



UNIVERSIDAD
DE LA REPUBLICA
URUGUAY



AGENCIA NACIONAL
DE INVESTIGACIÓN
E INNOVACIÓN

Respuesta de Interfaces Semiconductoras Nanoestructuradas

Lic. Enzo Luigi Spera Anzalone

Programa de Posgrado en Física
Facultad de Ciencias
Universidad de la República

Montevideo – Uruguay
Octubre de 2019



UNIVERSIDAD
DE LA REPUBLICA
URUGUAY



AGENCIA NACIONAL
DE INVESTIGACIÓN
E INNOVACIÓN

Respuesta de Interfaces Semiconductoras Nanoestructuradas

Lic. Enzo Luigi Spera Anzalone

Tesis de Maestría presentada al Programa de Posgrado en Física, Facultad de Ciencias de la Universidad de la República, como parte de los requisitos necesarios para la obtención del título de Magíster en Física.

Director:

Prof. Dr. Ing. Ricardo Enrique Marotti Prierio

Montevideo – Uruguay

Octubre de 2019

Spera Anzalone, Lic. Enzo Luigi

Respuesta de Interfaces Semiconductoras
Nanoestructuradas / Lic. Enzo Luigi Spera Anzalone. -
Montevideo: Universidad de la República, Facultad de
Ciencias, 2019.

XXI, 238 p. 29, 7cm.

Director:

Ricardo Enrique Marotti Priero

Tesis de Maestría – Universidad de la República,
Programa en Física, 2019.

Referencias bibliográficas: p. 189 – 197.

1. Semiconductores,
2. Nanomateriales,
3. Optoelectrónica. I. Marotti Priero, Ricardo Enrique,
. II. Universidad de la República, Programa de Posgrado
en Física. III. Título.

INTEGRANTES DEL TRIBUNAL DE DEFENSA DE TESIS

Prof. Dr. Fernanda Cerdá

Prof. Dr. Daniel Ariosa

Prof. Dr. Nicolás Benech

Prof. Dr. Ivana Aguiar

Prof. Dr. Ing. Ricardo Marotti

Montevideo – Uruguay

Octubre de 2019

A la memoria de Mary

Agradecimientos

Quisiera agradecer a todos los que me acompañaron en esta travesía, a mis padres por la oportunidad de seguir mi vocación, a Katherine por acompañarme ya por seis años y en mil cosas, siempre con una sonrisa haciendo que todo parezca mejor y que vale la pena.

A mis amigos, los del jardín y aquellos con los que trabajo en la sala 20 compartiendo la mayor parte del día y las actividades más divertidas del trabajo.

A mi Tutor Ricardo por todo el tiempo brindado, la orientación en mi formación y la oportunidad de formar parte de este grupo de investigación. Al grupo, los colaboradores y los colegas a los cuales, agradezco el compañerismo, el apoyo y la experiencia adquirida en este viaje, especialmente a Javier por el tiempo dedicado.

Finalmente a todos en el instituto de física con quienes se disfruta enseñar y almorzar, siempre con una discusión interesante e inesperada. Y a todos los que ahora me olvido de nombrar con mis disculpas, por hacer que esto fuera posible.

RESUMEN

En esta tesis se estudiaron las respuestas ópticas y optoelectrónicas de diferentes muestras semiconductoras nanoestructuradas. En primer lugar se estudiaron las propiedades de absorción de luz visible de muestras de hematita ($\alpha - Fe_2O_3$) sintetizadas por Deposición Química de Vapor. Este material está siendo fuertemente estudiado como catalizador en celdas fotoelectroquímicas para producción de hidrógeno a partir de agua. Sin embargo no hay acuerdo en la bibliografía sobre la naturaleza de su borde de absorción. Se determinó la energía del bandgap óptico (E_g) de cada muestra y se observó un comportamiento del borde de absorción de tipo directo para todas las muestras. Pudo observarse un corrimiento de E_g hacia el infrarrojo con el aumento del espesor de las muestras.

En segundo lugar se montaron celdas fotoelectrolíticas de nanohilos de ZnO sensibilizados con nanopartículas de $CdTe$. Para el armado de estas celdas se probaron diferentes soluciones electrolíticas de I^-/I_3^- con aditivos orgánicos para aumentar la movilidad iónica. Se realizaron medidas de “Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy” (IMPS) e “Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy” (IMVS) para determinar los tiempos de respuesta de las celdas. Para esto se puso en funcionamiento un montaje experimental con un láser ultravioleta (375 nm) y un láser azul (450 nm) modulables para excitar portadores en el ZnO y el $CdTe$ respectivamente.

Finalmente se estudiaron celdas solares fotovoltaicas de estado sólido compuestas de capas de $TiO_2/In_2S_3/CuInS_2$. Se las estudió por transmitancia total, observándose los bordes de absorción del $CuInS_2$, de tipo directo, y del In_2S_3 de tipo indirecto. Se pudo concluir que la mayor parte de la generación de portadores de carga se da en la capa In_2S_3 . Al realizar voltamperometrías se observó valores menores al 1% para la eficiencia. Esto se explica por la alta densidad de defectos observada en las propiedades ópticas que absorben luz sin generar portadores útiles. La dinámica de estas celdas fue estudiada por IMPS e IMVS. Se usaron dos láseres modulables, el anterior de 450 nm y un láser rojo de 635 nm. Se midieron tiempos característicos mucho menores que para las celdas fotoelectrolíticas. Los diferentes láseres dieron lugar a diferentes dinámicas, explicándose por un aumento de la densidad de portadores libres al usar el láser de 450 nm que, a diferencia del de 635 nm, excita portadores en la capa de In_2S_3 .

Palabras claves:

Semiconductores, Nanomateriales, Optoelectrónica.

ABSTRACT

In this thesis, the optical and optoelectronic responses of different nanostructured semiconductor samples were studied. First, the visible light absorption properties of hematite samples ($\alpha - Fe_2O_3$) synthesized by Chemical Vapor Deposition were studied. This material is being strongly studied as a catalyst in photoelectrochemical cells for the production of hydrogen from water splitting. However, there is no agreement in the literature about the nature of its absorption edge. The optic bandgap (E_g) of each sample was determined and a direct like absorption edge was observed in all samples. A shift of the bandgap energy (E_g) to the infrared was correlated with the increase of the samples thickness.

Second, photoelectrolytic cells of ZnO nanowires sensitized with $CdTe$ nanoparticles were mounted. For the assembly of these cells, different electrolyte solutions of I^-/I_3^- with organic additives to increase ionic mobility were tested. Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (IMPS) and Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy (IMVS) measurements were performed to determine the time response of the cells. For this purpose, an experimental setup was done with a modulated ultraviolet laser (375 nm) and a blue laser (450 nm) to excite carriers in the ZnO and the $CdTe$ respectively.

Finally, solid-state photovoltaic solar cells composed of layers of $TiO_2/In_2S_3/CuInS_2$ were studied. They were studied by total transmittance, observing the direct absorption edge of the $CuInS_2$ and the indirect absorption edge of the In_2S_3 . It could be concluded that most part of the generation of carriers is in the In_2S_3 layer. When performing voltmetries, values lower than 1% were observed for the efficiency. This is explained by the high density of defects observed in the optical properties that absorb light without generating useful carriers. The dynamics of these cells were studied by IMPS and IMVS. Two modulated lasers were used for this, the previous one of 450 nm and a red laser of 635 nm. Characteristic times much shorter than for photoelectrolytic cells were measured. The different lasers gave rise to different dynamics, explained by an increase in the density of free carriers when using the laser of 450 nm which, unlike that of 635 nm, excites carriers in the layer In_2S_3 .

Keywords:

Semiconductors, Nanomaterials, Optoelectronics.

Tabla de contenidos

1	Introducción	1
1.1	Materiales Condensados	1
1.2	Celdas Fotovoltaicas	2
1.3	Nanoestructuras	3
1.4	Motivación	4
1.5	Estructura de la Tesis	5
2	Marco Teórico	7
2.1	Semiconductores	7
2.2	Defectos	10
2.2.1	Impurezas Rasantes o Hidrogenoides	11
2.2.2	Centros Profundos	15
2.3	Transporte de cargas	19
2.3.1	Conductividad Eléctrica	20
2.3.2	Difusión	21
2.4	Propiedades Ópticas	23
2.4.1	Absorción entre Bandas	25
2.4.2	Absorciones Directas	26
2.4.3	Absorciones Indirectas	27
2.4.4	Gráficas de τ_{auc}	28
2.4.5	Excitones	28
2.4.6	Absorción por e^- Libres	29
2.4.7	Recombinación entre Bandas	32
2.4.8	Recombinación Shockley-Read-Hall (SRH)	35
2.4.9	Recombinación vía Estados Superficiales	40
2.4.10	Tiempos medios de vida	41
2.5	Estados Superficiales	42

2.5.1	Ocupación y Transporte por los Estados Superficiales . . .	45
2.6	Junturas Semiconductoras	46
2.6.1	Análisis Cuantitativo de la Juntura	49
2.6.2	Celdas Fotovoltaicas	52
2.7	Confinamiento Cuántico	57
2.8	Celdas electrolíticas	62
2.8.1	Descripción	62
2.8.2	Funcionamiento	63
2.9	Modelo IMPS/IMVS	65
2.9.1	Modelo Semilineal	66
2.9.2	Efectos Capacitivos	70
2.9.3	Modelo Modificado	72
2.9.4	Modelo con Dos Tiempos Característicos	73
3	Metodología	83
3.1	Síntesis de Muestras	83
3.1.1	Síntesis de muestras de Hematita	83
3.1.2	Síntesis de las muestras de Nanohilos de ZnO	84
3.1.3	Sensibilización de Muestras de Nanohilos de ZnO	84
3.1.4	Síntesis celdas $TiO_2/In_2S_3/CuInS_2$	84
3.2	Medidas de Transmitancia Total	85
3.3	Análisis de medidas de Transmitancia	86
3.4	Caracterización I vs V de Celdas Solares	91
3.5	Medidas de IMPS e IMVS	93
3.5.1	Montaje experimental	93
3.5.2	Funcionamiento Lock-in	95
3.5.3	Celdas electrolíticas	96
3.6	Análisis de las medidas IMVS/IMPS.	98
4	Propiedades Ópticas de Hematita.	99
4.1	Resultados y discusión	99
4.2	Conclusiones	106
5	Medidas de Celdas Foelectrolíticas	109
5.1	Medidas IMVS	110
5.1.1	Medidas IMVS con el láser de 375 nm	111
5.1.2	Medidas IMVS con el láser de 450 nm	116

5.2	Medidas IMPS	117
5.2.1	Medidas IMPS con el láser de 375 nm	117
5.2.2	Medidas IMPS con el láser de 450 nm	123
5.3	Conclusiones y Discusión	124
6	Caracterización de Celdas de $TiO_2/In_2S_3/CuInS_2$	127
6.1	Propiedades Ópticas	128
6.1.1	Cálculo de Absortancia efectiva	137
6.2	Caracterizaciones Corriente-voltaje	138
6.3	Medidas IMVS	140
6.3.1	IMVS con láser de 635 nm	140
6.3.2	IMVS con láser de 450 nm	147
6.4	Medidas IMPS	155
6.4.1	IMPS con láser de 635 nm	156
6.4.2	IMPS con láser de 450 nm	165
6.4.3	Medidas de IMPS aplicando un potencial.	172
6.5	Conclusiones y Discusión	176
7	Conclusiones, Discusión y Perspectivas	181
7.1	Hematita	181
7.1.1	Perspectivas	182
7.2	Celdas Fotoelectrolíticas de $ZnO/CdTe$	182
7.2.1	Perspectivas	183
7.3	Celdas Sólidas de $TiO_2/In_2S_3/CuInS_2$	184
7.3.1	Perspectivas	186
	Referencias bibliográficas	189
	Apéndices	199
	Apéndice A Otros Resultados de la Caracterización	201
A.1	Absorbancias de la Hematita	201
A.2	Ajustes 1 y 2 para las Medidas de IMPS en las Celdas electrolíticas con el Láser UV.	202
A.3	Ajustes 1 y 2 para las Medidas de IMPS en las Celdas electrolíticas con el Láser de 450 nm.	205
A.4	Ajustes 1 y 2 para las Medidas de IMVS en las Celdas electrolíticas con el Láser UV.	206

A.5	Ajustes 1 y 2 para las Medidas de IMVS en las Celdas T3, T5 y T10 con el Láser de 635 <i>nm</i>	209
A.6	Ajustes 1 y 2 para las Medidas de IMVS en las Celdas T3, T5 y T10 con el Láser de 450 <i>nm</i>	212
A.7	Ajustes de las Medidas de IMPS en las Celdas T3, T5 y T10 con el Láser de 635 <i>nm</i>	215
A.8	Ajustes de las Medidas de IMPS en las Celdas T3, T5 y T10 con el Láser de 635 <i>nm</i> para determinar la constante de tiempo capacitiva.	218
A.9	Ajustes 1 y 2 para las Medidas de IMPS en las Celdas T3, T5 y T10 con el Láser de 450 <i>nm</i>	221
Anexos		225
Anexo A	Desarrollos Matemáticos.	227
A.1	Aproximación de Masa Efectiva	227
A.2	Absorción entre Bandas	231
A.2.1	Densidad Conjunta de Estados	235
A.2.2	Bordes de Absorción Directos	236
A.2.3	Bordes de Absorción Indirectos	237

Capítulo 1

Introducción

1.1. Materiales Condensados

Las propiedades de los materiales condensados, como se conoce a todos los materiales en estado sólido, dependen no solo de los átomos que lo componen sino también de como están ordenados. Las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y ópticas de los materiales condensados dependen del orden de los átomos. Las fuerzas que se ejercen entre un átomo y los átomos vecinos determinan la dureza y la flexibilidad del material, también las propiedades vibratorias dependen de los enlaces entre un átomo y sus vecinos. La propiedades vibratorias a su vez dan lugar luego a las propiedades térmicas. Las propiedades eléctricas y ópticas, dependen de lo que ocurre con los electrones en el material, aunque también son afectadas, algunas de ellas, por las propiedades vibratorias. Y sin embargo, el orden de los átomos también determina lo que ocurre con los electrones. A diferencia de lo que ocurre con un átomo aislado en el cual hay niveles discretos de energía que los electrones pueden ocupar, en un sólido, se crean bandas de energía accesibles y regiones de energía prohibidas para los electrones. Los electrones se acomodan ocupando las bandas de energía accesibles, desde las de menor energía y hacia arriba (se llenan estas bandas), pues por su naturaleza dos electrones no pueden ocupar el mismo estado. La última de estas bandas en llenarse por completo es llamada banda de valencia y la banda siguiente que se encuentra total o parcialmente vacía es llamada banda de conducción. Sólo los electrones que se encuentran en una banda parcialmente vacía pueden moverse y participar en la conducción eléctrica y térmica. Por este motivo las propiedades térmicas de los materiales

condensados se deben a las propiedades vibratorias principalmente y no a los electrones. Las propiedades ópticas dependen de estos electrones y de la diferencia de energía entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción llamada bandgap. Un material solo puede absorber luz con una energía mayor a su bandgap. En este trabajo, en parte se estudia por medio de la absorción de luz en materiales semiconductores esta diferencia de energía y la naturaleza de los procesos de interacción radiación materia que ocurren en el material.

