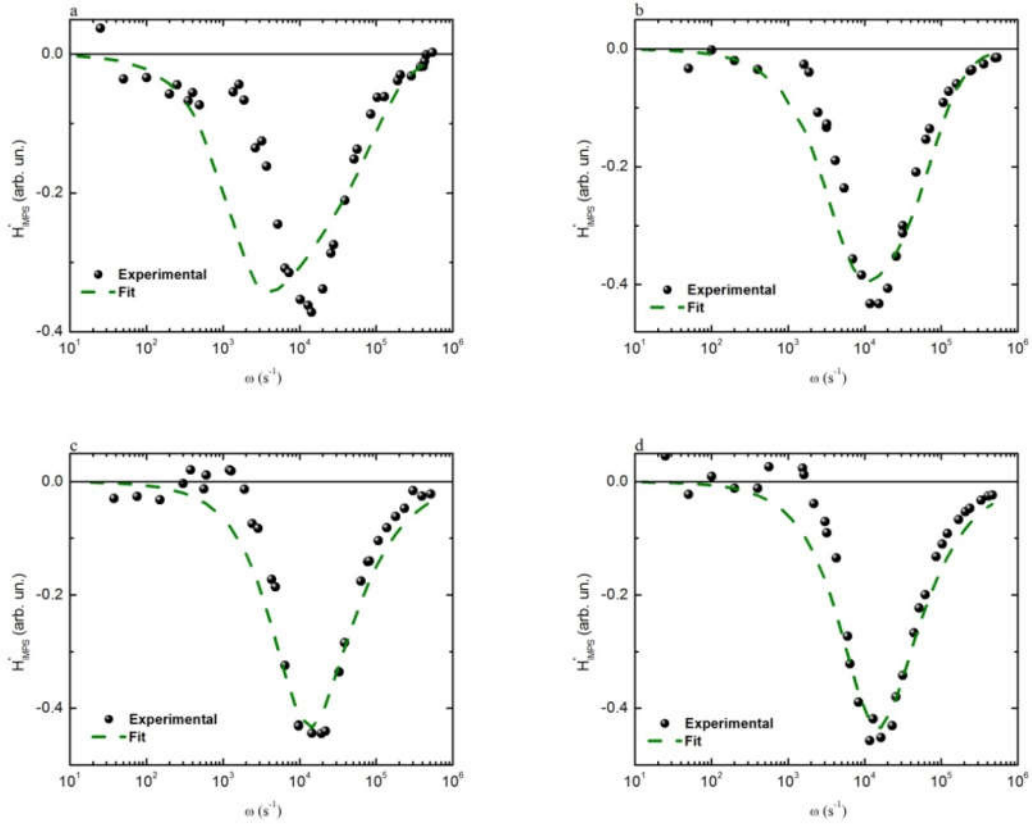


Figura 7-59 Diagramas de Bode para la parte real de la respuesta de *IMPS* correspondiente a la celda *SC1* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit* (curva verde discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.29 \text{ mW/cm}^2$ (a), $I_0 \cong 1.27 \text{ mW/cm}^2$ (b),

$I_0 \cong 2.44 \text{ mW/cm}^2$ (c) y $I_0 = 3.68 \text{ mW/cm}^2$ (d).

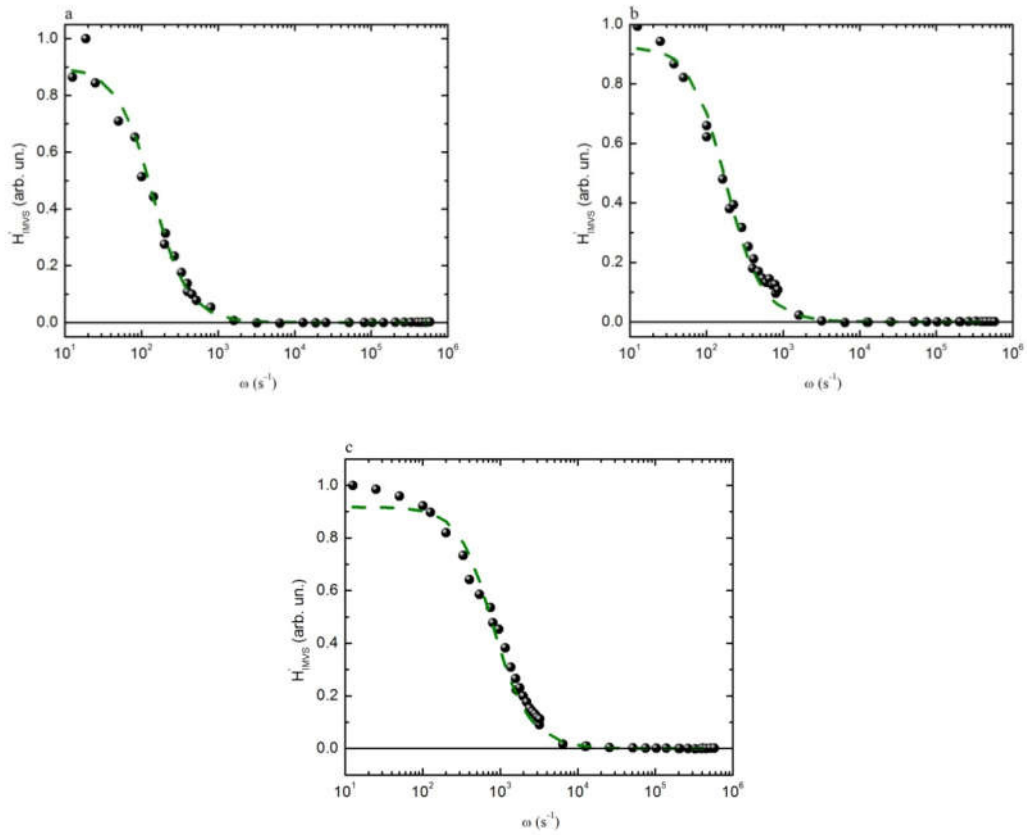


Figura 7-60 Diagramas de Bode para la parte real de la respuesta de *IMVS* correspondiente a la celda *SC2* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit* (curva verde discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.29 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 1.27 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b) y $I_0 = 3.68 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c).

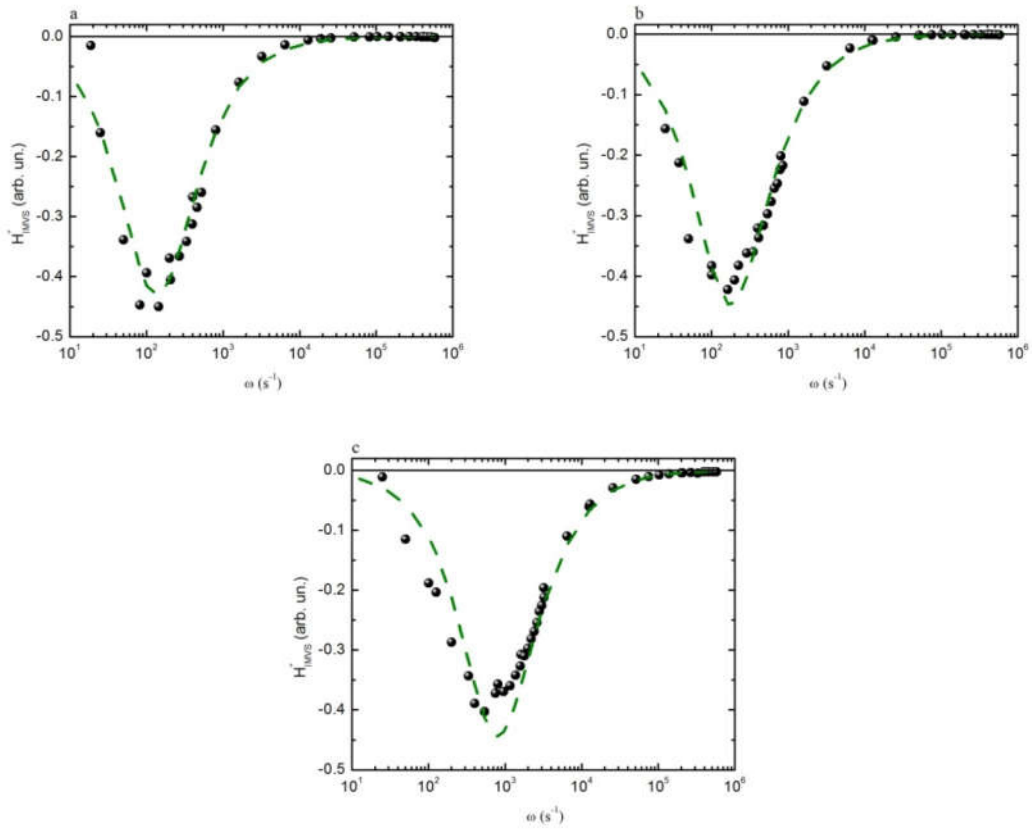


Figura 7-61 Diagramas de Bode para la parte imaginaria de la respuesta de *IMVS* correspondiente a la celda *SC2* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit* (curva verde discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.29 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 1.27 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b) y $I_0 = 3.68 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c).