1.2. Celdas Fotovoltaicas

Las primeras celdas solares fotovoltaicas (CSF) fueron hechas de *Si*. El *Si* es un material semiconductor cuyo borde de absorción (energía que separa la banda de valencia de la de conducción) es de tipo indirecto, lo que significa que el proceso de absorción de luz es poco eficiente. Por lo tanto una celda fotovoltaica de *Si* debe ser relativamente gruesa para absorber toda la luz que incide sobre ella. Además, para hacer una celda de *Si* es necesario *Si* de gran pureza por lo que, si bien el *Si* es uno de los materiales más abundantes del planeta, el proceso de purificación eleva los costos.

Por este motivo surgieron las CSF de segunda generación. Son CSF que se preparan por técnicas más simples a las de primera generación por lo que permiten perder eficiencia de conversión a favor de procesos más baratos.[1] A esta categoría pertenecen las de *Si* policristalino, *Si* amorfo y las CSF de películas delgadas (PD). Las limitaciones de todas las CSF están dadas principalmente porque la energía en exceso de los fotones (cuantos de luz) absorbidos se pierde en forma de calor (relajación térmica). Además los fotones con energías menores al bandgap del material absorbedor no participan del proceso de generación de corriente y por ende su energía se desperdicia. Teniendo en cuenta esto, fue estimado por Schokley y Queisser un valor óptimo para el bandgap del material absorbedor para maximizar la eficiencia de una juntura p-n.[2] Este límite prevé eficiencias máximas teóricas para materiales con energía de bandgap de 1.15 y 1.35 eV.[3]

Han surgido variadas propuestas tendientes a obtener eficiencias mayores que los límites teóricos de las CSF de primer y segunda generación. A todas estas propuestas se les llama globalmente CSF de tercera generación (CSFTG).[4, 5] En estas celdas se emplean varias técnicas diferentes para lograr

la absorción de luz generando corrientes útiles. Entre las CSFTG se encuentran las CSF “tandem” (varias heterojunturas en lugar de una sola junta [6]), que dan las mayores eficiencias obtenidas hasta la actualidad en base a semiconductores de aleaciones binarias III-V. Pero requieren procesos de fabricación más sofisticados que las de *Si*.

Otra de las opciones actualmente estudiadas son las celdas solares orgánicas (CSO), las cuales funcionan con moléculas que actúan como materiales absorbedores. En este caso, debido a la baja movilidad de los portadores de carga (electrones y huecos) estas celdas son mucho más delgadas para lograr la extracción de los portadores. Estas celdas presentan la ventaja de ser económicas por el poco material que utilizan además de ser flexibles.

Una tercer opción que se estudia intensamente son las celdas fotoelectrolíticas. Estas celdas están formadas por un semiconductor (suele ser un óxido metálico) cuya función es el transporte de los portadores fotogenerados en la celda, este material es cubierto por un sensibilizador que actúa como el principal material absorbedor de luz. Para esta función se estudian los colorantes orgánicos por ser una opción económica, sin embargo otras opciones como las nanopartículas inorgánicas también se estudian para este fin. En estas celdas, el circuito eléctrico se completa colocando la celda en una solución electrolítica con un contraelectrodo, de platino por ejemplo.

Para este trabajo se realizaron medidas de eficiencia y de tiempos respuesta en CSFTG y de segunda generación. En particular se estudiaron celdas de películas delgadas y fotoelectrolíticas fabricadas con nanomateriales inorgánicos.

1.3. Nanoestructuras

Los Nanomateriales son materiales cuya estructura cambia en al menos una dimensión en distancias del orden de 1 a 100 *nm* [7]. El estudio de estos materiales se enmarca en el área general de lo que en la actualidad se denomina Nanociencia o Nanotecnología [8]. Presentan efectos de baja dimensionalidad [9], que se refleja en sus novedosas o acrecentadas propiedades físicas y químicas [8]. Se espera que provoquen una revolución en áreas tecnológicas muy diversas que van desde sensores químicos y biológicos hasta dispositivos electrónicos, ópticos y mecánicos [8]. Su versatilidad (por ejemplo, ajuste de los niveles de energía electrónicos con el tamaño del sistema) abre la posibilidad

de aplicaciones superiores de los nanomateriales con respecto a su contraparte de materiales “bulk” (materiales homogéneos en dimensiones micrométricas).

Un área en la que durante los últimos años se ha incrementado drásticamente el uso de nanomateriales es en los procesos de conversión de energía (Nanoenergía). Principalmente en la absorción de energía solar para su transformación en otras formas de energía (por ejemplo: energía eléctrica [10] o térmica [11]). Uno de los motivos es que tienen una mayor relación área volumen por ejemplo al utilizar nanohilos. Otro motivo es que permiten ajustar la energía del bandgap ajustando el tamaño de la nanoestructura y un tercer motivo por el cual fueron estudiados en este trabajo es que no se degradan como ocurre con muchas sustancias orgánicas. Muestras de nanohilos de ZnO fueron utilizadas como material de transporte y fueron sensibilizadas con nanopartículas de $CdTe$ para fabricar celdas fotoelectrolíticas.

1.4. Motivación

La eficiencia del aprovechamiento de la energía solar, radica en una alta absorción de la luz, pero también depende de los procesos posteriores que sufren los portadores en el material,[1] es decir, de la “dinámica” de estos portadores. Para la generación de energía fotovoltaica, los dispositivos correspondientes deben separar rápidamente ambos tipos de cargas (electrones y huecos). En las celdas tradicionales esto se logra por medio de una juntura n-p. Una vez que los portadores han sido separados ellos deben ser transportados a lo largo del dispositivo, en el que pueden sufrir diferentes colisiones. Un parámetro físico que permite medir que tan eficientemente los portadores recorren el dispositivo es el tiempo medio de recolección τ_{cc} [10]. Cuanto menor este parámetro, más rápido los portadores abandonan el dispositivo y por eso, para una eficiente extracción de los portadores del sistema se requiere que este tiempo sea lo más pequeño posible.

En el tiempo que los portadores permanecen en el dispositivo pueden ocurrir procesos de recombinación que ocasionan la pérdida de los pares electrón hueco fotogenerados. Hay múltiples procesos de recombinación que pueden ocurrir, los más usuales son presentados en el próximo capítulo. El parámetro físico que permite cuantificar estos procesos de recombinación es el tiempo de vida de recombinación τ_r . Todos estos procesos de recombinación ocurren en simultáneo por lo que los efectos se verán superpuestos, entonces, aunque

todos estos procesos de recombinación tienen tiempos de vida característicos diferentes, los portadores se comportarán como si tuvieran un tiempo de vida efectivo, con contribuciones de todos los procesos que ocurren.

Para diseñar CSF optimizado su eficiencia de conversión de energía es importante conocer los bandgap de los materiales absorbedores, así como los tiempos característicos de las celdas en su conjunto. Para conocer estos tiempos de vida y de recombinación una de las técnicas experimentales que se utilizan a nivel internacional son las denominadas espectroscopias de modulación IMPS (Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy) e IMVS (Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy).[12–18] Ellas consisten básicamente en estudiar la respuesta en frecuencia de la corriente o tensión a una iluminación modulada. Estudiando esta respuesta en frecuencia se extraen las constantes de tiempo de tránsito y de recombinación.

1.5. Estructura de la Tesis

En la presente tesis se comenzó, en el capítulo dos, por repasar por extenso el marco teórico de las propiedades estudiadas y sus orígenes.

Luego se presenta, en el capítulo tres, la metodología empleada tanto para realizar las medidas experimentales como para su posterior análisis.

En el capítulo cuatro se presentan los resultados de medidas de transmitancia total sobre muestras de hematita y su análisis para determinar el valor y la naturaleza del borde de absorción.

En el capítulo cinco se muestran los resultados de las medidas y el análisis de IMPS e IMVS realizadas con dos láseres diferentes en celdas fotoelectrolíticas de nanohilos de ZnO antes y después de sensibilizar con nanopartículas de $CdTe$.

En el capítulo seis se estudian celdas de $TiO_2/In_2S_3/CuInS_2$, primero con medidas de transmitancia total para analizar los múltiples bordes de absorción de las celdas. Luego se muestran las medidas de voltamperometría realizadas para estimar su eficiencia y finalmente las medidas de IMPS e IMVS sobre las celdas realizadas con dos láseres diferentes.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Semiconductores

Antes de hablar de semiconductores conviene explicar qué es un sólido y explicar algunas de sus propiedades que luego definen lo que es un semiconductor. Un sólido está compuesto por un gran número de átomos, cada uno formando enlaces con otros átomos en una estructura ordenada que les impide moverse libremente y minimiza la energía potencial del sistema. Ya sea que todos los átomos sean iguales o de varios tipos diferentes, este ordenamiento, si se extiende por todo el sólido, da lugar a una estructura periódica tridimensional conocida como sólido cristalino perfecto. Esta periodicidad da lugar a un gran número de propiedades así como a enormes simplificaciones teóricas. Como contraparte de los sólidos cristalinos están los sólidos amorfos en los que el ordenamiento de largo alcance no existe, aunque cierto nivel de ordenamiento de corto alcance persiste.

En estas condiciones de periodicidad, un electrón que se desplaza un vector de la red estará sometido al mismo potencial que antes de trasladarse, lo que implica que el Hamiltoniano será invariante ante las traslaciones de la red. Esta simetría en el potencial es la que da lugar a la estructura de bandas de un sólido. A diferencia de un átomo aislado que tiene niveles de energía discretos o un electrón libre que tiene un continuo de estados todos accesibles, un electrón en un potencial periódico tendrá conjuntos de niveles de energía contiguos que son accesibles y conjuntos de niveles de energía que no lo serán.[19] Estos niveles de energía accesibles son lo que se llama bandas de energía o estructura de bandas. Los estados en una banda, no solo están definidos por su energía

sino también por el momento que debe tener la partícula para ocuparlo. El momento de los electrones está intrínsecamente relacionado con el vector de onda del electrón, de aquí se desprende el rol esencial que juegan los vectores de onda \vec{k} en la descripción de las propiedades de un sólido. Los vectores de onda pertenecen al “espacio recíproco” del cristal, el cual es el espacio generado por la base de vectores \vec{a}_i definidos a partir de los vectores de red \vec{b}_j de la siguiente forma:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.1)$$

Cualquier vector del espacio recíproco puede escribirse como combinación lineal de esta base de vectores. El espacio recíproco al igual que el cristal, tiene una periodicidad debido a como es definido. Por lo que, el comportamiento observado para ciertos vectores \vec{k} se repetirá para todos los demás vectores de la red recíproca. Es posible entonces reducir el área de estudio a aquellos vectores \vec{k} pertenecientes a la “Primer Zona de Brillouin” (PZB). Esta zona es el volumen del espacio recíproco correspondiente a la estructura periódica que se repite en el cristal.

La banda más energética completamente llena se llama banda de valencia y la banda con energía inmediatamente superior, banda de conducción. La forma de las bandas depende del potencial, el cual depende de los orbitales de los átomos y de la estructura de la red por lo que no todas las estructuras de bandas son iguales. Hay bandas que se solapan, bandas que están muy separadas entre sí, bandas con su mínimo en el centro de la Primer Zona de Brillouin (PZB) y también bandas con su mínimo en el borde de zona. Todo esto define las propiedades del material. Si una banda a $T = 0K$ está parcialmente llena estos electrones se moverán libremente por ella y como resultado, el material será un metal. Si la banda de conducción está completamente vacía y separada varios eV de la banda de valencia, el material será un aislante; pues los electrones no pueden pasar a la banda de conducción absorbiendo energía de su entorno ya que se necesitan fotones de muy alta energía para entregar esa energía y no abundan en la atmósfera. Pero si la banda de conducción y la de valencia se separan solo unos pocos eV o menos, esa diferencia de energía puede entregarla por ejemplo un fotón visible. Esta es la más sencilla definición de un semiconductor: un material con poca separación entre la máxima energía de su banda de valencia y la mínima energía de de conducción (bandgap) para

que algunos electrones puedan pasar a la banda de conducción absorbiendo fotones o energía térmica.

Si bien la existencia de un bandgap en energía de unos pocos eV es en parte el origen de sus propiedades, existen otras propiedades características de un semiconductor que podrían sumarse para una definición más completa. Estas son:

- Su resistividad decrece al aumentar la temperatura, al menos en cierto rango. Esto es porque al aumentar la temperatura, aumenta la probabilidad de que un electrón sea excitado a la banda de conducción.
- Son sensibles a la luz; absorben fotones con energía superior a la del bandgap pero son transparentes por debajo de esa energía. Al iluminarlos, los electrones que absorben luz pasan a la banda de conducción por lo que su resistividad disminuye.
- Presentan un fuerte efecto termoeléctrico, es decir, un gradiente térmico genera una diferencia de potencial. Lo cual es resultado de una menor conducción térmica que un metal y la excitación de más electrones en la zona más caliente lo que genera un campo eléctrico entre la zona caliente y la fría.
- Su resistividad está entre 10^{-5} y $10^6 \Omega/cm$. [21]

Otra propiedad que cabe mencionar, es que los semiconductores pueden cambiar enormemente su concentración de portadores libres por medio del dopaje (inclusión intencionada y controlada de impurezas). Este tema se retomará más adelante.

Los primeros semiconductores estudiados intensamente por sus aplicaciones tecnológicas fueron los elementos de la IV columna de la tabla periódica. Pero desde entonces muchos más semiconductores compuestos han sido descubiertos y estudiados, como algunas aleaciones binarias III-V y II-VI. También han sido descubiertos compuestos ternarios y cuaternarios que forman semiconductores.

Un semiconductor a cero Kelvin será un aislante pues todos sus e^- estarán en sus estados de menor energía. Al aumentar la temperatura o absorber luz algunos e^- pasan a estados excitados ocupando la banda de conducción (aumentando su conductividad eléctrica).

Cuando un electrón es excitado desde la banda de valencia a la banda de conducción, ocupando un estado libre de esta, deja un estado libre en la banda de valencia. Este estado libre se mueve por la banda de valencia como si fuera

una partícula con carga efectiva $+e$ a la cual se la llama hueco (h^+). La razón de esto son sus propiedades.[19–21]

2.2. Defectos

Ningún cristal, por muy puro y monocristalino que sea, estará libre de defectos. Además los defectos son el origen de muchas de las propiedades más útiles de los semiconductores, entre las que permiten la electrónica moderna por ejemplo.

Los defectos en general son clasificados en defectos puntuales y líneas de defectos. Los defectos puntuales son aquellos que involucran átomos aislados localizados en el cristal. Las líneas de defectos involucran cadenas de átomos como las dislocaciones. Estas siempre actúan en detrimento de las funcionalidades y por ende se tratan de evitar en la fabricación de dispositivos semiconductores. La superficie de un cristal tridimensional puede considerarse como un defecto bidimensional. De todas formas los estados electrónicos originados por la superficie suelen llamarse estados superficiales más que defectos y su influencia será discutida más adelante en este capítulo. Primero se discutirán los tipos de defectos puntuales y su clasificación según sus niveles de energía.

- **Vacancias:** estas son debido a un átomo A faltante en algún punto de la estructura y se denota V_A .
- **Intersticiales:** un átomo A ocupando un punto intersticial, es decir donde no debería haber ningún átomo de la estructura ideal y se denota I_A .
- **Substitucional:** un átomo B diferente a los del cristal anfitrión que se encuentra donde debería estar un átomo A del mismo y se denota B_A .
- **Antisitio:** es un tipo especial de substitucional cuando un átomo B del material anfitrión ocupa el lugar de otro átomo anfitrión pero de tipo A.
- **Par de Frenkel:** una combinación $V_A - I_A$ formada por un átomo A desplazado de su lugar en la red a un lugar intersticial cercano.

Los defectos como las vacancias, las intersticiales y los antisitios son defectos intrínsecos pues no involucran átomos diferentes a los del cristal anfitrión. Los defectos que involucran átomos distintos son llamados extrínsecos o impurezas.

Los defectos que aportan electrones libres a la banda de conducción del cristal anfitrión son llamados donores y los que aportan huecos (remueven un electrón de la banda de valencia) son llamados aceptores. Ejemplos de defectos donores son los sustitucionales con elementos del grupo V como el P, As y Sb en los semiconductores del grupo IV como el Si o Ge. Los defectos sustitucionales con elementos del grupo VI como el S, Se y Te en el grupo IV aportan dos electrones y se los llama donores dobles. Mientras que ejemplos de defectos aceptores son los sustitucionales con elementos del grupo III como el B, Ga y In en los semiconductores del grupo IV. Los defectos sustitucionales con elementos del grupo IIb como el Cd y Zn en el grupo IV aportan dos huecos y se los llama aceptores dobles.

Finalmente los defectos pueden clasificarse en dos categorías. Aquellos para los cuales las energías de sus estados electrónicos pueden calcularse por medio de la “aproximación de masa efectiva” son llamados rasantes¹ (shallow en inglés) también llamadas impurezas hidrogenoides. Mientras que aquellos cuyas energías no se pueden calcular por este método son llamados centros profundos. La principal característica de los defectos rasantes es que sus niveles energéticos están próximos a las bandas de conducción o valencia y que si se mueve la energía de las bandas (aplicando un campo eléctrico por ejemplo), la energía de estos defectos cambia en igual medida. Mientras que la energía de un centro profundo no se mueve.[22]

2.2.1. Impurezas Rasantes o Hidrogenoides

Considere un donador sustitucional como el P_{Si} , un átomo de P en Si. El P tiene 5 e^- de valencia, cuatro de ellos formarán enlaces con los Si circundantes. Ahora el potencial sobre el electrón extra no será el que ejercería el núcleo de P pues, además del apantallamiento por los electrones del P, también hay un apantallamiento por los átomos de Si. Eso permite aproximar el potencial sobre el electrón extra como el de un protón más los efectos debido al Si.[22] Esto será similar a un átomo de hidrógeno pero ya que la masa del núcleo de P es mucho mayor que la de un protón y está ligado al cristal puede considerársela como infinita. Además el efecto de apantallamiento por el Si hará que el potencial de Coulomb sea mucho más débil. Este efecto es muy difícil de calcular

¹Se traducirá shallow del inglés como rasante para evitar confusiones con los estados superficiales los cuales son estados en la superficie del cristal y serán descritos más adelante.

pues involucra muchos cuerpos pero puede sortearse la dificultad utilizando la función dieléctrica (ϵ) de Si. Si se supone que el electrón extra no se encuentra muy localizado en torno al ion P , entonces el valor en continua (frecuencia cero) de la función dieléctrica puede ser usado. Así se tiene una expresión para el potencial de Coulomb:

$$V_s = +\frac{|e|}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (2.2)$$

En el caso de un aceptor, como B en Si, en vez de considerar que falta un electrón puede considerarse que hay un hueco extra débilmente ligado al núcleo de B con carga negativa y masa infinita. Esta aproximación no es tan buena pues la degeneración de la banda de valencia en su máximo hace que la masa efectiva no sea isotrópica.

Ya que un electrón donador se mueve dentro de un semiconductor, será afectado por el potencial del cristal (H_0) además del potencial (2.2). Entonces su ecuación de Schrödinger será

$$(H_0 - |e|V_s)\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2.3)$$

Donde $\Psi(\vec{r})$ es la función de onda del electrón, que para buscar una solución podría expandirse en funciones de Bloch $\psi_{nk}(\vec{r})$ pues forman un conjunto completo ortonormal.[19, 21] Pero este enfoque requiere un extensivo desarrollo teórico. La técnica más comúnmente usada es la aproximación de masa efectiva. Esta hace uso de los parámetros conocidos de la estructura de bandas, como las masas efectivas del cristal perfecto.

En el anexo A.1 se explica más en detalle la técnica y el desarrollo matemático de la aproximación de masas efectivas. La técnica consiste en considerar a los electrones donadores como si, debido al potencial del cristal, estuvieran en la banda de conducción y además los afectara un potencial debido al defecto que los origina. De esta forma, se usa la masa efectiva de los e^- en la banda de conducción y se calcula la energía de los estados hidrogenoides en referencia al mínimo de la banda de conducción. En el caso de un aceptor, se busca determinar los estados para el hueco, por lo que se utiliza la masa efectiva en el máximo de la banda de valencia y el potencial de Coulomb cambiando el signo de la carga. Con esta aproximación y recordando usar la constante dieléctrica del material, la ec. 2.3 es esencialmente la de un átomo de hidrógeno, cuyas soluciones son bien conocidas[23] y se exponen a continuación.

- Hay autovalores continuos y discretos para la energía de un átomo de hidrógeno. Los estados continuos del electrón donador son ahora estados conductores deslocalizados. Estos estados no son los mismos que los de la banda de conducción, y si el material está suficientemente dopado, estos estados pueden originar bandas de impurezas que se solapen con la banda de conducción. Esto lleva a una reducción del valor del bandgap y hasta puede aumentar la conductividad si los electrones donores ocupan estos estados a temperatura ambiente. Los estados ligados del donador se clasifican por su número cuántico principal N , el momento angular L y su spin. Estos estados serán como los orbitales atómicos s , p , etc. del H. Las energías de estos estados están dadas por la serie de Rydberg.

$$E - E_C(0) = -\frac{E_b}{N^2} \quad (2.4)$$

Donde N es natural no nulo, $E_C(0)$ es el mínimo de la banda de conducción y E_b es la energía de enlace que equivale a la constante de Rydberg para el H con algunos cambios:

$$E_b = \left(\frac{m^*}{m_0}\right) \left(\frac{1}{\epsilon^2}\right) \left(\frac{e^4 m_0}{\hbar^2}\right) \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (2.5)$$

m^* es la masa efectiva en la banda de conducción cerca del mínimo y ϵ es la función dieléctrica a frecuencia cero. Un diagrama de los niveles de energía se puede ver en la figura 2.1.

- El radio de Bohr para estos enlaces también será diferente.

$$a^* = \left(\frac{\epsilon m_0}{m^*}\right) \left(\frac{\hbar^2}{m_0 e^2}\right) (4\pi\epsilon_0) \quad (2.6)$$

Las funciones de onda serán por ejemplo para el estado $1s$

$$C_{1s}(\vec{R}) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{a^*}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-R}{a^*}\right) \quad (2.7)$$

multiplicado por la parte $u_0(r)$ de la función de Bloch, que tiene la periodicidad de la red evaluada en el vector de onda del mínimo de la banda de conducción. En este resultado se supone R como continua a pesar de que los vectores de red son discretos.

La limitación de este método está en la aproximación usada al desarrollar el

modelo del anexo A.1 donde se supone que tanto \vec{k} como \vec{R} son continuos. Lo primero se logra con la suposición de cristal infinito. Mientras que para suponer que \vec{R} es continuo se requiere que $a^* \gg a_0$, siendo a_0 la cte. de red del semiconductor. Esto es así en muchos casos pues $\epsilon \approx 10$ y $m^* \approx 0.1m_0$.

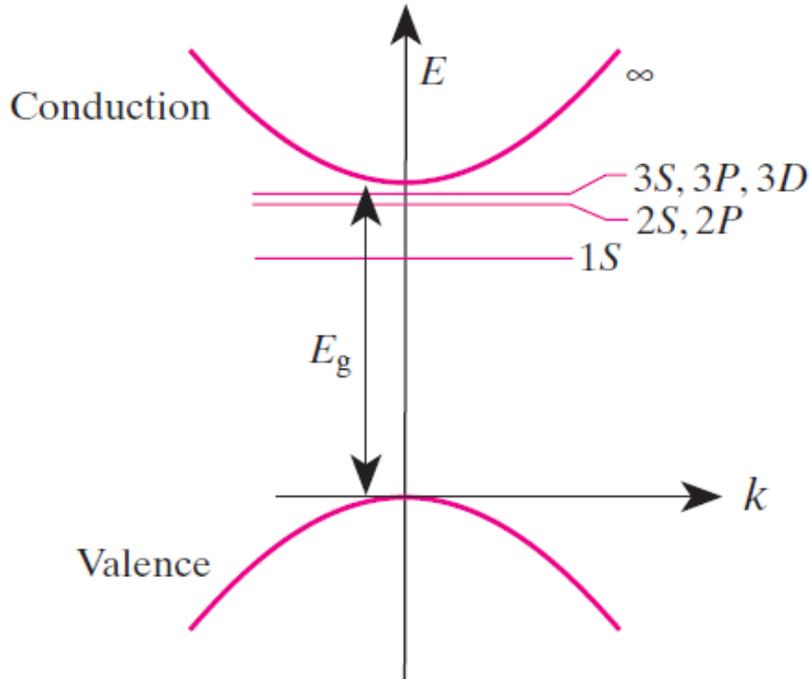


Figura 2.1: Diagrama de los estados $n=1, 2$ y 3 de un electrón donador hidrogenide cercano al mínimo de una banda de conducción no degenerada. E_g es la energía del bandgap. Figura de [22]

Los valores para la energía del enlace calculados con (2.5) dan entre 5 y 30 meV según el cristal semiconductor y el dopante. No todos los niveles de energía calculados por este método coinciden con los valores experimentales, pues es un método que funciona cuando los niveles de energía están próximos a la banda de conducción y no tan bien cuando están próximos la banda de valencia por su degeneración. Los átomos que tienen una estructura electrónica interior similar a la de los átomos del anfitrión probablemente formen niveles hidrogenoides de energía. Para los niveles de energía que no pueden calcularse por este método, como el caso de los aceptores, el modelo de Baldereschi & Lipori puede aplicarse para solucionar el problema de la degeneración en las bandas.[22]

Las impurezas hidrogenoides son el origen de los portadores libres en un semiconductor en ausencia de factores externos (como iluminación o inyección de portadores). Esto se debe a que los electrones que se encuentran en la

banda de conducción solo pueden originarse desde la banda de valencia, lo que implica que ganaron una energía igual o mayor a la del bandgap o se originaron en impurezas. La energía que un electrón puede ganar depende de la energía térmica del sistema. La energía debido a la temperatura es $E_T = k_B T$ con k_B la constante de Boltzmann, y para la temperatura ambiente es de 26 meV. Esta energía es mucho menor que el valor de la energía del bandgap de un semiconductor la cual está entre 0.5 y 4 eV, pero es suficiente para ionizar una impureza hidrogenoide donora añadiendo un electrón a la banda de conducción. De la misma forma una impureza próxima a la banda de valencia podrá usar esta energía térmica del sistema para capturar un electrón de la banda de valencia y liberar un hueco en ella. Por este motivo prácticamente todos los electrones en la banda de conducción y todos los huecos en la banda de valencia se originan en impurezas ionizadas y a temperatura ambiente en ausencia de factores externos puede asumirse que la concentración de portadores libres es igual a la concentración de impurezas.

2.2.2. Centros Profundos

Como se explicó en la sección anterior, las impurezas hidrogenides tienen potenciales cuyos efectos se extienden por varias celdas primitivas. Como resultado, sus funciones de onda pueden construirse a partir de una función de Bloch evaluada en el vector de onda del mínimo de la banda de conducción. En cambio los centros profundos tienen funciones de onda localizadas que involucran funciones de Bloch de muchas bandas y sobre una amplia región del espacio recíproco.[22] Esto es porque el potencial localizado no depende tanto de la estructura cristalina y por ende de la estructura de bandas del semiconductor. Por lo que defectos con potenciales muy localizados probablemente den lugar a centros profundos como los defectos intersticiales, las vacancias o las dislocaciones. Como resultado de esto, la aproximación de masa efectiva y el método de función envolvente del anexo A no permite calcular los niveles de energía, aunque lo altamente localizado de los potenciales hace del método LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) una mejor opción.

Combinación Lineal de Orbitales Atómicos

Esta técnica parte de asumir que los electrones están fuertemente ligados a los núcleos de su átomo y luego los átomos se juntan. Como resultado, cuando

la distancia interatómica es la que corresponde con la estructura cristalina, las funciones de onda se solaparán. El resultado será una combinación lineal de los estados electrónicos atómicos (denominados orbitales), de ahí el nombre de la técnica. Este es un método utilizado originalmente para el cálculo de estructuras de bandas. Las funciones de onda a las que da lugar forman una base completa llamada orbitales de Löwdin.[22] Estas son diferentes a las tradicionales funciones de onda atómicas en que dos funciones de onda centradas en diferentes átomos son ortogonales entre sí. Para ilustrar la idea de la técnica, puede imaginarse qué sucede al enlazarse dos átomos con orbitales p incompletos. La superposición de los orbitales produce dos nuevos orbitales, que serán una combinación lineal de dos orbitales p formando enlaces σ o π . La combinación puede dar lugar a estados simétricos o antisimétricos respecto al intercambio de los átomos. La interacción de los orbitales produce un cambio en sus energías. El estado simétrico reduce su energía y será llamado orbital de enlace o HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), pues albergará los electrones de valencia. Mientras que el estado antisimétrico aumenta su energía y se lo llama orbital de antienlace o LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), pues solo lo ocuparán electrones excitados. Un diagrama de los orbitales formados puede verse en la figura 2.2

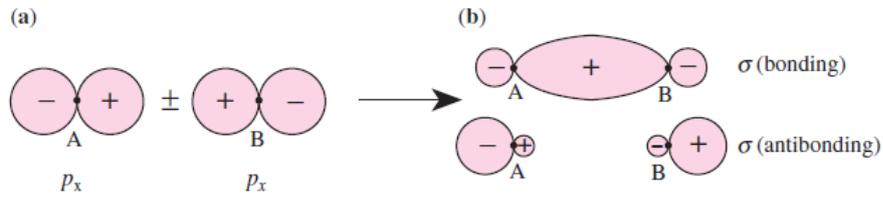


Fig. 2.18a,b. Overlap of two p_x orbitals along the x axis to form bonding and antibonding σ orbitals

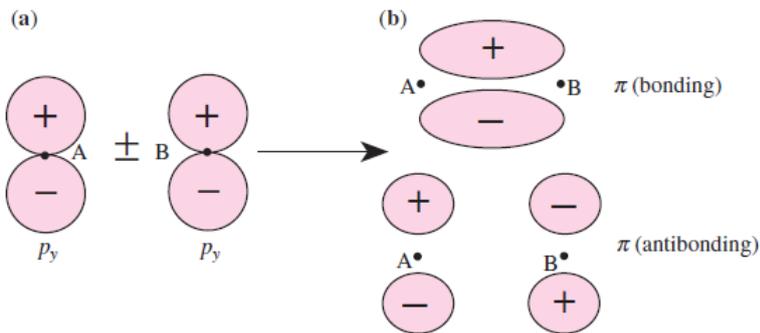


Fig. 2.19a,b. Overlap of two p_y orbitals to form bonding and antibonding π orbitals

Figura 2.2: Solapamiento de orbitales p formando orbitales de enlace y antienlace σ y π . Figura de [22]

El estado electrónico base será el de menor energía y el antienlace será un estado excitado. Al formar un sólido, todos los orbitales de valencia se solapan con los de los átomos vecinos formando orbitales de enlaces y antienlaces. Los orbitales de enlace dan lugar a estados por todo el material donde se encuentran los electrones formando la banda de valencia. Los antienlaces crean un conjunto de estados libres donde pueden moverse los electrones excitados, la banda de conducción.[22]

Niveles de Energía en Centros Profundos

Para calcular los niveles de energía es necesario conocer el potencial del defecto y luego encontrar la forma de resolver la ecuación de Schödinger. Es difícil determinar el potencial pues puede ocurrir un desplazamiento de los átomos, tanto de la impureza como de los átomos próximos.