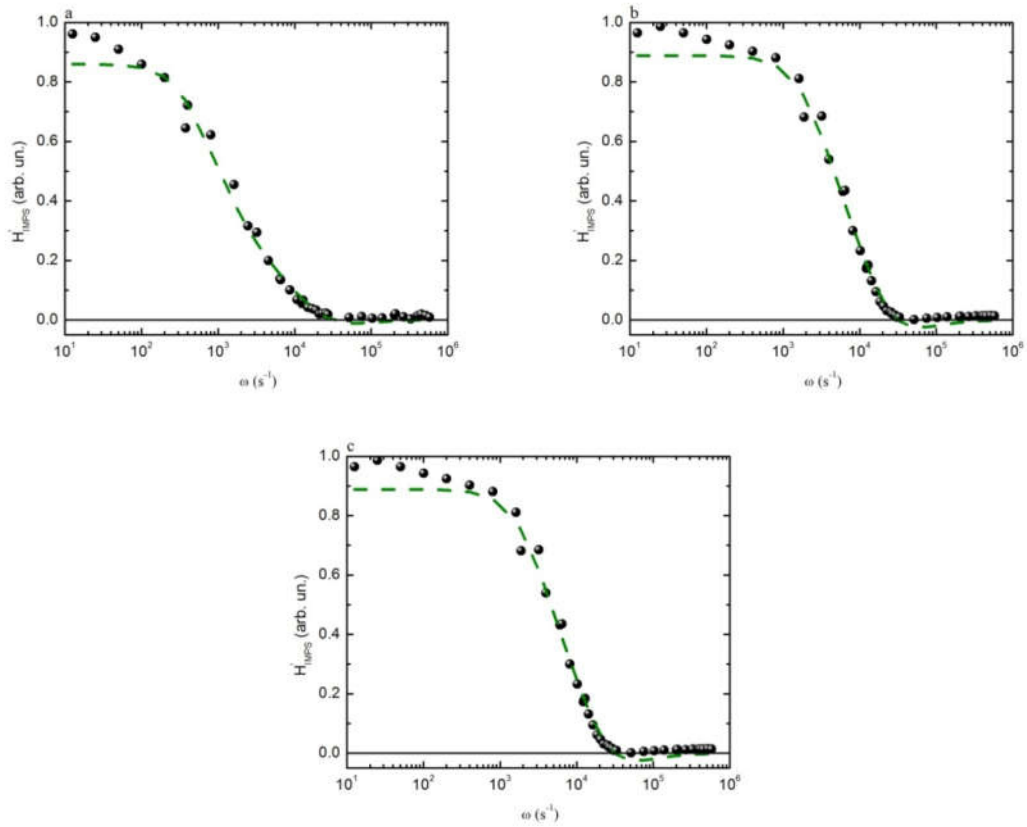


Figura 7-62 Diagramas de Bode para la parte real de la respuesta de *IMPS* correspondiente a la celda *SC2* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit* (curva verde discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.29 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 1.27 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b) y $I_0 = 3.68 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c).

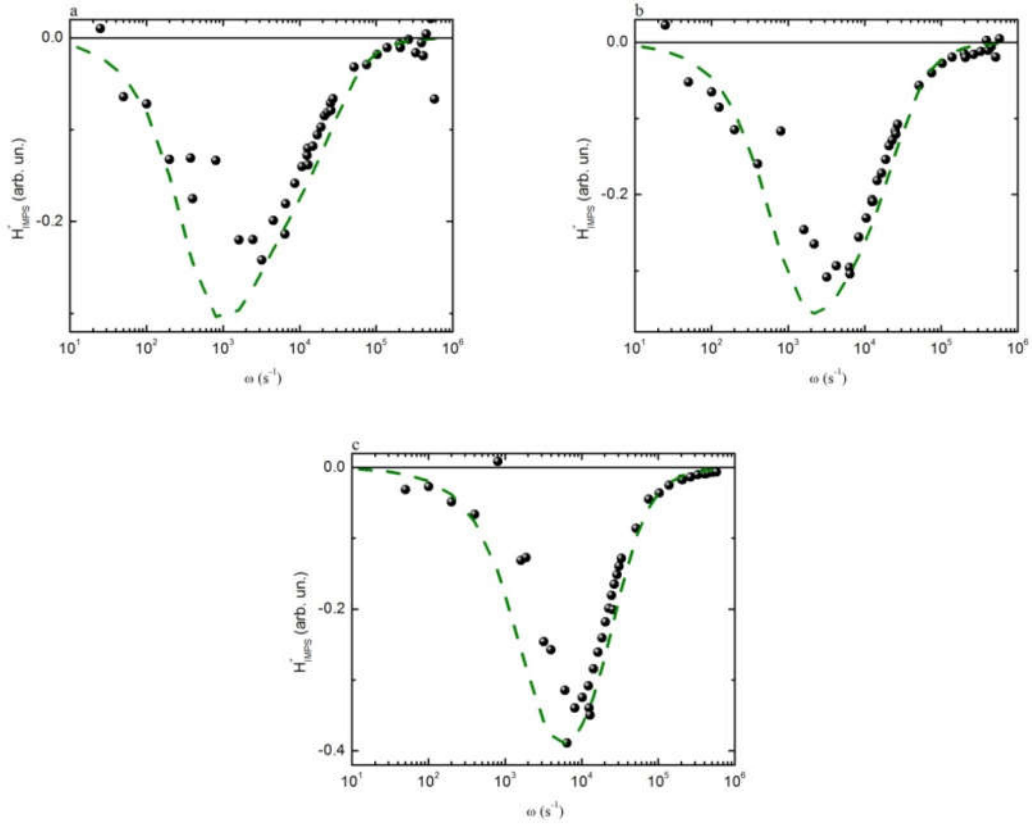


Figura 7-63 Diagramas de Bode para la parte imaginaria de la respuesta de *IMPS* correspondiente a la celda *SC2* (puntos) para distintos valores de I_0 y los distintos ajustes implementados *Fit* (curva verde discontinua). Los valores de I_0 usados fueron $I_0 \cong 0.29 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (a), $I_0 \cong 1.27 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (b) y $I_0 = 3.68 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (c).

8 Conclusiones y Perspectivas.

En este capítulo se resumen las principales conclusiones obtenidas a partir del trabajo realizado y perspectivas que de él surgen como continuación.

8.1 Conclusiones.

Se estudiaron dos aspectos importantes para la mejora del desempeño de celdas solares fotovoltaicas de tercera generación. El primero de los aspectos fue el estudio de las propiedades de dispersión de la luz en la nanoestructura. El segundo, es el que corresponde con el estudio de la dinámica de los portadores de carga en el interior de la celda.

8.1.1 Dispersión de la luz.

Se estudió la capacidad de dispersión de la luz por distintas muestras de *NHs* de *ZnO*, este es un proceso complejo donde la morfología determina las propiedades observadas. En el caso de la Reflectancia se encontró que el diámetro de los *NHs* determina el pico del espectro de Reflectancia y su ancho, mientras que el largo y la densidad contribuyen a aumentar la intensidad de luz dispersada. La orientación de los *NHs* contribuye en el mismo sentido que el diámetro y ayuda a incrementar la dispersión de la luz si los *NHs* no están muy densamente empaquetados. Para la Transmitancia, no es tan clara la dependencia con la morfología. No obstante, se pudo observar como cambios en el proceso de preparación de los *NHs* lleva a un incremento de la luz difusa en el interior de la celda que puede expandirse a todo el rango de longitudes de onda del visible.