Ejemplo de esto puede ser una impureza en un semiconductor que tiene la opción de convertirse ya sea en un donante ocupando un sitio sustitucional o en un centro profundo a través de una distorsión de la red. Si se supone que el centro profundo tienen una energía E_0 por debajo de la banda

de conducción, mientras que el donante rasante se encuentra cerca del mínimo de la banda, la impureza puede reducir su energía convirtiéndose en un centro profundo. Pero puede necesitar una energía E_d para relajar la red. Se formará entonces el centro profundo solo si E_0 es mayor a E_d ya que será favorable energéticamente. Las relajaciones de la red son responsables del pasaje de impurezas rasantes a centros profundos de las impurezas en varios semiconductores. Este es el caso del ZnO que no puede doparse tipo p pues las impurezas forman centros profundos que no aportan huecos libres a la banda de Valencia.[22]

Otro ejemplo puede ser una vacancia en un semiconductor del grupo IV. Esto provoca una pérdida de cuatro electrones. Además deja cuatro orbitales incompletos, los cuales pueden formar entre sí dos enlaces. Pero la distancia entre estos átomos es mayor que la de los enlaces entre átomos en un cristal perfecto. Esto provoca un desplazamiento de los átomos, lo que involucra una energía elástica, compensada por una disminución de la energía de los cuatro electrones de los enlaces originalmente incompletos. Esta disminución de la energía da lugar a centros profundos.

Técnicas *ab initio* se usan para el cálculo numérico de energías para centros profundos teniendo en cuenta las relajaciones de red. Así puede obtenerse el potencial del defecto y sus energías a partir del cálculo de la densidad de estados (DOS, density of states). Otro método partiendo del potencial como conocido, (calculado por primeros principios o modelado de alguna forma) es utilizar el teorema de Green para calcular la DOS sin perturbar, con el hamiltoniano del cristal perfecto, más la contribución del defecto profundo como un potencial localizado. Para esto se necesita una función de Green, la cual, para este problema en particular, es conocida. Utilizando el método de Green se obtiene dos tipos de soluciones:

A) Estados Ligados: Es el caso en que los autovalores de energía obtenidos no se solapan con los autovalores del hamiltoniano del cristal perfecto. En este caso se crea un estado localizado con una función de onda para el electrón muy localizada entorno al defecto, con un nivel de energía dentro de la región prohibida.

B) Estados Resonantes: Es el caso en que la energía de los defectos se superpone con los autovalores de los estados sin perturbar. En este caso, el defecto modificará la densidad de estados respecto de la del cristal perfecto

pero solo en la vecindad del defecto, por lo que se definirá una densidad local de estados, diferente a la del resto del sólido.

2.3. Transporte de cargas

Cuando un campo eléctrico o un gradiente de concentración de portadores está presente en un semiconductor, habrá un movimiento de cargas. En principio, una carga sometida a un campo eléctrico debería acelerarse indefinidamente y alcanzar velocidades absurdamente grandes, lo cual no ocurre. El primer modelo que explicó parcialmente las observaciones experimentales fue el modelo de Drude. Este modelo sostiene que los electrones pueden modelarse como un gas de partículas cargadas que no interactúan entre sí, y que los electrones no se aceleran indefinidamente pues chocan con los núcleos atómicos. Estos choques ocurrirían cada un cierto tiempo promedio τ , es posible entonces expresar este efecto como una fuerza de tipo viscoso.

$$\vec{F} = -m \frac{\vec{v}}{\tau} \quad (2.8)$$

Hoy se sabe que esto no es así pues los electrones se mueven por el material con la masa efectiva correspondiente a una estructura electrónica de bandas como partículas libres. Es por esto que el modelo de Drude conserva cierta validez, con algunas modificaciones, y lleva a los mismos resultados que el modelo semiclásico de transporte, aunque el último es más general y se puede extender a fenómenos que Drude no explica.[21]

La primer modificación es que las colisiones que limitan la velocidad de los electrones no son con los núcleos de los átomos sino con imperfecciones del cristal. Es decir, defectos y fonones. Los fonones son vibraciones de la red debido a energía en los modos vibracionales de la misma. Dejando aclarado el mecanismo de las colisiones, debe suponerse que se trata de un semiconductor no degenerado. Entendemos por semiconductor no degenerado aquel en que el nivel de Fermi se encuentra suficientemente lejos de los bordes de las bandas, y dentro del bandgap, tal que es posible usar la distribución de Maxwell-Boltzmann para describir la ocupación de los niveles de energía. Entonces, es posible modelar los electrones como un gas clásico de Maxwell-Boltzmann en el cual las partículas con su masa efectiva, aceleran hasta que ocurre una colisión en la que pierden su energía y comienzan a acelerar nuevamente hasta

la próxima colisión. El tiempo medio introducido por el modelo de Drude, además de depender de la concentración de defectos, depende de la energía de las partículas, un electrón será más sensible a los defectos si los siente por un tiempo mayor, es decir, si su energía cinética es menor. El modelo de Drude no considera esta dependencia con la energía, pero sigue siendo aplicable si se entiende el tiempo medio τ como el valor esperado ponderado según la distribución de energías $\tau = \langle \tau(E) \rangle$. Para determinar la dependencia de este valor con la energía es necesario el modelo semiclásico de transporte[21].

2.3.1. Conductividad Eléctrica

En ausencia de un campo eléctrico macroscópico, todas las direcciones de movimiento son equiprobables ya que las cargas no conservan memoria de su movimiento luego de una colisión. El movimiento de los electrones entonces no producirá ninguna corriente neta.

Si se aplica un campo en cambio, los electrones sentirán una fuerza constante

$$\vec{F} = -e\vec{E} = \overset{\leftrightarrow}{m}_e \frac{d\vec{v}}{dt} \quad (2.9)$$

Aquí $\overset{\leftrightarrow}{m}_e$ es el tensor de masas efectivas para los electrones en el sólido. El campo eléctrico acelerará los electrones desde la última colisión y hasta la siguiente, cuando se aniquila su velocidad y comienza a crecer nuevamente. El valor medio de la velocidad dependerá entonces del tiempo medio entre colisiones y del campo eléctrico aplicado:

$$\langle \vec{v} \rangle = -e\tau \overset{\leftrightarrow}{m}_e^{-1} \vec{E} \quad (2.10)$$

Esta es la velocidad de arrastre (\vec{v}_e), a la cual en promedio se mueven los electrones en un sólido cuando un campo eléctrico es aplicado. Dada la relación lineal con el campo eléctrico se define la movilidad de los electrones $\overset{\leftrightarrow}{\mu}_e$ como el factor que da esta proporcionalidad

$$\vec{v}_e = -e\tau \overset{\leftrightarrow}{m}_e^{-1} \vec{E} = -\overset{\leftrightarrow}{\mu}_e \vec{E} \quad (2.11)$$

Al introducir el efecto de las colisiones en la ecuación dinámica sumando una fuerza viscosa de la forma $-\frac{\overset{\leftrightarrow}{m}_e \vec{v}_e}{\tau}$ se obtiene:

$$\overset{\leftrightarrow}{m}_e \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} - \frac{\overset{\leftrightarrow}{m}_e \vec{v}_e}{\tau} \quad (2.12)$$

De esta forma el efecto de las colisiones es tenido en cuenta y la solución estacionaria da la velocidad de arrastre definida anteriormente. La densidad de corriente eléctrica producto de estas cargas en movimiento será:

$$\vec{j}_e = -ne\vec{v}_e \quad (2.13)$$

Donde n es la densidad de electrones móviles.

Para relacionar la densidad de corriente eléctrica con el campo eléctrico aplicado se define la conductividad ($\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_e$)

$$\vec{j}_e = \overset{\leftrightarrow}{\sigma}_e \vec{E} \quad (2.14)$$

tal que

$$\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_e = ne^2 \tau \overset{\leftrightarrow}{m}_e^{-1} = ne\overset{\leftrightarrow}{\mu}_e \quad (2.15)$$

Análogamente a este desarrollo puede definirse la velocidad de arrastre (\vec{v}_h), la densidad de corriente (\vec{j}_h), movilidad ($\overset{\leftrightarrow}{\mu}_h$) y la conductividad ($\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_h$) para los huecos con su correspondiente masa efectiva $\overset{\leftrightarrow}{m}_h$.

$$\vec{v}_h = e\tau \overset{\leftrightarrow}{m}_h^{-1} \vec{E} = \overset{\leftrightarrow}{\mu}_h \vec{E} \Rightarrow \overset{\leftrightarrow}{\mu}_h = e\tau \overset{\leftrightarrow}{m}_h^{-1} \quad (2.16a)$$

$$\vec{j}_h = ne\vec{v}_h = \overset{\leftrightarrow}{\sigma}_h \vec{E} \Rightarrow \overset{\leftrightarrow}{\sigma}_h = pe^2 \tau \overset{\leftrightarrow}{m}_h^{-1} \quad (2.16b)$$

Siendo p la densidad de huecos.

La velocidad de los electrones y la de los huecos son en direcciones opuestas, pero por la diferencia en el signo de las cargas, la densidad de corriente de electrones y la de huecos son en la misma dirección. La conductividad total es entonces

$$\overset{\leftrightarrow}{\sigma} = \overset{\leftrightarrow}{\sigma}_e + \overset{\leftrightarrow}{\sigma}_h = ne\overset{\leftrightarrow}{\mu}_e + pe\overset{\leftrightarrow}{\mu}_h \quad (2.17)$$

2.3.2. Difusión

Dado un sistema de partículas idénticas, como un gas de electrones, si este está en equilibrio, las partículas se encontrarán uniformemente distribuidas con una concentración (n) que no depende de la posición. Pero si su distribu-

ción no es uniforme sino que depende de la posición ($n(\vec{r})$), el sistema no se encontrará en equilibrio y habrá movimiento neto de partículas para aumentar la entropía. A esta corriente de partículas se la llamará corriente de difusión \vec{j}_d . Si hay un flujo de partículas $\vec{\xi}$ desde donde hay más y hacia donde hay menos, es esperable que, al menos a primer orden, la corriente sea proporcional al gradiente de la concentración.

$$\vec{\xi} = -\overleftrightarrow{D}\nabla n(\vec{r}) \quad (2.18)$$

Donde \overleftrightarrow{D} es el coeficiente de difusión. Esta ecuación es conocida como la ley de Fick y describe la difusión en muchos casos. Combinando esta ecuación con la ecuación de continuidad para la cantidad de partículas:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{\xi} \quad (2.19)$$

Se obtiene la ecuación de difusión

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \overleftrightarrow{D}\nabla^2 n \quad (2.20)$$

El coeficiente de difusión depende, entre otras cosas, del tiempo medio entre colisiones al igual que ocurre con la movilidad. También depende de la masa y la temperatura y puede demostrarse efectivamente que hay una relación entre la movilidad de un material y su coeficiente de difusión.[19, 21]

$$\overleftrightarrow{D} = \frac{kT}{e} \overleftrightarrow{\mu} \quad (2.21)$$

Esta relación, que se cumple para cada tipo de portadores, indica que un mismo parámetro determina la corriente eléctrica de arrastre y de difusión en un material. Esta igualdad es conocida como la relación de Einstein y es mucho más general de lo que se puede ver aquí.

Juntando ambos casos, si hay un campo eléctrico aplicado y un gradiente de concentración de los portadores, habrá corriente eléctrica de arrastre y de difusión para los electrones (donde para hallar la corriente eléctrica por difusión debe multiplicarse el flujo calculado por la carga de las partículas)

$$\vec{j}_e = en\overleftrightarrow{\mu}_e\vec{E} + e\overleftrightarrow{D}_e\nabla n \quad (2.22)$$

Para los huecos también habrá una corriente conformada por dos términos:

$$\vec{j}_h = ep\overset{\leftrightarrow}{\mu}_h\vec{E} - e\overset{\leftrightarrow}{D}_h\nabla p \quad (2.23)$$

Debe notarse que hay una diferencia de signo entre estas ecuaciones pues el flujo de difusión para electrones y huecos siempre es contraria al gradiente de concentración pero cambia de signo para las corrientes por tener signos opuestos en las cargas. Mientras que no es así para la corriente de arrastre ya que las diferencias de signos de las cargas se compensan porque la fuerza eléctrica es opuesta.

2.4. Propiedades Ópticas

Las propiedades ópticas de un sólido son muy amplias y son el resultado de muchos procesos de interacción radiación materia que dan lugar a la función dieléctrica del material, de la cual puede derivarse muchas de las propiedades ópticas de un material como el índice de refracción y el coeficiente de absorción. A partir de ellos se deducen las propiedades de reflexión, transmisión y dispersión de la luz. Todos los procesos de interacción radiación materia son aditivos, es decir, sus efectos se suman dando lugar a una función dieléctrica que tiene contribuciones de todos los procesos de absorción que se dan lugar en el material. En esta sección se expondrán los resultados a los que se llega para diferentes procesos de absorción. También se discutirá los diferentes procesos de recombinación de portadores carga además de la recombinación radiativa.

Cuando un haz de luz se encuentra en su camino con un material tres cosas pueden ocurrir. Una fracción de la luz atraviesa este material; a esta fracción se la llama transmitancia (T). Otra fracción es reflejada y es llamada reflectancia (R) y la tercer parte será absorbida por el material lo que da lugar a la absortancia (A). Las tres partes conforman el total de la intensidad del haz por lo que se cumplirá:

$$T + R + A = 1 \quad (2.24)$$

Por supuesto que estas tres cantidades tienen una dependencia con la energía de los fotones. También dependen del recorrido de la luz en el material. La absortancia naturalmente está relacionada con el coeficiente de absorción

del material α , el cual se define como la fracción de intensidad absorbida por unidad de longitud

$$\alpha = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dx} \quad (2.25)$$

Donde x es una coordenada medida a lo largo del camino recorrido por la luz; $I(x)$ es la intensidad del haz en la posición x y $-dI$ es la disminución de dicha intensidad, en el espesor infinitesimal dx debido al proceso de absorción solamente. Resolviendo esta ecuación diferencial se llega a que:

$$I(x) = I(0)e^{-\alpha x} \quad (2.26)$$

Esta $I(x)$ es la intensidad que queda luego de atravesar un material de ancho x y coeficiente de absorción α (Siendo $I(0)$ la intensidad del haz al ingresar al material). A la cantidad αx , característica de cada muestra, se le llama absorbancia y suele representarse también como α o α' .