Se destaca que se puede modificar la forma de la Transmitancia difusa en la proximidad del borde de absorción incrementando la luz dispersada y favoreciendo la absorción de luz en dicha región. Se encontró una relación entre la posición del pico de la transmitancia difusa con la absorción subbanda próxima al borde de absorción del *ZnO*. También se encontró una relación entre el diámetro de los *NHs* y el pico de la transmitancia difusa. Estas relaciones permitirían modificar la morfología de las muestras de tal forma de mejorar la absorción óptica en algunas regiones del espectro visible ajustando la posición del pico de la Transmitancia Difusa.

Estos comportamientos pudieron ser corroborados mediante la utilización de un modelo basado en la teoría de Mie para la dispersión de luz por cilindros dieléctricos. Para las reflectancias se obtienen muy buenos ajustes entre los resultados experimentales y los resultados del modelo implementado. Como subproducto del ajuste con el modelo se pudieron obtener los espectros de Transmitancia de las muestras encontrándose también un muy buen acuerdo con los resultados experimentales. Lo que indica que estos arreglos de *NHs* se comportan como un conjunto de centros

dispersores de Mie. De esta forma, las propiedades exhibidas por las muestras podrían interpretarse como las propiedades medias de estos centros dispersores.

En cuanto al estudio de las nanoestructuras de $CuSCN$, se pudo encontrar una correlación entre las condiciones de preparación de las muestras y las propiedades ópticas. Esto está dado por una relación entre el cociente molar $r = [SCN^-]/[Cu^{2+}]$ de la preparación de la muestra y la capacidad de dispersar luz. Se obtuvieron comportamientos similares a los encontrados en las muestras de NHs de ZnO . En particular también se encontró una relación entre la cantidad de absorción sub-banda y la forma del espectro de Transmitancia Difusa. Se destaca también una relación entre el diámetro de los NHs y la posición del pico de la transmitancia difusa. La influencia de la absorción sub-banda también se puede observar en el comportamiento de la energía del bandgap con el diámetro. Este estudio constituyó un muy buen aporte al estudio de la potencial aplicación de este material en las celdas fotovoltaicas.

8.1.2 Dinámica de los portadores de carga.

Los tiempos característicos obtenidos muestran una dependencia con la intensidad de iluminación que puede asociarse con la distribución de estados de defectos en cada celda. Para las celdas basadas en la juntura de $TiO_2/CuInS_2$ se encuentra una diferencia importante en los tiempos de recombinación que puede explicarse en la diferencia entre las etapas de preparación de cada celda. En particular, el proceso a alta temperatura al que se sometió una de las celdas (mientras que la otra celda no se sometió a ese proceso) puede ser el responsable de la reducción en la tasa de recombinación.

En cuanto a las celdas basadas en $ZnO/CuInS_2$ se puede observar un comportamiento similar al de las celdas anteriores para su dinámica interior. Se encontró una diferencia importante entre la dinámica del tiempo de recombinación y la dinámica del tiempo de transporte. Esta diferencia en el comportamiento de los tiempos característicos puede asociarse con las densidades de estados de defecto superficiales y los defectos interiores o bulk. De la comparación entre las celdas se observa que la capa de NHs de ZnO produce una mejora en la dinámica de los portadores de carga respecto a la celda sin dicha capa. Esta capa nanoestructurada aumenta el tiempo de recombinación y permite mantener una misma dependencia del tiempo de transporte con la intensidad de iluminación. Esta combinación de efectos lleva a que la eficiencia de colección de carga no se deteriore en el rango de intensidades de iluminación estudiadas como comúnmente ocurre en estos dispositivos.

El modelo desarrollado a partir de la ecuación de continuidad fue capaz de representar muy bien la forma de los espectros de $IMVS$ e $IMPS$ obtenidos. Además, permitió obtener las constantes efectivas de difusión y tiempo de vida de los portadores. Las constantes obtenidas verifican las tendencias esperadas entre las constantes de difusión y los tiempos de vida. Estos resultados, permiten entender que la dinámica de los portadores parece estar fuertemente vinculada a la presencia de estados de defectos que participan como trampas para los portadores de carga.

8.2 Perspectivas.

Este trabajo, por sus características da lugar a varias opciones para su continuación y expansión. Los montajes experimentales implementados, tanto el basado en esferas integradoras como el usado para las medidas de *IMVS* e *IMPS* están ahora disponibles para un sinnúmero de nuevos trabajos con otras muestras y celdas de interés. Tanto para estudiar la posible aplicación de dichas muestras en celdas solares, o como para ayudar a la comprensión del efecto de la morfología de las muestras en sus propiedades.

8.2.1 Dispersión de la luz

La primera línea interesante a continuar, es la expansión del modelo utilizado y su implementación a un conjunto mayor de muestras. También, es interesante estudiar la influencia del coeficiente de textura y del grado de orientación preferencial de las muestras, como una continuación del efecto de la morfología de las muestras en las propiedades ópticas.

La aplicación de estas técnicas de medida a muestras de *NHs* sensibilizados con otros semiconductores es uno de los caminos más interesantes para continuar trabajando. Sobre todo considerando la futura aplicación de estos materiales en celdas solares fotovoltaicas. Comprender este efecto puede permitir optimizar la capa de *NHs* para tener una gran dispersión de la luz en la región del espectro donde el sensibilizante absorbe, y de esta forma se pueda lograr una mayor eficiencia en la absorción de la luz.

8.2.2 Dinámica de los portadores de carga.

Las perspectivas más interesantes involucran la profundización de los estudios realizados, en particular:

Cambiar las condiciones de funcionamiento de la celda a la hora de medir *IMVS* e *IMPS*, en particular hacer las caracterizaciones aplicando diferentes voltajes a la celda. De esta forma se podría estudiar la influencia del campo eléctrico interno en la celda entre otras propiedades.

Teniendo en cuenta la morfología de multicapas de estas celdas, estudiar el efecto de cada una de ellas sobre la dinámica total de la celda es sumamente importante. Utilizar diferentes longitudes de onda de excitación, permitirían obtener una absorción óptica importante en las distintas capas y estudiar la dinámica de los portadores generados en dichas capas. El uso de distintas longitudes de onda también da la posibilidad de explorar en más detalle la contribución del material activo a la dinámica del transporte de la celda cuando se generan electrones de alta energía.

Contar con un número mayor de muestras estudiadas puede dar lugar a una mejora del modelo basado en la ecuación de continuidad. Un modelo más elaborado podría dar lugar a la obtención de los parámetros como constantes de difusión efectiva o tasas de recombinación, extracción o inyección de portadores.

En este trabajo se encontró que la inclusión de una capa nanoestructurada lleva a una mejora del desempeño de la celda. Por lo tanto, continuar con el estudio del efecto de la morfología de la celda es muy interesante.

La utilización de otras técnicas de caracterización como la espectroscopía de impedancia en combinación con *IMVS* e *IMPS* permitiría obtener más información sobre la dinámica de los portadores de carga.

8.3 Publicaciones.

El trabajo de tesis contribuyó a la generación de conocimiento original que permitió la elaboración de diferentes trabajos que fueron presentados en forma de artículos en revistas arbitradas y diferentes congresos. Los mismos se listan a continuación.

8.3.1 Publicaciones en revistas arbitrarias.

1. ***"The Effect of a Sputtered Al-Doped ZnO Seed Layer on the Morphological, Structural and Optical Properties of Electrochemically Grown ZnO Nanorod Arrays"***

Lucía Campo; Elena Navarrete-Astorga; C.J. Pereyra; Ana Cuevas; Rocío Romero; D. Ariosa; Rodrigo Henríquez; Eduardo Muñoz; R. E. Marotti; Francisco Martín; José R. Ramos-Barrado; E. A. Dalchiele. *Journal of the Electrochemical Society*, v.: 163, p.: 8, 2016.

2. ***"Electrochemical Synthesis Of CuSCN Nanostructures, Tuning The Morphological And Structural Characteristics: From Nanorods To Nanostructured Layers"***.

Daniel Ramírez; G. Riveros; K. Álvarez; B. González; C.J. Pereyra; E. A. Dalchiele; R. E. Marotti ; D. Ariosa; Francisco Martín; José R. Ramos-Barrado
Materials Science in Semiconductor Processing, v.: 68, p.: 226 - 237, 2017

3. ***"Highly-Efficient Superstrate Cu₂ZnSnS₄ Solar Cell Fabricated Low-Cost Methods."***

Di Iorio, Y.; C.J. Pereyra; Berruet, M.; R. E. Marotti ; Vázquez, M
Physica Status Solidi - Rapid Research Letters, v.: 11, 8, 2017.

4. ***"Efficiency Improvements in Solution-Based CuInS₂ Solar Cells Incorporating a Cl-Doped ZnO Nanopillars Array"***.

Y. Di Iorio; M. Berruet; D. Gau; E. L. Spera; C.J. Pereyra; R. E. Marotti; M. Vázquez.
Physica Status Solidi Applied Research, v.: 214 12, 2017.

8.3.2 Presentaciones en congresos y eventos.

A continuación se listan los diferentes trabajos presentados en eventos regionales e internacionales en los que se presentaron parte de los resultados obtenidos en este trabajo. En todos los casos el autor subrayado fue quien realizó la presentación.

1. ***“Optical Properties of Electrodeposited Arrays of ZnO Nanorods: Role of the Nanorods Length, Radius and Density”*** Poster

C. J. Pereyra, L. Campo, E. Navarrete-Astorga, D. Ariosa, R. Henríquez, R. E. Marotti, F. Martín, J. R. Ramos-Barrado, E. A. Dalchiele
XXXVIII National Meeting on Condensed Matter Physics; Foz do Iguazu, Paraná, Brazil; 24 al 29 de Mayo del 2015.

2. ***“Light Scattering Measurements by Diffuse Transmittance and Reflectance Spectra of Electrodeposited ZnO Nanorods Arrays.”*** Poster

C. J. Pereyra, L. Campo, E. Navarrete-Astorga, D. Ariosa, R. Henríquez, R. E. Marotti, F. Martín, J. R. Ramos-Barrado, E. A. Dalchiele.
XVII Giambiagi Winter School: Light and Light-based Technologies, Buenos Aires, 3 al 7 de Agosto del 2015.

3. ***“Celdas Solares con Nanopilares de ZnO Embebidos en CuInS₂ como Absorbente de la Radiación”*** Poster

Mariana Berruet, Yesica Di Iorio, Carlos J. Pereyra, Marcela Vázquez, Ricardo E. Marotti.
16º Congreso Internacional De Metalurgia y Materiales: Simposio Materiales Y Tecnologías Para La Industria Metalmeccánica y Aeroespacial, 22 al 25 de Noviembre de 2016.

4. ***“Efficient Superstrate Solar Cells with Electrodeposited Cu₂ZnSnS₄.”*** Poster

Y. Di Iorio, M. Berruet, J. Pereyra, R. Marotti, M. Vazquez
232nd ECS Meeting held in National Harbor, MD. 1 al 5 de Octubre de 2017.

5. ***“Photoinduced charge carriers Dynamics on solution-based CuInS₂/ZnO Solar cells.”*** Poster

C.J. Pereyra, Y. Di Iorio, M. Berruet, M. Vázquez, R.E. Marotti
Workshop on Spectroscopy and Dynamics of Photoinduced Electronic Excitations, ICTP, Trieste, Italia, 8 al 12 de Mayo de 2017.

6. ***“Crecimiento de Nanovarillas Semiconductoras de ZnO Decoradas con Puntos Cuánticos Semiconductores de Ag₂S: Estudio de sus Propiedades Morfológicas, Estructurales y Ópticas”.*** Poster y Resumen extendido.

Jauregui Hermida, Guillermo A.; Solís Cortés, Daniel; Gau De León, Daniel; Pereyra Alpuin, C. Javier, Spera Anzalone, Enzo L.; Marotti Priero, Ricardo E.; Dalchiele Lueiro, Enrique A.
XXV Jornadas de Jóvenes Investigadores, Encarnación Paraguay, 18 al 20 de Octubre de 2017.

9 Referencias.

- [1] M. Abaab, M. Kanzari, B. Rezig, M. Brunel, Structural and optical properties of sulfur-annealed CuInS₂ thin Films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 59 (1999) 299–307.
- [2] A.R.Jha, *Solar Cell Technology and Applications*, Taylor & Francis, 2010. doi:10.1201/9781420081787.
- [3] L.M. Fraas, L.D. Partain, *Solar Cells and Their Applications*, Wiley, 2010. doi:10.1002/9780470636886.
- [4] A. Goetzberger, V.U. Hoffman, *Photovoltaic solar energy generation*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005. doi:10.1007/b137803.
- [5] M.A. Green, *Third generation photovoltaics : advanced solar energy conversion*, Springer, 2006.
- [6] R.W. Miles, G. Zoppi, I. Forbes, *Inorganic photovoltaic cells*, *Mater. Today.* 10 (2007) 20–27. doi:10.1016/S1369-7021(07)70275-4.
- [7] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510–519. doi:10.1063/1.1736034.
- [8] J.D. Beach, B.E. McCandless, *Materials Challenges for CdTe and CuInSe₂ Photovoltaics*, *MRS Bull.* 32 (2007) 225–229. doi:10.1557/mrs2007.26.
- [9] S. Siebentritt, What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells?, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 1471–1476. doi:10.1016/j.solmat.2010.12.014.
- [10] D. Tang, Q. Wang, F. Liu, L. Zhao, Z. Han, K. Sun, Y. Lai, J. Li, Y. Liu, An alternative route towards low-cost Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells, *Surf. Coat. Technol.* 232 (2013) 53–59. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.04.052.
- [11] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature.* 353 (1991) 737–740. doi:10.1038/353737a0.
- [12] Y.-W. Su, S.-C. Lan, K.-H. Wei, *Organic photovoltaics*, *Mater. Today.* 15 (2012) 554–562. doi:10.1016/S1369-7021(13)70013-0.
- [13] R. Yu, Q. Lin, S.F. Leung, Z. Fan, *Nanomaterials and nanostructures for efficient light absorption and photovoltaics*, *Nano Energy.* 1 (2012) 57–72. doi:10.1016/j.nanoen.2011.10.002.
- [14] G. Conibeer, *Third-generation photovoltaics*, *Mater. Today.* 10 (2007) 42–50. doi:10.1016/S1369-7021(07)70278-X.
- [15] P. Bermel, *Photon management modeling and beyond for photovoltaics*, *Opt. Commun.* 314 (2014) 66–70. doi:10.1016/J.OPTCOM.2013.10.040.
- [16] J. Zhu, Z. Yu, S. Fan, Y. Cui, *Nanostructured photon management for high performance solar cells*, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 70 (2010) 330–340. doi:10.1016/j.mser.2010.06.018.
- [17] S.-F. Leung, Q. Zhang, F. Xiu, D. Yu, J.C. Ho, D. Li, Z. Fan, *Light Management with*