En el caso que no haya reflectancia $R = 0$, la exponencial de la ecuación (2.26) es igual a la transmitancia y de la ec. (2.24) se puede ver que $A \cong \alpha x$ si $\alpha x \ll 1$ (baja absorción o un material muy delgado).

Pero para tener en cuenta las múltiples reflexiones dentro del material suele usarse de hipótesis que en todas las interfaces se refleja una fracción R_s , la atraviesa una fracción $(1 - R_s)$ y que al atravesar el material la intensidad se atenúa un factor $e^{-\alpha'}$. Entonces, suponiendo que la intensidad llega normal a la superficie, al penetrar el material se multiplica por $(1 - R_s)$, al atravesarlo se atenúa $e^{-\alpha'}$ y al salir del otro lado por $(1 - R_s)$. Se obtiene entonces una fracción $(1 - R_s)^2 e^{-\alpha'}$ de la intensidad del otro lado del material. Pero la intensidad que se reflejó en la segunda interfaz $(1 - R_s)R_s e^{-\alpha'}$ invirtió su dirección y se dirige hacia la primer interfaz atenuándose un factor $e^{-\alpha'}$ nuevamente. Sobre la primer interfaz se refleja una fracción R_s que se dirige hacia la segunda atenuándose por tercera vez. Al llegar a la segunda interfaz, una fracción $(1 - R_s)$ se transmite obteniéndose $(1 - R_s)^2 R_s^2 e^{-3\alpha'}$. Se podría seguir así varios términos más pero ya es posible ver que cuando se sume el resultado será una suma geométrica.[24] La transmitancia obtenida será:

$$T = (1 - R_s)^2 e^{-\alpha'} \sum_n (R_s^2 e^{-2\alpha'})^n \quad (2.27)$$

Usando el resultado de las sumas geométricas convergentes

$$T = \frac{(1 - R_s)^2 e^{-\alpha'}}{1 - R_s^2 e^{-2\alpha'}} \quad (2.28)$$

Este cálculo permite relacionar la Transmitancia con la absorbancia, la cual tiene toda la información sobre los procesos de absorción. En materiales con baja reflectancia (en la interfaz, o sea $R_s \cong 0$) puede despreciarse la misma y se recupera la fórmula (2.26). Por el mismo proceso anterior se obtiene que

$$R = R_s + \frac{(1 - R_s)^2 R_s e^{-2\alpha'}}{1 - R_s^2 e^{-2\alpha'}} \quad (2.29)$$

2.4.1. Absorción entre Bandas

Todos los semiconductores y aislantes tienen bordes de absorción. Es decir un umbral en la energía de los fotones que inciden sobre ellos a partir del cual absorben la luz y los electrones son excitados desde una banda a otra de mayor energía. El origen de esto es el bandgap que todos estos materiales tienen. Cabe aclarar que todos los sólidos presentan absorciones entre bandas pero en el caso de los metales la absorción de luz no cambia la concentración de portadores libres. En el caso de los aislantes, las energías necesarias para que un electrón realice una transición a través del bandgap son muy elevadas, lo que restringe la absorción a los fotones más energéticos del espectro electromagnético. En los semiconductores en cambio, la energía para realizar transiciones entre bandas es menor y fotones visibles o infrarrojos son suficientes.

Cuando un fotón con energía mayor al bandgap es absorbido, el electrón que lo absorbió pasa de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. Debido a la forma particular de la estructura de bandas de cada semiconductor, el valor del bandgap es diferente. Pero además de eso, la naturaleza del borde de absorción depende de más propiedades de la estructura de bandas. Para un material semiconductor cuyo máximo de la banda de valencia se encuentra en el punto Γ (centro de la zona de Brillouin) y el mínimo de la banda de conducción también se encuentra en el punto Γ , entonces al absorberse un fotón el electrón que transiciona solo cambia su energía mas no cambia apreciablemente su vector de onda. Este tipo de transiciones son llamadas directas porque al representarlas en un diagrama de bandas son verticales. Puede verse esto en la figura 2.3. Un ejemplo de este caso es el GaAs.

Pero esto no ocurre en todos los casos, en otros semiconductores como el Si o el Ge cuyo mínimo de la banda de conducción no se encuentra en el centro de la zona de Brillouin sino cerca del borde. Entonces si un fotón es absorbido (con la energía que separa el máximo de la banda de valencia con el mínimo de la banda de conducción) aumentará su energía pero además deberá cambiar su vector de onda para llegar al mínimo de la banda de conducción. Ahora, así como debe conservarse la energía también debe conservarse el momento, por lo que este cambio de vector de onda solo es posible si se absorbe o emite un fonón con el vector de onda adecuado. Esto es porque los fotones tienen un momento despreciable frente al necesario para lograr este cambio en el vector de onda. Este tipo de transiciones son llamadas indirectas. Esto hace este tipo de transiciones menos probables pues se trata de una interacción de tres partículas, un diagrama del proceso puede verse en la figura 2.3.

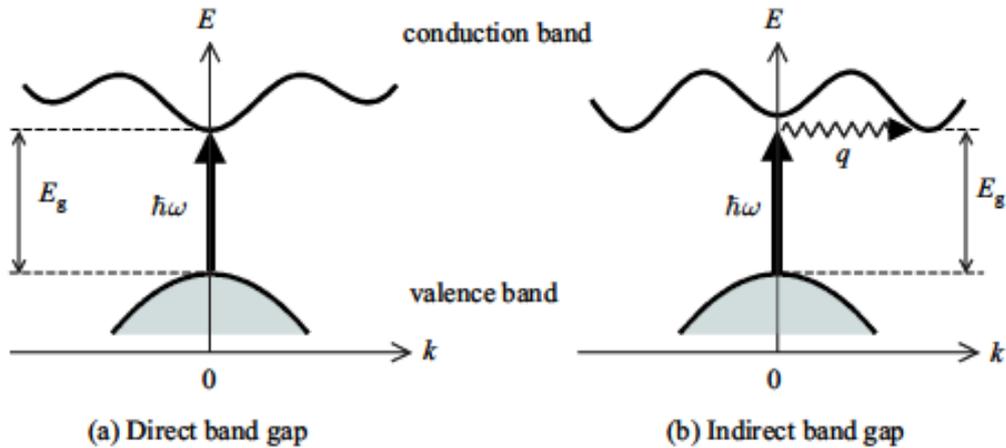


Figura 2.3: Transiciones entre bandas. (a) Transición directa. (b) Transición indirecta. Las flechas verticales indican la absorción de un fotón, las flechas onduladas indican la absorción o emisión de un fonón. Figura de [25]

Además de la probabilidad de ocurrencia, las transiciones directas e indirectas dan lugar a coeficientes de absorción distintos como se verá a continuación.

2.4.2. Absorciones Directas

Las absorciones directas están caracterizadas por no presentar cambios en el vector de onda de los electrones excitados. Cualquier fotón con energía mayor a la del bandgap que se representará por E_g , será absorbido y pasará un electrón de la banda de valencia a la de conducción. Cuando se da una absorción directa,

el coeficiente de absorción puede calcularse usando teoría de perturbaciones y tratando el Hamiltoniano del campo electromagnético como una perturbación del Hamiltoniano del cristal. De esta forma puede calcularse la probabilidad de absorción de un fotón en función de su energía, la que es conocida como la regla de oro de Fermi. A partir de este cálculo el cual está desarrollado en el anexo A.2 puede determinarse el coeficiente de absorción y su dependencia con la energía de los fotones.[22]

$$\alpha(\omega) \propto \begin{cases} (\hbar\omega)^{-1}(\hbar\omega - E_g)^{1/2}, \hbar\omega > E_g \\ 0, \hbar\omega < E_g \end{cases} \quad (2.30)$$

De acuerdo con esta ecuación, el coeficiente de absorción multiplicado por la energía de los fotones y elevando todo al cuadrado debería mostrar una recta cuando se lo grafica contra la energía de los fotones. Esta es la técnica originalmente empleada por Tauc para determinar el valor del bandgap como el punto de corte de esta recta con el eje de la abscisa (o línea de cero absorción).[48]

2.4.3. Absorciones Indirectas

En los casos en que un electrón debe cambiar su vector de onda además de su energía para excitarse a la banda de conducción, es necesario calcular la interacción electrón-fotón, la cual lleva al electrón a un estado virtual en el cual ganó una energía igual al ancho del bandgap indirecto (E_{ig}). Y también se debe calcular la interacción electrón-fonón para que el electrón cambie su vector de onda y alcance el mínimo de la banda de conducción. Ambos procesos son necesarios para explicar el proceso de transición y deben ser tenidos en cuenta para calcular la probabilidad de que ocurra. De la misma forma que para las transiciones directas, para este cálculo se usa teoría de perturbaciones pero por tratarse de una interacción de tres partículas, el segundo orden de las correcciones debe usarse. De este cálculo se desprende que el proceso es mucho menos probable, y que la dependencia con la energía de los fotones es otra. Lo mismo ocurre con el coeficiente de absorción:

$$\alpha(\omega) \propto \begin{cases} (\hbar\omega)^{-1}(\hbar\omega \mp E_q - E_{ig})^2, \hbar\omega > E_{ig} \pm E_q \\ 0, \hbar\omega < E_{ig} \pm E_q \end{cases} \quad (2.31)$$

En este caso E_q es la energía del fonón la cual también debe ser tomada en cuenta. Entonces es posible distinguir un borde de absorción directo de uno indirecto por la dependencia del coeficiente de absorción con la energía de los fotones incidentes. Además, un bandgap indirecto da lugar a dos bordes de absorción, $E_{ig} - E_q$ y $E_{ig} + E_q$ para cada fonón que pueda mediar en la interacción. La interacción electrón-fonón depende de N_q , el número de ocupación de fonones por lo que el borde de absorción desaparece a bajas temperaturas.

2.4.4. Gráficas de Tauc

Los gráficos de Tauc son de la forma $(\alpha h\nu)^n vs h\nu$ siendo α la absorbancia y $h\nu$ la energía de los fotones. El parámetro n depende del tipo de absorción que se estudia, $n = 2$ para las absorciones directas y $n = 1/2$ para indirectas. De acuerdo con los resultados de las secciones 2.4.2 y 2.4.3, estas gráficas mostrarán una región lineal donde es posible ajustarlas para determinar el bandgap óptico del material como la energía del punto de corte del ajuste con el eje con la abscisa.

2.4.5. Excitones

Cuando una absorción da lugar a una transición entre bandas un electrón pasa a la banda de conducción y un hueco queda en la banda de valencia. Este par electrón-hueco es creado en la misma región del espacio y por eso una interacción Coulombiana puede darse. El electrón puede enlazarse entonces al hueco creando una cuasi partícula llamada excitón. El enlace que se crea es del tipo hidrogenoide, con el electrón y el hueco orbitando entre ellos.

Pero este sistema de tipo hidrogenoide no tendrá los mismos niveles de energía que un átomo de hidrógeno, al igual que ocurre con las impurezas que crean estados superficiales entre las bandas. Para aplicar el modelo de Bohr, debe tenerse en cuenta que el electrón y el hueco se mueven en un medio con una constante dieléctrica ϵ . Además debe considerarse la masa reducida μ del sis-

tema pues las masas efectivas en cada banda no son iguales. Como resultado, los niveles de energía en función del número cuántico n serán

$$E(n) = - \left(\frac{\mu}{m_0} \right) \left(\frac{1}{\epsilon^2} \right) \left(\frac{R_H}{n^2} \right) \quad (2.32)$$

siendo R_H la constante de Rydberg ($13.6eV$). Debido al factor multiplicativo, las energías (en módulo) son mucho menores que en un átomo de hidrógeno. Son del orden de las decenas de meV al igual que con las impurezas Hidrogenoides. Otro efecto paralelo a la reducción de las energías de ligadura es el aumento del radio de Bohr por el cambio en la masa efectiva y la constante dieléctrica del material. El radio estará dado por

$$a^* = \left(\frac{m_0}{\mu} \right) \epsilon n^2 a_H \quad (2.33)$$

en función del radio de Bohr para átomos de hidrógeno a_H . Entonces los radios serán aproximadamente 100 veces mayores que los de un átomo de hidrógeno. Todo esto hace que el excitón sea relativamente fácil de separar. En el caso de celdas fotovoltaicas, los excitones son separados por el campo eléctrico que se genera en la juntura de la celda, lo que se verá más adelante.

2.4.6. Absorción por e^- Libres

En esta sección se explicarán algunas propiedades debido a los electrones libres en un material. Cuando un gran número de electrones tienen estados libres sobre los cuales moverse, pueden responder al campo eléctrico de la radiación moviéndose y apantallando el campo. Dos tipos de sistemas presentan fuertes efectos debido a electrones libres:

- **Metales:** Los metales contienen una gran cantidad de electrones libres pues su banda de conducción está altamente o muy poblada.
- **Semiconductores altamente dopados:** Semiconductores tipo n contienen electrones libres en la banda de conducción mientras que semiconductores tipo p contienen huecos libres en la banda de valencia. A mayor dopaje mayor concentración.

El caso de los metales no será discutido aquí pero el mecanismo del razonamiento es similar al que se empleará en semiconductores pues en ambos casos se trata de electrones libres moviéndose en la banda de conducción.

Al comienzo de la sección de propiedades ópticas se mencionó que todas las propiedades y coeficientes pueden determinarse a partir de la función dieléctrica del material. A continuación se enuncian algunas relaciones entre la función dieléctrica, el índice de refracción complejo y el coeficiente de absorción. El lector interesado puede leer más respecto del origen de estas relaciones en [25, 26].

El índice de refracción complejo será definido de la siguiente forma:

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (2.34)$$

La parte real n , es el índice de refracción ordinario que ya es conocido. La parte imaginaria κ , es el coeficiente de extinción y se relaciona con el coeficiente de absorción de la siguiente forma:

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (2.35)$$

siendo ω la frecuencia de la radiación absorbida y c la velocidad de la luz en el vacío.

Como puede deducirse a partir de las ecuaciones de Maxwell para un medio con susceptibilidad magnética igual a la del vacío, el índice de refracción es igual a la raíz cuadrada de la función constante dieléctrica. Esta relación sigue siendo válida, entonces

$$\tilde{n}^2 = \epsilon(\omega) \quad (2.36)$$

de donde se desprende que las partes imaginaria y real de la función dieléctrica cumplen:

$$Re(\epsilon) = n^2 - \kappa^2 \quad (2.37a)$$

$$Im(\epsilon) = 2n\kappa \quad (2.37b)$$

Una vez definidas las relaciones que serán útiles se desarrollará ahora el modelo de Drude-Lorentz para la función dieléctrica. Se comienza considerando la oscilación inducida en los electrones libres debido al campo eléctrico $E(t)$ oscilante de una onda electromagnética. La ecuación de movimiento es

$$m^* \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + m^* \gamma \frac{d\vec{r}}{dt} = -e\vec{E}(t) = -e\vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.38)$$

La masa efectiva es m^* ya sea la de conducción para electrones o la de

valencia para huecos. El factor γ es la tasa a la que ocurren colisiones que hacen a los portadores perder su energía cinética, es decir $\gamma = \tau^{-1}$ es el inverso al tiempo entre colisiones. Las colisiones con defectos son representadas como una fuerza viscosa (fuerza de Langevin). El último término es la fuerza externa debido al campo eléctrico.