- Nanostructures for Optoelectronic Devices, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1479–1495. doi:10.1021/jz500306f.
- [18] A. Belaidi, T. Dittrich, D. Kieven, J. Tornow, K. Schwarzburg, M. Lux-Steiner, Influence of the local absorber layer thickness on the performance of ZnO nanorod solar cells, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 2 (2008) 172–174. doi:10.1002/pssr.200802092.
- [19] K. Yu, J. Chen, Enhancing Solar Cell Efficiencies through 1-D Nanostructures, (n.d.). doi:10.1007/s11671-008-9200-y.
- [20] R. Könenkamp, L. Dloczik, K. Ernst, C. Olesch, Nano-structures for solar cells with extremely thin absorbers, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 14 (2002) 219–223. doi:10.1016/S1386-9477(02)00387-9.
- [21] L. Tsakalakos, Nanostructures for photovoltaics, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 62 (2008) 175–189. doi:10.1016/j.mser.2008.06.002.
- [22] S. Yodyingyong, X. Zhou, Q. Zhang, D. Triampo, J. Xi, K. Park, B. Limketkai, G. Cao, Enhanced Photovoltaic Performance of Nanostructured Hybrid Solar Cell Using Highly Oriented TiO₂ Nanotubes, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 21851–21855. doi:10.1021/jp1077888.
- [23] J. Sawin, K. Seyboth, F. Sverrisson, RENEWABLES 2017 GLOBAL STATUS REPORT, 2017. http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2017/06/17-8399_GSR_2017_Full_Report_0621_Opt.pdf (accessed January 18, 2018).
- [24] S. Rühle, A.Y. Anderson, H.-N. Barad, B. Kupfer, Y. Bouhadana, E. Rosh-Hodesh, A. Zaban, All-Oxide Photovoltaics, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 3755–3764. doi:10.1021/jz3017039.
- [25] L. Bertoluzzi, S. Ma, On the methods of calculation of the charge collection efficiency of dye sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 4283. doi:10.1039/c3cp44248a.
- [26] G. Schlichthörl, N.G. Park, A.J. Frank, Evaluation of the Charge-Collection Efficiency of Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 782–791. doi:10.1021/jp9831177.
- [27] N. Prasad, Paras, Nanophotonics, John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [28] M. Wilson, Nanotechnology : basic science and emerging technologies, Chapman & Hall/CRC, 2002.
- [29] S.-P. Chang, S.-J. Chang, C.-Y. Lu, M.-J. Li, C.-L. Hsu, Y.-Z. Chiou, T.-J. Hsueh, I.-C. Chen, A ZnO nanowire-based humidity sensor, *Superlattices Microstruct.* 47 (2010) 772–778. doi:10.1016/j.spmi.2010.03.006.
- [30] L. Luo, Y. Zhang, S.S. Mao, L. Lin, Fabrication and characterization of ZnO nanowires based UV photodiodes, *Sensors Actuators, A Phys.* 127 (2006) 201–206. doi:10.1016/j.sna.2005.06.023.
- [31] B. Lak, L. Eude, J.-P. Pereira-Ramos, C.S. Cojocar, D. Pribat, E. Rouvière, Silicon nanowires as negative electrode for lithium-ion microbatteries, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 5528–5532. doi:10.1016/j.electacta.2008.02.114.
- [32] J.X. Wang, W.S. Cheung, C.M.L. Wu, Patterned ZnO nanowires grown on single layer polystyrene spheres and their application in dye sensitive solar cell, in: 2008 IEEE PhotonicsGlobal@Singapore, IEEE, 2008: pp. 1–4. doi:10.1109/IPGC.2008.4781317.

- [33] K. Peng, X. Wang, S.-T. Lee, Silicon nanowire array photoelectrochemical solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 163103. doi:10.1063/1.2909555.
- [34] B.M. Kayes, H.A. Atwater, N.S. Lewis, Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 114302. doi:10.1063/1.1901835.
- [35] B. Kumar, S.-W. Kim, Energy harvesting based on semiconducting piezoelectric ZnO nanostructures, *Nano Energy*. 1 (2012) 342–355. doi:10.1016/j.nanoen.2012.02.001.
- [36] G. Guerguerian, F. Elhordoy, C.J.C.J. Pereyra, R.E.R.E.R.E. Marotti, F. Martín, D. Leinen, J.R.J.R. Ramos-Barrado, E.A.E.A. Dalchiele, ZnO/Cu₂O heterostructure nanopillar arrays: Synthesis, structural and optical properties, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 45 (2012). doi:10.1088/0022-3727/45/24/245301.
- [37] G. Guerguerian, F. Elhordoy, C.J. Pereyra, R.E. Marotti, F. Martín, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, E.A. Dalchiele, ZnO nanorod/CdS nanocrystal core/shell-type heterostructures for solar cell applications, *Nanotechnology*. 22 (2011). doi:10.1088/0957-4484/22/50/505401.
- [38] C.J. Pereyra, F. Ferrer, R.E. Marotti, C. Gómez, L. Campo, L.I. Amy, F. Martín, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, E.A. Dalchiele, Optical properties of CdS and CdTe sensitized ZnO nanorods, in: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2014. doi:10.1557/opl.2014.577.
- [39] L. Campo, C.J. Pereyra, L. Amy, F. Elhordoy, R.E. Marotti, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, E.A. Dalchiele, F. Mart, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, E.A. Dalchiele, 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 (2013) Q151–Q158. doi:10.1149/2.016309jss.
- [40] R. Tena-Zaera, A. Katty, S. Bastide, C. Lévy-Clément, B. O'Regan, V. Muñoz-Sanjosé, ZnO/CdTe/CuSCN, a promising heterostructure to act as inorganic eta-solar cell, *Thin Solid Films*. 483 (2005) 372–377. doi:10.1016/j.tsf.2005.01.010.
- [41] J. Zhang, W. Que, F. Shen, Y. Liao, CuInSe₂ nanocrystals/CdS quantum dots/ZnO nanowire arrays heterojunction for photovoltaic applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 103 (2012) 30–34. doi:10.1016/j.solmat.2012.04.010.
- [42] A. Ennaoui, Chemical-bath ZnO buffer layer for CuInS₂ thin-film solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 54 (1998) 277–286. doi:10.1016/S0927-0248(98)00079-8.
- [43] J. Kaneshiro, N. Gaillard, R. Rocheleau, E. Miller, Advances in copper-chalcopyrite thin films for solar energy conversion, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 94 (2010) 12–16. doi:10.1016/j.solmat.2009.03.032.
- [44] Y. Lee, Y. Lee, D.S. Ruby, D.S. Ruby, D.W. Peters, D.W. Peters, B.B. Mckenzie, B.B. Mckenzie, J.W.P. Hsu, J.W.P. Hsu, ZnO Nanostructures as Efficient Antireflection Layers in Solar Cells, *Nano Lett.* 8 (2008) 1501–1505.
- [45] S.-H. Baek, S.-B. Kim, J.-K. Shin, J.H. Kim, Preparation of hybrid silicon wire and planar solar cells having ZnO antireflection coating by all-solution processes, (2011). doi:10.1016/j.solmat.2011.10.007.
- [46] E.A. Ponomarev, L.M. Peter, A generalized theory of intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS), *J. Electroanal. Chem.* 396 (1995) 219–226. doi:10.1016/0022-

0728(95)04115-5.

- [47] S.M. Waita, B.O. Aduda, J.M. Mwabora, C.G. Granqvist, S.E. Lindquist, G.A. Niklasson, A. Hagfeldt, G. Boschloo, Electron transport and recombination in dye sensitized solar cells fabricated from obliquely sputter deposited and thermally annealed TiO₂ films, *J. Electroanal. Chem.* 605 (2007) 151–156. doi:10.1016/j.jelechem.2007.04.001.
- [48] G. Schlichthörl, S.Y. Huang, J. Sprague, A.J. Frank, Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells: A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 8141–8155. doi:10.1021/jp9714126.
- [49] W. Liu, L. Hu, S. Dai, L. Guo, N. Jiang, D. Kou, The effect of the series resistance in dye-sensitized solar cells explored by electron transport and back reaction using electrical and optical modulation techniques, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 2338–2343. doi:10.1016/j.electacta.2009.11.065.
- [50] J. Krüger, R. Plass, M. Grätzel, P.J. Cameron, L.M. Peter, Charge Transport and Back Reaction in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells: A Study Using Intensity-Modulated Photovoltage and Photocurrent Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 7536–7539. doi:10.1021/jp0348777.
- [51] G. Optik, Basics of Light Measurement, (2015). <https://www.gigahertz-optik.de/en-us/basics-light-measurement/>.
- [52] S.T. Method, D1003. Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics 1, 6 (2000) 1–6. doi:10.1520/D1003-07E01.2.
- [53] W.-P. Chu, J.-S. Lin, T.-C. Lin, Y.-S. Tsai, C.-W. Kuo, M.-H. Chung, T.-E. Hsieh, L.-C. Liu, F.-S. Juang, N.-P. Chen, Using high haze (>90%) light-trapping film to enhance the efficiency of a-Si:H solar cells, *Opt. Commun.* 285 (2012) 3325–3328. doi:10.1016/j.optcom.2012.02.088.
- [54] L. Campo, E. Navarrete-Astorga, C.J. Pereyra, A. Cuevas, R. Romero, D. Ariosa, R. Henríquez, E. Muñoz, R.E. Marotti, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, E.A. Dalchiale, The Effect of a Sputtered Al-Doped ZnO Seed Layer on the Morphological, Structural and Optical Properties of Electrochemically Grown ZnO Nanorod Arrays, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) D392–D400. doi:10.1149/2.0611608jes.
- [55] D. Ramírez, G. Riveros, K. Álvarez, B. González, C.J. Pereyra, E.A. Dalchiale, R.E. Marotti, D. Ariosa, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, Electrochemical synthesis of CuSCN nanostructures, tuning the morphological and structural characteristics: From nanorods to nanostructured layers, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 68 (2017). doi:10.1016/j.mssp.2017.06.030.
- [56] F. Wang, Y. Chen, G. Han, Q. Zhang, Q. Ma, The interface and its role in carrier transfer/recombination dynamics for the planar perovskite solar cells prepared under fully open air conditions, *Curr. Appl. Phys.* 16 (2016) 1353–1363. doi:10.1016/j.cap.2016.08.002.
- [57] A.B.F. Martinson, J.E. McGarrah, M.O.K. Parpia, J.T. Hupp, Dynamics of charge transport and recombination in ZnO nanorod array dye-sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 4655. doi:10.1039/b610566a.
- [58] J.E. Harrar, The Potentiostat and the Voltage Clamp, *Electrochem. Soc. Interface.* 22 (2013) 1–3. https://www.electrochem.org/dl/interface/wtr/wtr13/wtr13_p042_044.pdf (accessed February 21, 2018).
- [59] C.G. Zoski, *Handbook of electrochemistry*, 2007. doi:10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9.

- [60] SRS, About Lock-In Amplifiers, 2011. www.thinkSRS.com.
- [61] Perkin Elmer Instruments, Technical Note TN 1000: What is a Lock-in Amplifier?, 2000. doi:10.1119/1.1579497.
- [62] Q.J. Jiang, J.G. Lu, J. Zhang, Y.L. Yuan, H. Cai, L. Hu, L.S. Feng, B. Lu, X.H. Pan, Z.Z. Ye, Texture-etched broad surface features of double-layered ZnO:Al transparent conductive films for high haze values, *J. Alloys Compd.* 596 (2014) 107–112. doi:10.1016/j.jallcom.2013.12.220.
- [63] J. Müller, B. Rech, J. Springer, M. Vanecek, TCO and light trapping in silicon thin film solar cells, *Sol. Energy.* 77 (2004) 917–930. doi:10.1016/j.solener.2004.03.015.
- [64] D. Dominé, F.J. Haug, C. Battaglia, C. Ballif, Modeling of light scattering from micro- and nanotextured surfaces, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 44504. doi:10.1063/1.3295902.
- [65] C.F. Bohren, D.R. Huffman, eds., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1998. doi:10.1002/9783527618156.
- [66] H.C. Hulst, *Light scattering by small particles*, Dover Publications, New York, 1981. doi:10.1046/j.1365-2087.1998.00086.x.
- [67] T. Shinagawa, K. Shibata, O. Shimomura, M. Chigane, R. Nomura, M. Izaki, Solution-processed high-haze ZnO pyramidal textures directly grown on a TCO substrate and the light-trapping effect in Cu₂O solar cells, *J. Mater. Chem. C.* 2 (2014) 2908. doi:10.1039/c3tc32413c.
- [68] A. Ishimaru, *Wave propagation and scattering in random media*, Academic Press, 1978.
- [69] L. Tsang, J.A. Kong, K.-H. Ding, *Scattering of electromagnetic waves. Theories and applications*, Wiley, 2000. <https://www.wiley.com/en-us/Scattering+of+Electromagnetic+Waves%3A+Theories+and+Applications-p-9780471387992> (accessed February 18, 2018).
- [70] H. Bao, W. Zhang, L. Chen, H. Huang, C. Yang, X. Ruan, An investigation of the optical properties of disordered silicon nanowire mats, *J. Appl. Phys.* 112 (2012). doi:10.1063/1.4768913.
- [71] R. a Street, W.S. Wong, C. Paulson, Analytical Model for Diffuse Reflectivity of Silicon Nanowire Mats, *Nano Lett.* (2009) 1–4. doi:10.1021/nl901683y.
- [72] Y. Li, M. Li, R. Li, P. Fu, T. Wang, Y. Luo, J.M. Mbengue, M. Trevor, Exact comprehensive equations for the photon management properties of silicon nanowire, *Sci. Rep.* 6 (2016) 24847. doi:10.1038/srep24847.
- [73] C.K. Carniglia, Scalar Scattering Theory for Multilayer Optical Coatings, *Opt. Eng.* 18 (1979) 104–115. doi:10.1117/12.7972335.
- [74] M. Kerker, *The scattering of light and other electromagnetic radiation*, 1969.
- [75] L. Cao, P. Fan, A.P. Vasudev, J.S. White, Z. Yu, W. Cai, J.A. Schuller, S. Fan, M.L. Brongersma, Semiconductor Nanowire Optical Antenna Solar Absorbers, *Nano Lett.* 10 (2010) 439–445. doi:10.1021/nl9036627.
- [76] E.J. Davis, G. Schweiger, *The Airborne Microparticle: Its Physics, Chemistry, Optics, and Transport Phenomena*, Springer, 2002. doi:10.1007/978-3-642-56152-8.

- [77] C.C. Lin, W.L. Liu, C.Y. Hsieh, Scalar scattering model of highly textured transparent conducting oxide, *J. Appl. Phys.* 109 (2011). doi:10.1063/1.3530684.
- [78] V. Strano, E. Smecca, V. Depauw, C. Trompoukis, A. Alberti, R. Reitano, I. Crupi, I. Gordon, S. Mirabella, Low-cost high-haze films based on ZnO nanorods for light scattering in thin c-Si solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015). doi:10.1063/1.4905389.
- [79] R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, ZnO nanowire arrays: Optical scattering and sensitization to solar light, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 233119. doi:10.1063/1.3040054.
- [80] J. Schäfer, A. Kienle, Scattering of light by multiple dielectric cylinders: comparison of radiative transfer and Maxwell theory., *Opt. Lett.* 33 (2008) 2413–2415. doi:10.1364/OL.33.002413.
- [81] J. Schäfer, S.-C. Lee, A. Kienle, Calculation of the near fields for the scattering of electromagnetic waves by multiple infinite cylinders at perpendicular incidence, n.d. https://www.ilm-ulm.de/fileadmin/files/literatur/Schaefer_QSRT_2012.pdf (accessed January 25, 2018).
- [82] R.-E. Nowak, M. Vehse, O. Sergeev, K. von Maydell, C. Agert, ZnO nanorod arrays as light trapping structures in amorphous silicon thin-film solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 125 (2014) 305–309. doi:10.1016/j.solmat.2013.12.025.
- [83] W. Riedel, Y. Tang, W. Ohm, J. Chen, M.C. Lux-Steiner, S. Gledhill, Effect of initial galvanic nucleation on morphological and optical properties of ZnO nanorod arrays, *Thin Solid Films.* 574 (2015) 177–183. doi:10.1016/j.tsf.2014.12.006.
- [84] L. Cao, P. Fan, E.S. Barnard, A.M. Brown, M.L. Brongersma, Tuning the Color of Silicon Nanostructures, *Nano Lett.* 10 (2010) 2649–2654. doi:10.1021/nl1013794.
- [85] L. Cao, J.S. White, J.-S. Park, J.A. Schuller, B.M. Clemens, M.L. Brongersma, Engineering light absorption in semiconductor nanowire devices, *Nat. Mater.* 8 (2009) 643–647. doi:10.1038/nmat2477.
- [86] X. Yu, X. Yu, J. Zhang, D. Zhang, L. Chen, Y. Long, Facile boosting light-scattering of ZnO nanorods in broadband spectrum region, *Opt. Mater. (Amst).* 66 (2017) 131–136. doi:10.1016/j.optmat.2017.02.005.
- [87] B. İközler, S.M. Peker, Effect of the seed layer thickness on the stability of ZnO nanorod arrays, *Thin Solid Films.* 558 (2014) 149–159. doi:10.1016/j.tsf.2014.03.019.
- [88] C.C. Ting, C.H. Li, C.Y. Kuo, C.C. Hsu, H.C. Wang, M.H. Yang, Compact and vertically-aligned ZnO nanorod thin films by the low-temperature solution method, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 4156–4162. doi:10.1016/j.tsf.2009.11.082.
- [89] Z. Jehl, J. Rousset, F. Donsanti, G. Renou, N. Naghavi, D. Lincot, Electrodeposition of ZnO nanorod arrays on ZnO substrate with tunable orientation and optical properties, *Nanotechnology.* 21 (2010) 395603. doi:10.1088/0957-4484/21/39/395603.
- [90] M.R. Khajavi, D.J. Blackwood, G. Cabanero, R. Tena-Zaera, New insight into growth mechanism of ZnO nanowires electrodeposited from nitrate-based solutions, *Electrochim. Acta.* 69 (2012) 181–189. doi:10.1016/j.electacta.2012.02.096.
- [91] Y. Ni, Z. Jin, Y. Fu, Electrodeposition of p-Type CuSCN Thin Films by a New Aqueous Electrolyte With Triethanolamine Chelation, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 2966–2973.

doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01832.x.