Sustituyendo un $\vec{r} = \vec{r}_0 e^{-i\omega t}$ se despeja el mismo

$$\vec{r} = \frac{e\vec{E}(t)}{m^*(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (2.39)$$

La polarización del material es $\vec{P} = -eN\vec{r}$ siendo N la concentración de portadores libres del sistema. Y recordando la definición del desplazamiento eléctrico

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \epsilon(\omega)\epsilon_0\vec{E} \\ &= \epsilon_0\vec{E} + \vec{P} \\ &= \epsilon_0\vec{E} - \frac{Ne^2\vec{E}(t)}{m^*(\omega^2 + i\gamma\omega)} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Entonces

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{Ne^2}{m^*\epsilon_0} \frac{1}{(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (2.41)$$

En esta ecuación todavía no ha sido tomada en cuenta la polarización del resto del medio. Esta ecuación suele escribirse de la siguiente forma

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (2.42)$$

donde

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m^*\epsilon_0} \quad (2.43)$$

es conocida como la frecuencia de plasma. Para tener en cuenta la polarización del medio lo que se hace es agregar un término \vec{P}_{other} en la ecuación (2.40) lo que convierte la ϵ en

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{other} - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (2.44)$$

O re definiendo la frecuencia de plasma

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{other} \left(1 - \frac{\tilde{\omega}_p^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega)} \right) \quad (2.45)$$

A frecuencias por debajo de $\tilde{\omega}_p$, los portadores libres generarán absorción de luz. Este efecto es conocido como absorción por portadores libres y puede observarse en la región infrarroja bien por debajo de la energía del bandgap, donde se esperaría que el semiconductor sea transparente. Para analizar este efecto se separará la parte real de la imaginaria de la función dieléctrica

$$Re(\epsilon) = \epsilon_{other} \left(1 - \frac{\tilde{\omega}_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right) \quad (2.46a)$$

$$Im(\epsilon) = \frac{\epsilon_{other}\tilde{\omega}_p^2\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (2.46b)$$

Para semiconductores en el infrarrojo cercano, es razonable utilizar la aproximación $\omega/\gamma \gg 1$. Más aún, como el término de portadores libres será pequeño, puede aproximarse $Re(\epsilon) \approx \epsilon_{other}$ y $Im(\epsilon) \ll Re(\epsilon)$. En estas condiciones, usando las ecuaciones (2.37a) y (2.37b) se llega a $n \approx \sqrt{\epsilon_{other}}$ y $\kappa = Im(\epsilon)/2n$. Lo que permite calcular el coeficiente de absorción usando la ecuación (2.35) obteniéndose:

$$\alpha = \frac{\epsilon_{other}\tilde{\omega}_p^2\gamma}{nc\omega^2} = \frac{Ne^2\gamma}{m^*\epsilon_0nc\omega^2} \quad (2.47)$$

Esto muestra que la absorción por portadores libres es proporcional a la concentración de portadores e inversamente proporcional al cuadrado de la frecuencia.

2.4.7. Recombinación entre Bandas

En las secciones anteriores se habló de múltiples procesos de absorción de luz, algunos de los cuales dan lugar a transiciones entre bandas. Si no hubiera algún mecanismo que devuelva los portadores excitados a su estado base, todos acabarían excitados luego de un corto tiempo. En esta sección se hablará de los procesos que dan lugar a transiciones desde la banda de conducción a la banda de valencia regresando los portadores a su estado de menor energía. Los procesos que dan lugar a la recombinación de pares electrón-hueco pueden agruparse en tres tipos. La recombinación térmica, la recombinación radiativa y la recombinación Auger. Los tres tipos tienen su proceso opuesto en el que la transición se da de la banda de valencia a la de conducción. Para el caso radiativo, ya fueron desarrollados en la sección anterior los principales meca-

nismos de absorción estimulada por luz. Se desarrollará ahora los principales conceptos de cada tipo.

Térmica:

Comenzando por la recombinación térmica, la cual consiste en la eliminación de un par $e^- - h^+$ liberando energía en la red cristalina en forma de fonones. El proceso opuesto es la creación de un par $e^- - h^+$ mediante la absorción de un fonón. Este proceso de captura de fonones es el responsable de los electrones libres en los semiconductores intrínsecos y también de la ionización de las impurezas hidrogenoides. Por depender de la concentración de fonones, estos procesos de absorción se debilitan al enfriar el sistema hasta desaparecer a cero Kelvin. Es el motivo por el cual los semiconductores son aislantes a cero Kelvin. El proceso de recombinación vía emisión de fonones en cambio, se mantiene presente a cualquier temperatura y solo depende de la concentración de electrones (n) y huecos (p) por medio de una constante de proporcionalidad B .

$$R = Bnp \tag{2.48}$$

La recombinación térmica (R) se compensa con la generación térmica (G) en equilibrio. En una situación de desequilibrio la generación o la recombinación superarán a la otra, hasta que el sistema regrese al equilibrio. Este es un resultado general que, como se verá, se extiende a todos los procesos de recombinación. Si se escribe el producto de la concentración de portadores en equilibrio como n_0p_0 , Entonces la variación de concentración de portadores respecto al equilibrio será

$$R - G = B(np - n_0p_0) = -\frac{\partial n}{\partial t} \tag{2.49}$$

Auger:

La generación y recombinación Auger consiste en la transferencia de energía de un portador a otro por medio de una colisión. Por ejemplo, una Recombinación Auger vía electrón, como se ve en la figura 2.4(a), un par se recombina y la energía pasa a otro electrón, excitándolo a estados de más energía en la banda de conducción. De forma similar en la recombinación Auger vía hueco, la energía de recombinación pasa a un hueco en la banda de valencia el cual se sumerge más en la banda de valencia por la inversión en los niveles de energía

para huecos.

El efecto de generación Auger también es conocido como ionización por impacto. En estos eventos, un electrón o un hueco con alta energía cede esta energía creando un par como se ve en las figuras 2.4(c) y (d). Claramente este efecto tiene una energía límite dada por el ancho de la región prohibida.

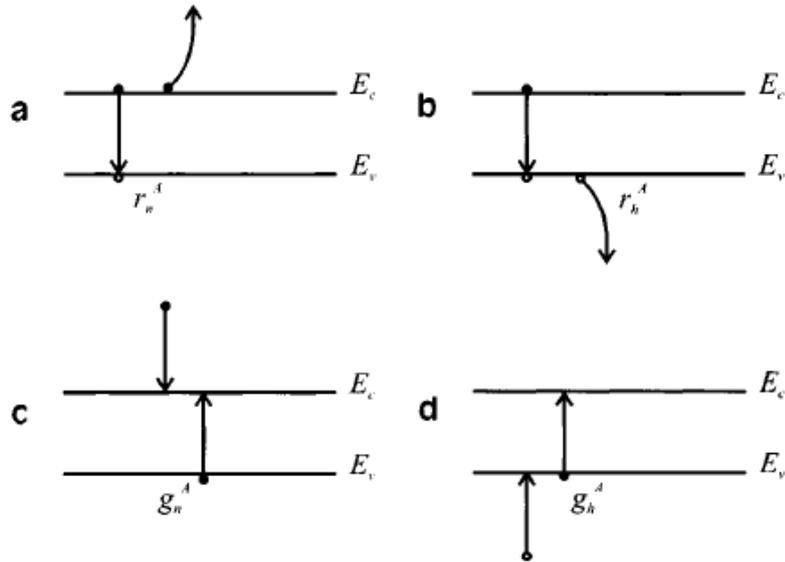


Figura 2.4: Mecanismo de generación y recombinación Auger banda a banda. (a) Recombinación Auger vía electrón. (b) Recombinación Auger vía hueco. (c) Generación Auger vía electrón. (d) Generación Auger vía hueco. Figura de [27]

Radiativa:

Los principales procesos de absorción radiativos inter bandas son las absorciones directas y las indirectas descritas en detalle en la sección anterior. La emisión radiativa es el conjunto de procesos por los cuales al recombinarse un electrón con un hueco se libera la energía en forma de luz. La emisión radiativa se separa en dos, la emisión espontánea y la emisión estimulada. En la figura 2.5 se ilustran estos mecanismos.

Como es sabido todos los sistemas excitados tienden a decaer y la emisión espontánea es uno de los mecanismos para que un electrón excitado decaiga a la banda de valencia emitiendo un fotón con energía igual al ancho del band-gap. La emisión espontánea es proporcional a la concentración de portadores excitados.

La emisión estimulada se da cuando se tiene radiación incidente la cual actúa como catalizador. En este caso, además de depender de la concentración

de portadores excitados, la probabilidad de emisión estimulada dependerá de la intensidad de radiación incidente. Este mecanismo es el inverso de la absorción de luz discutida en la sección anterior, por este motivo, la componente del operador campo electromagnético asociado a la emisión estimulada tienen la misma amplitud que la asociada a la absorción. Esto puede verse en el apéndice A.2 donde esta componente del operador (A.26) es luego descartada para concentrarse en el término de absorción. El significado de esto es que de tener la misma concentración de portadores excitados y no excitados ante la presencia de luz las probabilidades de absorción y generación por este mecanismo serían iguales.

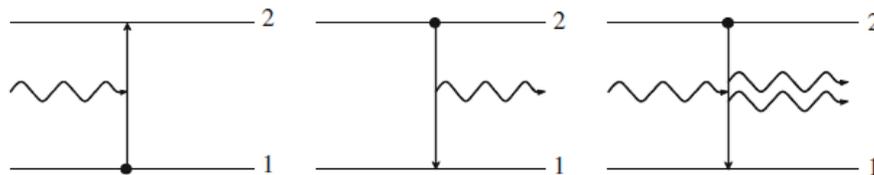


Figura 2.5: Mecanismo de generación radiativa en un sistema de dos niveles (Izquierda). Mecanismo de emisión espontánea en un sistema de dos niveles (Centro). Mecanismo de emisión estimulada en un sistema de dos niveles (Derecha). Figura de [25]

Al analizar la absorción de luz se habló de transiciones directas e indirectas. En la recombinación radiativa las transiciones directas son las predominantes pues al igual que en el caso de la absorción, las transiciones indirectas son mucho menos probables y son superadas por otros mecanismos como térmicos o Auger. Este es el motivo por el cual en los láseres se utilizan semiconductores directos para lograr mayor emisión estimulada.

2.4.8. Recombinación Shockley-Read-Hall (SRH)

Hasta ahora se describieron mecanismos de recombinación sin mencionar en detalle los estados involucrados. Las transiciones entre bandas pueden ocurrir por los tres mecanismos mencionados arriba pero también pueden ocurrir transiciones entre las bandas y estados de defecto situados en la región media del bandgap, tal es el caso de los centros profundos también llamados trampas. Estos estados no se ionizan con la misma facilidad que las impurezas hidrogeniodes pero pueden actuar como estados intermedios en una recombinación de a tramos. La recombinación y la generación pueden darse a través de los

centros profundos en etapas como se muestra en la figura 2.6. Un electrón puede ser capturado tanto desde la banda de valencia, absorbiendo energía por algún mecanismo (en general térmica) o desde la banda de conducción, liberando energía. De la misma forma un centro cargado puede absorber un hueco recombinándolo con el electrón o liberar el electrón a la banda de conducción. Este tipo de recombinación se conoce como recombinación Shockley-Read-Hall.

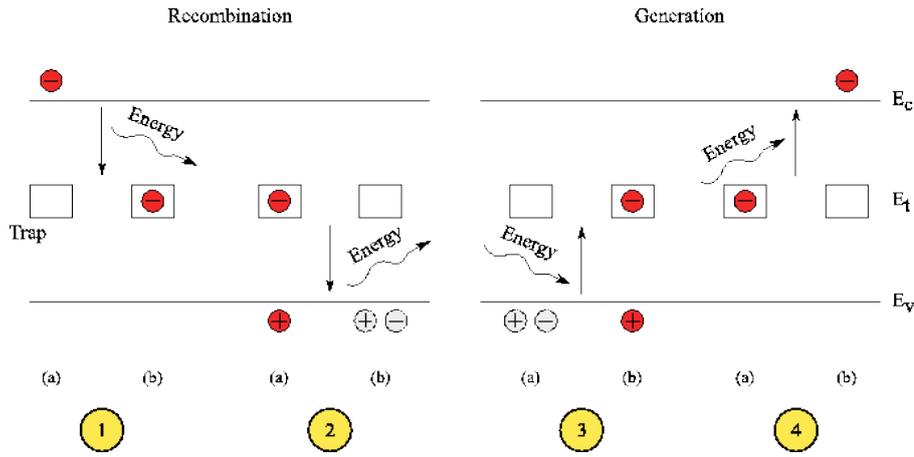


Figura 2.6: Mecanismo de generación y recombinación vía centros profundos. (1) Captura de un electrón libre. (2) Captura de un hueco en la trampa cargada. (3) Emisión de un hueco desde la trampa. (4) Emisión de un electrón desde la trampa cargada.

Para estimar la tasa de recombinación vía centros profundos se comenzará por estudiar la ocupación de estos estados. Una trampa será neutra hasta que atrape un electrón, luego estará negativamente cargada hasta que lo libere a la banda de conducción o lo reemita para que recombine con un hueco de valencia. Para analizar la tasa de recombinación por este mecanismo, primero se estudia la situación de equilibrio donde la tasa de captura de electrones (R_{cn}) por las trampas, puede estimarse como la concentración de trampas (N_t) por la probabilidad de que estén desocupadas ($1 - f(E_t)$), por la concentración de electrones en la banda de conducción (n) y la sección eficaz de captura de electrones (C_n).

$$R_{cn} = C_n N_t (1 - f(E_t)) n \quad (2.50)$$

La función de ocupación de trampas $f(E_t)$ es la distribución de Fermi para la energía de la trampa en condiciones de equilibrio, pero no fuera del equilibrio.