- [92] O. Stenzel, *The Physics of Thin Film Spectra: An Introduction*, Springer, 2005.
- [93] K.P. Musselman, A. Wisnet, D.C. Iza, H.C. Hesse, C. Scheu, J.L. MacManus-Driscoll, L. Schmidt-Mende, Strong Efficiency Improvements in Ultra-low-Cost Inorganic Nanowire Solar Cells, *Adv. Mater.* 22 (2010) E254–E258. doi:10.1002/adma.201001455.
- [94] R. Henríquez, P. Grez, E. Muñoz, H. Gómez, J.A. Badán, R.E. Marotti, E.A. Dalchiele, Optical properties of CdSe and CdO thin films electrochemically prepared, *Thin Solid Films*. 518 (2009) 1774–1778. doi:10.1016/j.tsf.2009.09.030.
- [95] C.J. Pereyra, R.E. Marotti, G. Guerguerian, F. Elhordoy, L. Campo, L.I. Amy, D.L. Gau, F. Martín, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, E.A. Dalchiele, Optical Properties of Sensitized Zinc Oxide Nanorods Electrochemically Prepared, *Energy Environ. Focus*. 2 (2013) 257–269. doi:10.1166/eef.2013.1061.
- [96] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 41301. doi:10.1063/1.1992666.
- [97] K. Gautam, I. Singh, P.K. Bhatnagar, K.R. Peta, The effect of growth temperature of seed layer on the structural and optical properties of ZnO nanorods, *Superlattices Microstruct.* 93 (2016) 101–108. doi:10.1016/j.spmi.2016.03.001.
- [98] G. Cappuccio, M. Letizia Terranova, V School on X-ray Diffraction from Polycrystalline Materials Frascati (Rome) -ITALY, (n.d.). http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/28/044/28044496.pdf (accessed February 13, 2018).
- [99] S. Guillemin, E. Appert, H. Roussel, B. Doisneau, R. Parize, T. Boudou, G. Bremond, V. Consonni, Controlling the Structural Properties of Single Step, Dip Coated ZnO Seed Layers for Growing Perfectly Aligned Nanowire Arrays, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 21694–21703. doi:10.1021/acs.jpcc.5b06180.
- [100] V. Consonni, G. Rey, H. Roussel, B. Doisneau, E. Blanquet, D. Bellet, Preferential orientation of fluorine-doped SnO₂ thin films: The effects of growth temperature, *Acta Mater.* 61 (2013) 22–31. doi:10.1016/J.ACTAMAT.2012.09.006.
- [101] H.R. Moutinho, F.S. Hasoon, F. Abulfotuh, L.L. Kazmerski, Investigation of polycrystalline CdTe thin films deposited by physical vapor deposition, close-spaced sublimation, and sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 13 (1995) 2877–2883. doi:10.1116/1.579607.
- [102] F.D. Nayeri, E.A. Soleimani, F. Salehi, Synthesis and characterization of ZnO nanowires grown on different seed layers: The application for dye-sensitized solar cells, *Renew. Energy*. 60 (2013) 246–255. doi:10.1016/j.renene.2013.05.006.
- [103] M. Skompska, K. Zar, Ebska, Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates—a Review, *Electrochim. Acta*. 127 (2014) 467–488. doi:10.1016/j.electacta.2014.02.049.
- [104] M. Guo, C. Yang, M. Zhang, Y. Zhang, T. Ma, X. Wang, X. Wang, Effects of preparing conditions on the electrodeposition of well-aligned ZnO nanorod arrays, *Electrochim. Acta*. 53 (2008) 4633–4641. doi:10.1016/j.electacta.2008.01.061.

- [105] B. Bin Li, U. Philipose, C.F. de Souza, H.E. Ruda, Role of Electro-Deposition Parameters on Preparing Tailored Dimension Vertically-Aligned ZnO Nanowires, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) D282. doi:10.1149/1.3567524.
- [106] C.J. Pereyra, F. Ferrer, C. Gómez, L. Campo, R.E. Marotti, F. Martin, D. Leinen, J. Ramos-Barrado, E.A. Dalchiele, Optical absorption enhancement in sensitized ZnO nanorods for solar cells | Aumento de la Absorción Óptica en Nanovarillas de ZnO Sensibilizadas para Celdas Solares, *Rev. Mater.* 20 (2015). doi:10.1590/S1517-707620150003.0079.
- [107] J.E. Jaffe, T.C. Kaspar, T.C. Droubay, T. Varga, M.E. Bowden, G.J. Exarhos, Electronic and Defect Structures of CuSCN, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 9111–9117. doi:10.1021/jp101586q.
- [108] P. Pattanasattayavong, Pichaya, Solution-processable hole-transporting inorganic semiconductors for electronic applications, Imperial College London, 2015. <https://spiral.imperial.ac.uk:8443/handle/10044/1/24775> (accessed October 16, 2017).
- [109] W. Wu, Z. Jin, Z. Hua, Y. Fu, J. Qiu, Growth mechanisms of CuSCN films electrodeposited on ITO in EDTA-chelated copper(II) and KSCN aqueous solution, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 2343–2349. doi:10.1016/j.electacta.2004.10.048.
- [110] B.R. Sankapal, E. Goncalves, A. Ennaoui, M.C. Lux-Steiner, Wide band gap p-type windows by CBD and SILAR methods, in: *Thin Solid Films*, Elsevier, 2004: pp. 128–132. doi:10.1016/j.tsf.2003.11.002.
- [111] H.J. Snaith, L. Schmidt-Mende, Advances in Liquid-Electrolyte and Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3187–3200. doi:10.1002/adma.200602903.
- [112] R.E. Marotti, D.N. Guerra, C. Bello, G. Machado, E.A. Dalchiele, Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 82 (2004) 85–103. doi:10.1016/j.solmat.2004.01.008.
- [113] A. Tello, H. Gómez, E. Muñoz, G. Riveros, C.J. Pereyra, E.A. Dalchiele, R.E. Marotti, Electrodeposition of nanostructured ZnO thin films from dimethylsulfoxide solution: Effect of temperatures on the morphological and optical properties, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012). doi:10.1149/2.017301jes.
- [114] L. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2555–2560. doi:10.1021/j100403a003.
- [115] M.A. Green, *Solar cells: operating principles, technology, and system applications*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1982. <https://www.osti.gov/scitech/biblio/6051511> (accessed September 19, 2017).
- [116] T. Soga, *Nanostructured materials for solar energy conversion*, Elsevier, 2006. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- [117] M.A. Green, *Solar cells : operating principles, technology, and system applications*, Prentice-Hall, 1982.
- [118] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors : physics and materials properties*, Springer, 2010.
- [119] B. Sapoval, C. Hermann, *Physics of Semiconductors and Dielectrics*, Springer-Verlag, 1995.

- [120] C. Hamaguchi, *Basic Semiconductor Physics*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. doi:10.1007/978-3-642-03303-2.
- [121] J.P. McKelvey, *Solid State and Semiconductor Physics*, 1966.
- [122] K.F. Brennan, *The Physics of Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 1999. doi:10.1017/CBO9781139164214.
- [123] Pereyra, Javier, *Propiedades ópticas de materiales nanoestructurados :transmitancia y fotoluminiscencia*, UR. FC, 2014. <https://www.colibri.udelar.edu.uy/handle/123456789/4040> (accessed September 25, 2017).
- [124] J.-P. Colinge, C.A. Colinge, *Physics of Semiconductor Devices*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2002. doi:10.1007/b117561.
- [125] J.P. McKelvey, *Solid state and semiconductor physics*, Krieger Pub. Co, 1982.
- [126] K.C. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids.*, Elsevier, 2004.
- [127] S.O. (Safa O.. Kasap, *Principles of electronic materials and devices*, McGraw-Hill, 2006.
- [128] M. De Laurentis, A. Irace, *Optical Measurement Techniques of Recombination Lifetime Based on the Free Carriers Absorption Effect*, *J. Solid State Phys.* 2014 (2014) 1–19. doi:10.1155/2014/291469.
- [129] P.T. Landsberg, *Recombination in Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1992. doi:10.1017/CBO9780511470769.
- [130] V.K. Khanna, *Carrier lifetimes and recombination–generation mechanisms in semiconductor device physics*, *Eur. J. Phys.* 25 (2004) 221–237. doi:10.1088/0143-0807/25/2/009.
- [131] J. Nelson, *Continuous-time random-walk model of electron transport in nanocrystalline TiO₂ electrodes*, *Phys. Rev. B.* 59 (1999) 15374–15380. doi:10.1103/PhysRevB.59.15374.
- [132] C. Grasso, M. Nanu, A. Goossens, M. Burgelman, *Electron transport in CuInS₂-based nanostructured solar cells*, in: *Thin Solid Films*, 2005: pp. 87–91. doi:10.1016/j.tsf.2004.11.019.
- [133] C. Grasso, M. Burgelman, *Theoretical study on the effect of an intermediate layer in CIS-based ETA-solar cells*, *Thin Solid Films.* 451 (2004) 156–159. doi:10.1016/j.tsf.2003.11.008.
- [134] L. Dloczik, O. Ilperuma, I. Lauermaun, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, G. Redmond, N.J. Shaw, I. Uhlendorf, *Dynamic Response of Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: Characterization by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy*, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 10281–10289. doi:10.1021/jp972466i.
- [135] E. Galoppini, J. Rochford, H. Chen, G. Saraf, Y. Lu, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *Fast electron transport in metal organic vapor deposition grown dye-sensitized ZnO nanorod solar cells.*, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 16159–16161. doi:10.1021/jp062865q.
- [136] B. van der Zanden, A. Goossens, *The Nature of Electron Migration in Dye-Sensitized Nanostructured TiO₂*, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 7171–7178. doi:10.1021/jp001016e.
- [137] K. Zhu, N.R. Neale, A. Miedaner, A.J. Frank, *Enhanced Charge-Collection Efficiencies and Light Scattering in Dye-Sensitized Solar Cells Using Oriented TiO₂ Nanotubes Arrays*, *Nano Lett.* 7

- (2007) 69–74. doi:10.1021/nl062000o.
- [138] a Dissertation, Electron Transport and Recombination in Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells Emil Enache-Pommer © Emil Enache-Pommer , February 2010, (2010).
- [139] L. Peter, Intensity dependence of the electron diffusion length in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ photovoltaic cells, *Electrochem. Commun.* 1 (1999) 576–580. doi:10.1016/S1388-2481(99)00120-4.
- [140] B.A. Orłowski, A. Pieniazek, K. Goscinski, K. Kopalko, Quasi Fermi Levels in Semiconductor Photovoltaic Heterojunction, 129 (2016) 100–102. doi:10.12693/APhysPolA.129.A-100.
- [141] A. Kitai, Principles of Solar Cells , LEDs and Diodes e role of the PN junction, n.d.
- [142] G. Franco, Detection of inhomogeneous dye distribution in dye sensitised nanocrystalline solar cells by intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS), *Electrochem. Commun.* 1 (1999) 61–64. doi:10.1016/S1388-2481(99)00005-3.
- [143] C. Chen, R. Peng, H. Wu, M. Wang, Electric Field Effects on Charge Transport in Polymer/TiO₂ Photovoltaic Cells Investigated by Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 12608–12614. doi:10.1021/jp9032645.
- [144] E. Guillén, F.J. Ramos, J.A. Anta, S. Ahmad, Elucidating transport-recombination mechanisms in perovskite solar cells by small-perturbation techniques, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 22913–22922. doi:10.1021/jp5069076.
- [145] J. Van de Lagemaat, A.J. Frank, Nonthermalized electron transport in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ films: Transient photocurrent and random-walk modeling studies, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 11194–11205. doi:10.1021/jp0118468.
- [146] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 2007. doi:10.1049/ep.1970.0039.
- [147] F. Stephen, J., *Solar cell device physics*, Elsevier, 1982. doi:10.1016/0025-5408(82)90173-8.
- [148] J.I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Dover, 1975.
- [149] B.J. Baliga, *Fundamentals of Power Semiconductor Devices*, Springer US, Boston, MA, 2008. doi:10.1007/978-0-387-47314-7.
- [150] S.O. Kasap, *Elements of Photoconductivity*, in: *Optoelectron. Photonics Princ. Pract.*, Pearson, 2001.
- [151] Y. Di Iorio, M. Vázquez, Inexpensive methodology to prepare TiO₂/CuInS₂ hetero-junctions for photovoltaic applications, *Mater. Res. Express.* 4 (2017). doi:10.1088/2053-1591/aa6a85.
- [152] M. Berruet, Y. Di Iorio, C.J. Pereyra, R.E. Marotti, M. Vázquez, Highly-efficient superstrate Cu₂ZnSnS₄ solar cell fabricated low-cost methods, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 11 (2017) 1700144. doi:10.1002/pssr.201700144.
- [153] Y. Di Iorio, M. Berruet, D.L. Gau, E.L. Spera, C.J. Pereyra, R.E. Marotti, M. Vázquez, Efficiency Improvements in Solution-Based CuInS₂ Solar Cells Incorporating a Cl-Doped ZnO Nanopillars Array, *Phys. Status Solidi.* (2017) 1700191. doi:10.1002/pssa.201700191.
- [154] M. Berruet, D.L. Gau, E.A. Dalchiele, M. Vázquez, R.E. Marotti, Optical, electrical and structural characterization of chloride-doped ZnO nanopillars obtained by electrodeposition, *J. Phys. D.*

Appl. Phys. 49 (2016) 215103. doi:10.1088/0022-3727/49/21/215103.

- [155] R. O'Hayre, M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens, A parametric study of TiO₂/CuInS₂ nanocomposite solar cells: how cell thickness, buffer layer thickness, and TiO₂ particle size affect performance, *Nanotechnology*. 18 (2007) 55702. doi:10.1088/0957-4484/18/5/055702.
- [156] L.M. Peter, K.G.U. Wijayantha, Electron transport and back reaction in dye sensitised nanocrystalline photovoltaic cells, *Electrochim. Acta*. 45 (2000) 4543–4551. doi:10.1016/S0013-4686(00)00605-8.
- [157] A.C. Fisher, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, A.B. Walker, K.G.U. Wijayantha, Intensity Dependence of the Back Reaction and Transport of Electrons in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*. 104 (2000) 949–958. doi:10.1021/jp993220b.
- [158] T. Oekermann, D. Zhang, T. Yoshida, H. Minoura, Electron Transport and Back Reaction in Nanocrystalline TiO₂ Films Prepared by Hydrothermal Crystallization, *J. Phys. Chem. B*. 108 (2004) 2227–2235. doi:10.1021/jp034918z.
- [159] W. Hu, T. Liu, Y. Guo, S. Luo, H. Shen, H. He, N. Wang, H. Lin, Highly Efficient Solid-State Solar Cells Based on Composite CdS-ZnS Quantum Dots, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) H747–H752. doi:10.1149/2.0041510jes.
- [160] E. Guillén, L.M. Peter, J.A. Anta, Electron Transport and Recombination in ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 22622–22632. doi:10.1021/jp206698t.
- [161] D. Vaccarello, J. Hedges, A. Tapley, D.A. Love, Z. Ding, Dynamic aspects of CuInS₂ light absorbing nanocrystal thin films, *J. Electroanal. Chem.* 738 (2015) 35–39. doi:10.1016/j.jelechem.2014.10.034.