De la misma forma puede calcularse la tasa de emisión para electrones (R_{en}) a la banda de conducción como la concentración de trampas (N_t) por la probabilidad de que estén ocupadas ($f(E_t)$) y la sección eficaz de emisión de electrones (E_n) (Despreciando la concentración de huecos en la banda de conducción pues llenan la banda).

$$R_{en} = E_n N_t f(E_t) \quad (2.51)$$

En equilibrio, la ocupación de trampas es igual a la distribución de Fermi y la tasa de captura y emisión de electrones de conducción deben ser iguales por lo que se llega a la igualdad:

$$E_n = C_n \frac{1 - f_0(E_t)}{f_0(E_t)} n_0 \quad (2.52)$$

Si $f_0(E_t)$ es la distribución de Fermi:

$$f_0(E_t) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_t - E_f}{kT}}} \quad (2.53)$$

Entonces

$$E_n = C_n e^{\frac{E_t - E_f}{kT}} n_0 \quad (2.54)$$

La concentración de electrones en equilibrio puede escribirse en función de la concentración intrínseca de electrones n_i de acuerdo con la ley de acción de masas [21, 27]

$$n_0 = n_i e^{\frac{E_f - E_i}{kT}} \quad (2.55)$$

La energía E_i es el nivel intrínseco, igual a la energía de Fermi (E_f) en un material puro.

$$E_n = C_n n_i e^{\frac{E_t - E_i}{kT}} = C_n n_1 \quad (2.56)$$

Siendo $n_1 = n_i e^{\frac{E_t - E_i}{kT}}$ la concentración en equilibrio en el caso en que $E_t = E_f$; O sea suponiendo que la energía de los defectos está próxima al nivel de Fermi.

Las relaciones obtenidas entre las secciones eficaces de captura y emisión son equivalentes para los huecos. La tasa de captura de huecos de valencia es:

$$R_{cp} = C_p N_t f(E_t) p \quad (2.57)$$

Pues ahora depende de los defectos cargados u ocupados y p indica la concentración de huecos en la banda de valencia. Mientras tanto, la tasa de emisión será

$$R_{ep} = E_p N_t (1 - f(E_t)) \quad (2.58)$$

Las secciones eficaces guardan la misma relación:

$$E_p = C_p p_i e^{\frac{E_i - E_t}{kT}} = C_p p_1 \quad (2.59)$$

con

$$p_1 = n_i e^{\frac{E_i - E_t}{kT}} \quad (2.60)$$

Pasando ahora a la situación fuera de equilibrio, en la cual la recombinación no se anula con la generación, se calcula la tasa neta de captura:

$$R_n = R_{cn} - R_{en} = C_n N_t [n (1 - f(E_t)) - n_1 f(E_t)] \quad (2.61)$$

donde n es la concentración de electrones fuera de equilibrio y n_1 es en equilibrio ($E_t = E_f$). De la misma forma se calcula la tasa neta de captura de huecos

$$R_p = R_{cp} - R_{ep} = C_p N_t [p f(E_t) - p_1 (1 - f(E_t))] \quad (2.62)$$

con p la concentración de huecos fuera de equilibrio y p_1 en equilibrio ($E_t = E_f$). Las distribuciones en estos casos son diferentes a la de Fermi pues no es una situación de equilibrio.

En condiciones estacionarias las tasas de recombinación de electrones y huecos serán iguales, entonces las tasas R_n y R_p serán iguales:

$$C_n N_t [n (1 - f(E_t)) - n_1 f(E_t)] = C_p N_t [p f(E_t) - p_1 (1 - f(E_t))] \quad (2.63)$$

Re ordenando puede despejarse la función de distribución fuera del equilibrio:

$$f(E_t) = \frac{C_n n + C_p p_1}{C_n(n + n_1) + C_p(p + p_1)} \quad (2.64)$$

Una vez que se tiene una expresión para la función de distribución fuera del equilibrio, puede sustituirse en cualquiera de las expresiones para la tasa de captura. Recordando que n_1 y p_1 son concentraciones en equilibrio y que por este motivo y de acuerdo con la ley de acción de masas[21, 27] puede escribirse el producto $n_1 p_1$ como

$$n_1 p_1 = n_i^2 \quad (2.65)$$

Entonces sustituyendo (2.64) en (2.61) y utilizando (2.65) se obtiene la tasa neta de captura

$$R_n = R_p = \frac{C_n N_t C_p (np - n_i^2)}{C_n(n + n_1) + C_p(p + p_1)} \quad (2.66)$$

Lo primero que se desprende de este resultado es que en situaciones de equilibrio el término np satisface la ley de acción de masas por lo que la recombinación neta será nula, al igual que ocurre con la recombinación térmica entre bandas. Fuera del equilibrio puede pasar que esta tasa sea positiva implicando que la cantidad de portadores libres está reduciéndose hasta llegar al equilibrio o que sea negativa, en cuyo caso este mecanismo estará actuando para aumentar la concentración de portadores, es decir es una tasa de generación.

Esta expresión puede ponerse en función de la vida media de los portadores, las cuáles se definirán como

$$\tau_n = \frac{1}{N_t C_n} \quad (2.67a)$$

$$\tau_p = \frac{1}{N_t C_p} \quad (2.67b)$$

Con estas definiciones las tasas quedan

$$R_n = R_p = \frac{(np - n_i^2)}{\tau_p(n + n_1) + \tau_n(p + p_1)} \quad (2.68)$$

Si además se separa las concentraciones fuera del equilibrio en dos, $n = n_0 + \delta n$ y $p = p_0 + \delta p$

$$R = \frac{n_0 \delta p + p_0 \delta n + \delta p \delta n}{\tau_p (n_0 + \delta n + n_1) + \tau_n (p_0 + \delta p + p_1)} \quad (2.69)$$

Si además de esto se asume un cierto dopaje para el material, tipo n por ejemplo, las concentraciones en equilibrio de electrones superarán ampliamente a las de huecos. Más aún, la concentración n_0 superará a n_1 pues esta fue definida para una energía de Fermi igual a la de los defectos, próxima al medio del bandgap, o sea similar a la concentración intrínseca n_i . Entonces

$$R = \frac{\delta p n_0}{\tau_p n_0} = \frac{\delta p}{\tau_p} \quad (2.70)$$

Si por el contrario, se trata de un material tipo p el resultado será

$$R = \frac{\delta n}{\tau_n} \quad (2.71)$$

Esto significa que sin importar el tipo de dopaje el tiempo medio de vida de los portadores siempre es el de los portadores minoritarios. o sea que en un material tipo n, el tiempo de vida es el de los huecos y en un tipo p es el de los electrones. Si bien parece anti-intuitivo esto tiene sentido si se piensa que en un material tipo n siempre habrá electrones libres pues se originan en los defectos rasantes mientras que los huecos que haya, estarán rodeados de electrones con los que recombinar y recombinarán hasta que sean agotados. Por este motivo la recombinación estará definida por la concentración de portadores minoritarios y su vida media.

2.4.9. Recombinación vía Estados Superficiales

Todos los materiales tienen una superficie y ya sea que se la considere como defectos u otro tipo diferente de estados, las superficies dan lugar a propiedades que juegan un rol importante en el material. Los estados superficiales son estados localizados con energías dentro de la región prohibida del bandgap como se verá en la próxima sección. Sobre la superficie habrá estados localizados con una cierta concentración, la cual en este caso estará en unidades de superficie y no volumen. Estos estados situados en la región del bandgap pueden actuar de la misma forma que los centros profundos, como estados de tránsito en una recombinación en etapas. Por lo tanto y razonando igual que en el caso anterior, habrá una tasa de recombinación por unidad de superficie (R_s) de la

forma[28]

$$R_s = \frac{C_{ns}N_{ts}C_{ps}(np - n_i^2)}{C_{ns}(n + n_1) + C_{ps}(p + p_1)} \quad (2.72)$$

Los subíndices s se usan para indicar que en este caso son las cantidades restringidas a la superficie del material y por ende tienen valores distintos. Este resultado da lugar a tiempos de vida por recombinación superficial que son diferentes a los obtenidos para la recombinación Shockley-Read-Hall y los que se obtendría desarrollando la ecuación (2.49) de esta forma.

A continuación se discutirá brevemente como tratar todos estos tiempos medios asociados a cada proceso.

2.4.10. Tiempos medios de vida

El concepto de vida media es muy utilizado en la literatura y es muy usado en este trabajo por lo que será útil definir los tiempos de los que se habla y se hablará más adelante. El tiempo de vida es uno de los parámetros más importantes en la caracterización de dispositivos. Ya se habló de los tiempos de vida de recombinación asociados a cada proceso de recombinación. Estos tiempos son los tiempos que pasa un portador libre excitado en la banda de conducción si son electrones, o en la banda de valencia si son huecos.

El tiempo de vida de los portadores mayoritarios depende del tiempo de vida que tienen los portadores minoritarios.

El tiempo de recolección de cargas (τ_{cc}) es el tiempo que un portador necesita para atravesar el material y ser extraído por un contacto. Este tiempo incluye el tiempo que el portador pasa libre pero también el que pasa atrapado en trampas.

$$\tau_{cc} = \tau_{libre} + \tau_{trampas} \quad (2.73)$$

En el caso de los tiempos de vida, que dependen de la recombinación, en los que hay muchos procesos, cada uno con un tiempo de vida propio, los cuales representan la vida de los portadores si solo hubiera un proceso de recombinación. Es necesario tener en cuenta cómo será el tiempo medio de vida efectivo ya que al hacer una medida el tiempo efectivo es el que se determinará, el cual, es el resultado de la superposición de todos los procesos que ocurren a la vez. Además los tiempos de vida de cada proceso de recombinación dependerán

de la concentración de portadores. Por ejemplo, la recombinación Auger es de las más rápidas, pero para que este fenómeno ocurra de forma que sus efectos sean visibles e importantes se requiere muy altas concentraciones de portadores en el material, de otra forma el fenómeno será muy poco probable.

Al medir el tiempo de vida efectivo de una celda, entonces, se obtiene un tiempo de respuesta efectivo que depende de todos los procesos en la celda. Independientemente de su origen, estos tiempos son los que se desea obtener al estudiar una celda pues son los que marcan el comportamiento de la misma.

Si además hay procesos de recombinación por estados superficiales, se los considera como otro proceso más y se añade un término a la ecuación. Los tiempos efectivos, sean de vida o de recolección, son los tiempos que se determinan experimentalmente y por eso es importante conocer su origen.

2.5. Estados Superficiales

La superficie de un semiconductor está cubierta de orbitales incompletos. Estos orbitales pueden enlazarse entre ellos lo que lleva a relajaciones en las posiciones de los átomos. Los orbitales incompletos también pueden absorber y enlazarse con otros átomos como oxígeno, si está en contacto con la atmósfera, o cualquier elemento que se desee colocar en la superficie. En ambos casos se crean estados electrónicos superficiales. Debido a la acumulación de cargas en la superficie, las cargas en el interior del semiconductor pueden re ordenarse y provocar doblamiento de la estructura de bandas.[\[29\]](#)

Cuatro situaciones pueden darse entonces, además de las bandas planas, puede tenerse un doblamiento de las bandas. En este caso la región próxima a la superficie perderá sus cargas móviles mayoritarias debido a la repulsión por las cargas superficiales (si estas son del mismo tipo) dejando una región solo con los núcleos que apantallan el campo de las cargas superficiales. Si este efecto es muy fuerte puede ocurrir una inversión, las bandas se doblan hasta llegar al nivel de Fermi atrayendo portadores minoritarios, lo que provoca una inversión del dopaje en la región próxima a la superficie como ocurre en un transistor MOS cuando está activo. Finalmente si la carga superficial es opuesta a la de los portadores mayoritarios estos son atraídos a la superficie, esto se llama acumulación y puede verse un esquema de los cuatro estados en la figura [2.7](#).

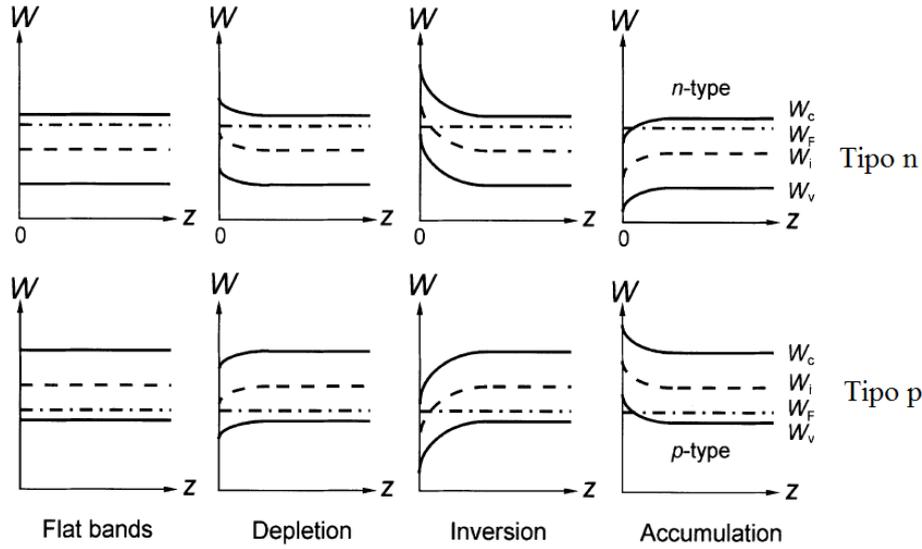


Figura 2.7: Diagrama de bandas mostrando las bandas planas, doblamiento (Depletion), inversión y acumulación para semiconductores tipo n y tipo p (esquemáticamente). En las gráficas, z mide la distancia hacia el interior del material, W es la energía, W_v es la banda de Valencia, W_f es el nivel de Fermi, W_i es punto medio del bandgap y W_c es la banda de Conducción. Figura de [29]

Los estados superficiales tendrán energías diferentes a los estados del bulk, por lo que sus funciones de onda estarán localizadas en la superficie. Para que esto sea así, las funciones de onda deben decaer exponencialmente tanto hacia el vacío como hacia el interior del Sólido. Entonces las energías de estos estados serán reales pero los vectores de onda serán complejos.[29]

Permitiendo que los vectores de onda sean complejos, pueden calcularse los niveles de energía obteniéndose estados con energías reales dentro del bandgap en el borde de la zona de Brillouin, pero por sus vectores de onda complejos no pueden ser ocupados en el bulk, ya que dan lugar a funciones de onda que son exponenciales reales.[29] Llamaremos a estos estados virtuales. Como ejemplo podría calcularse los niveles de energía para una cadena unidimensional con átomos idénticos usando el modelo de electrones casi libres[19, 22], pero permitiendo que los vectores de onda tomen valores en el borde de zona de la forma:

$$\vec{k} = \frac{\pi}{a} + iq \quad (2.74)$$

Siendo a la constante de red. De esta forma soluciones virtuales con vectores de onda complejos se obtienen[29] pero que no tienen sentido físico en el bulk pues son ondas que crecen exponencialmente y no pueden ser normalizadas. Aunque

en la superficie, estos estados son relevantes pues dan lugar a funciones de ondas evanescentes que también decrecen hacia el vacío. Los estados superficiales tienen funciones de onda como en la figura 2.8 tanto si absorbieron un átomo en la superficie (abajo) o no (arriba).

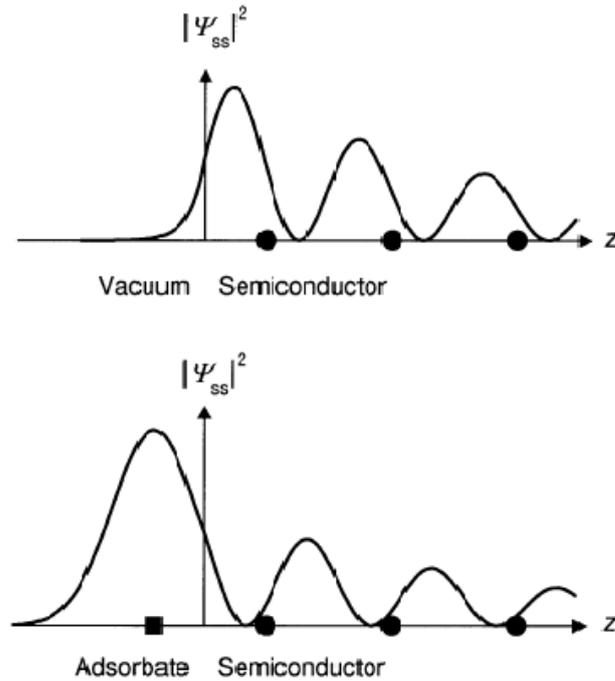


Figura 2.8: Módulo de la función de onda para estados superficiales de un superficie libre (arriba) y de una superficie con un átomo absorbido (abajo). Figura de [29]

Estos estados dan lugar a niveles de energía dentro de la región del bandgap tanto si se calcula con el modelo de electrones casi libres como con el modelo LCAO.[29]

Los átomos absorbidos en la superficie forman enlaces y antienlaces como se explicó en el método LCAO (sección 2.2.2). Esto da lugar a estados ocupados y libres en la región del bandgap. La electronegatividad (capacidad de un átomo para atraer a los electrones, cuando forma un enlace químico) de los átomos frente al sustrato será importante pues define el comportamiento del átomo absorbido. Los estados superficiales debido a los átomos absorbidos se comportarán como impurezas donoras o aceptoras.[29] Un átomo con electronegatividad mayor a la del sustrato tenderá a absorber un electrón cargándose negativamente. Por el contrario si la electronegatividad del sustrato es mayor, el átomo entregará un electrón al bulk y se cargará positivamente.

2.5.1. Ocupación y Transporte por los Estados Superficiales

Si un estado superficial se encuentra ionizado o neutro dependerá de su posición respecto del nivel de Fermi del bulk. Si los estados superficiales están cargados, necesariamente habrá doblamiento de las bandas debido al reordenamiento de las cargas en el interior, y en equilibrio térmico, se modificarán las bandas para conservar la condición de neutralidad de carga.

$$Q_{ss} + Q_{sc} = 0 \quad (2.75)$$

Siendo la carga acumulada en los estados superficiales (Q_{ss}) y la carga acumulada en la región del bulk mas próxima a la superficie (Q_{sc}).

Si los estados superficiales permanecen neutros, los que serían estados aceptores por sobre el nivel de Fermi o estados donores por debajo, no habrá re distribución de cargas y las bandas permanecerán planas.

En cambio cuando los estados superficiales se encuentran cargados, estos atraerán o repelerán los portadores dentro del bulk doblando las bandas y creando una región de doblamiento o inversión cuya carga total será igual y opuesta a la de los estados superficiales.

En condiciones de doblamiento, la región próxima a la superficie donde las bandas se doblan se encuentra sin portadores libres por lo que no habrá conducción en ella. En cambio, en situaciones de acumulación o inversión esta región se encuentra con igual o mayor concentración de portadores por lo que la conducción paralela al plano de la superficie puede ser importante. La conductividad en esta región estará dada por la correspondiente al bulk más un término extra:

$$\Delta\sigma = e(\mu_{ns}\Delta n + \mu_{ps}\Delta p) \quad (2.76)$$

Siendo μ_{ns} y μ_{ps} la movilidad superficial para e^- y h^+ respectivamente. Esta movilidad será diferente a la del bulk pues además de la dispersión por colisiones con defectos hay contribuciones por colisiones con la superficie del material y con el límite de la región del espacio de cargas (región del doblamiento de las bandas) las cuales tendrán un tiempo característico diferente. Por lo cual la movilidad en esta región sería menor a del bulk pero la concentración de portadores sería mayor así que hay casos en los que la conductividad total puede ser mayor vía la superficie.

2.6. Junturas Semiconductoras

Se ha mencionado hasta ahora el origen de las corrientes dentro de un semiconductor y el origen de los portadores libres que permiten estas corrientes. Teniendo en cuenta estos elementos, ahora se hablará de la estructura básica que da origen a casi todos los dispositivos electrónicos incluidas las celdas fotovoltaicas de estado sólido, la juntura $p-n$. Una juntura $p-n$ se da en un semiconductor cuyo dopaje cambia abruptamente en una región del espacio de tipo p a tipo n .

Considere dos semiconductores con dopaje diferente. El material tipo n , estando a temperatura ambiente, tendrá concentración de electrones libres n que, en el comportamiento extrínseco, será igual a la concentración de impurezas donoras ionizadas N_d^+ . Ya que puede asumirse, que por la energía térmica del sistema, todas las impurezas estarán ionizadas. De la misma forma la concentración de huecos del material tipo p será entonces la concentración de aceptores ionizados N_a^- cuya totalidad se considera ionizados.

Suponga entonces que se crea una juntura uniendo estos dos materiales, del lado n habrá una gran concentración de electrones y del lado p una gran concentración de huecos. Esta diferencia de concentraciones creará una corriente de difusión al unir los materiales. Los electrones próximos a la unión se moverán por difusión hacia el material tipo p y los huecos próximos a la unión se moverán hacia el material tipo n . Al cambiar de material, los electrones y los huecos serán portadores minoritarios en el lado p y n respectivamente, por lo que recombinarán rápidamente. Las cargas difundidas dejan una concentración N_d^+ de impurezas ionizadas próximas a la unión del lado n y una concentración N_a^- de impurezas ionizadas próximas a la unión del lado p . Una región de cargas netas no nulas se crea próxima a la región de la juntura. Esta región se llama región de espacio de cargas o de agotamiento, por ser una región sin cargas libres. La corriente de difusión no puede continuar para siempre, la región de espacio de cargas se hace cada vez más ancha y se genera un campo eléctrico debido a las cargas netas originadas por los iones que no son apantallados por los portadores libres. El campo eléctrico va de los iones con carga $+$ en el material tipo n hasta los iones con carga $-$ en el material tipo p . Este campo eléctrico se opone a la corriente por difusión y a medida que más portadores libres se recombinan más intenso se vuelve el campo eléctrico, hasta que anula la corriente por difusión debido a la fuerza eléctrica.

En el equilibrio entonces la difusión de portadores desde donde son mayoritarios hacia donde son minoritarios es detenida por la fuerza eléctrica debido a los iones “no apantallados” que se encuentran en la superficie. Los niveles de Fermi de cada lado serán iguales pues los portadores están en equilibrio. Se tiene una región donde solo hay iones mas no cargas libres próxima a la juntura como se muestra en la figura 2.9.

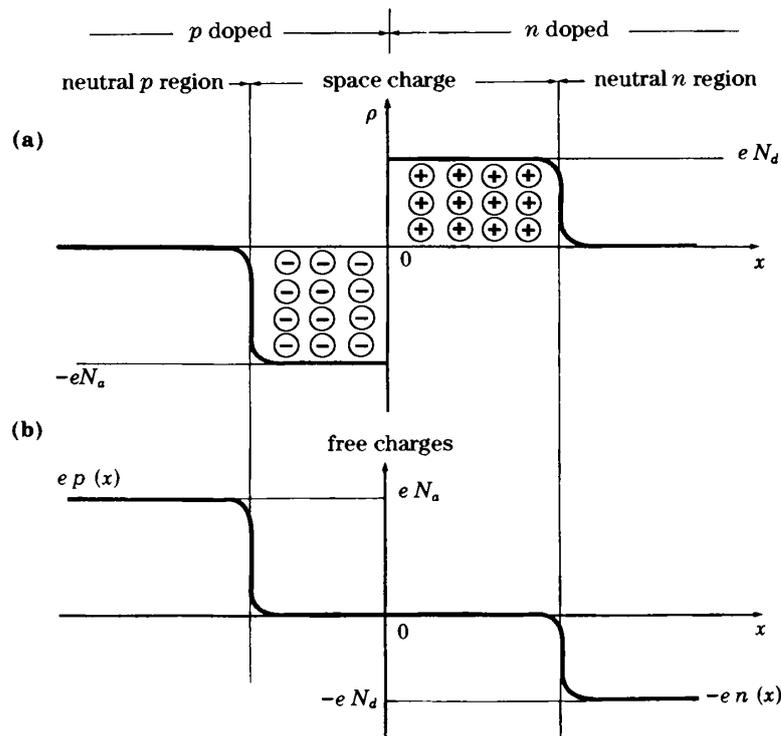


Figura 2.9: (a) Densidad de carga ρ y (b) concentración de cargas libres en una juntura np. Figura de [21]

La carga neta en cada lado de la juntura será igual y opuesta a la del otro lado. El ancho de la región de agotamiento de cargas dependerá de la concentración de impurezas dopantes y el lado con mayor concentración tendrá un ancho menor, pues la concentración de cargas es mayor.

Debido a esta región de campo eléctrico, los portadores enfrentarán una barrera de potencial al intentar cruzar. Esta barrera evitará que los electrones crucen al lado p y que los huecos crucen al lado n, pero no se opondrá a que se muevan en la dirección contraria. Los portadores minoritarios de cada lado pueden “caer” desde esta barrera de potencial hacia donde son mayoritarios pero no viceversa. Esto se traduce en un doblamiento de las bandas de valencia y conducción al igual que ocurría con las superficies al cargarse los estados

superficiales. Ver figura 2.10.

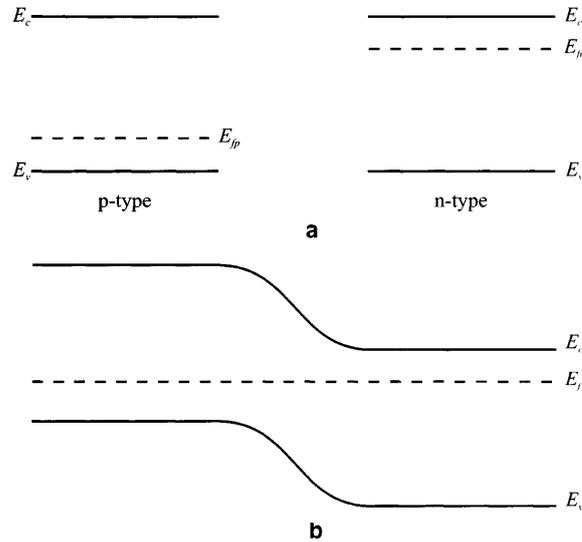


Figura 2.10: (a) Diagrama de bandas cuando los semiconductores tipo p y tipo n no están unidos y (b) diagrama de bandas en una juntura np. Se genera un doblamiento de las bandas debido a la acumulación de cargas. Figura de [27]

En equilibrio puede pensarse que la corriente de difusión de portadores mayoritarios hacia el lado minoritario, es anulada por la corriente de arrastre debido al campo eléctrico. Si se aplica un potencial a la juntura, se observarán comportamientos muy distintos dependiendo de la dirección en que se aplique el potencial.

Si el potencial se aplica generando un campo eléctrico en el mismo sentido que el campo eléctrico generado en el espacio de cargas, el doblamiento de las bandas aumenta y la barrera de potencial también. En este sentido entonces solo habrá una corriente muy pequeña, llamada corriente de saturación, la cual se origina en los pares electrón-hueco generados térmicamente. Estos pares que pueden formar excitones al ser generados, son separados por el campo eléctrico del espacio de cargas haciendo que el electrón y el hueco se muevan en direcciones opuestas hacia donde sean mayoritarios. Estos portadores son generados dentro del espacio de cargas y “caen” desde la barrera de potencial hacia el otro lado. La corriente neta será de arrastre de portadores minoritarios generados térmicamente. Esta corriente no dependerá del campo aplicado pues solo depende de la tasa de generación térmica. Es una corriente de tipo difusivo la cual depende de la concentración de portadores minoritarios de cada lado de la juntura (n_p y p_n). [21, 30]

2.6.1. Análisis Cuantitativo de la Juntura

Las concentraciones de portadores para un semiconductor en régimen de saturación (cuando todas las impurezas se consideran ionizadas) puede escribirse en función de: la densidad de estados efectiva de la banda de conducción N_c y de valencia N_v (las cuales son parámetros del material), la energía del nivel de Fermi y las energías mínimas y máximas de las bandas de conducción y valencia respectivamente.[21] (Además las concentraciones de portadores mayoritarios serán igual a la de impurezas)

$$p_p = N_a = N_v e^{\frac{-(E_{f,p} - E_{v,p})}{kT}} \quad (2.77a)$$

$$n_p = N_c e^{\frac{-(E_{c,p} - E_{f,p})}{kT}} \quad (2.77b)$$

$$n_n = N_d = N_c e^{\frac{-(E_{c,n} - E_{f,n})}{kT}} \quad (2.77c)$$

$$p_n = N_v e^{\frac{-(E_{f,n} - E_{v,n})}{kT}} \quad (2.77d)$$

Siendo p_p la concentración de huecos en la banda de valencia del lado tipo p y n_p la concentración de electrones en la banda de conducción del lado tipo p. En el material tipo n, n_n es la concentración de electrones en la banda de conducción y p_n la concentración de huecos en la banda de valencia. Puede verse a partir de estas ecuaciones y recordando la ley de acción de masas (2.65) que

$$n_n p_n = p_p n_p = N_c N_v e^{\frac{-E_g}{kT}} = n_i^2 \quad (2.78)$$

aquí E_g es la energía del bandgap y está explícita la dependencia de la concentración de portadores minoritarios con la temperatura.

Diferencia de Potencial en la Juntura

La diferencia de potencial en una juntura en equilibrio (ϕ) puede calcularse a partir de la diferencia de energía entre los mínimos de las bandas de conducción del lado tipo p y tipo n

$$e\phi = -e(V_p - V_n) = E_{c,p} - E_{c,n} \quad (2.79)$$

usando (2.77a), (2.77b), (2.77c) y (2.78) se obtiene

$$\phi = \frac{E_g}{e} + \frac{kT}{e} \log \frac{N_a N_d}{N_c N_v} \quad (2.80)$$

Lo que muestra que el potencial de la juntura es levemente menor al bandgap para temperaturas mayores a cero. Este resultado puede usarse para re escribir las relaciones entre portadores mayoritarios y minoritarios en ambos lados de la juntura usando (2.77a), (2.77b), (2.77c), (2.77d):

$$\frac{n_p}{n_n} = \frac{p_n}{p_p} = e^{\frac{-e\phi}{kT}} \quad (2.81)$$

En el caso en que se aplica un potencial sobre la juntura, la concentración de portadores en el espacio de cargas se modificará y el ancho también, pues el potencial en la juntura es otro. La nueva concentración será n_p^V :

$$\frac{n_p^V}{n_n^V} = \frac{n_p}{N_d} = e^{\frac{-e(\phi-V)}{kT}} \quad (2.82)$$

usando la ec. (2.81) la concentración de portadores minoritarios cuando hay un potencial aplicado puede escribirse como

$$n_p^V = n_p e^{\frac{eV}{kT}} \quad (2.83)$$

La diferencia de concentración de portadores minoritarios entre la condición de equilibrio (sin potencial aplicado) y cuando hay un potencial aplicado puede escribirse en función de la concentración en equilibrio de la forma:

$$\Delta n^V = n_p^V - n_p = n_p \left(e^{\frac{eV}{kT}} - 1 \right) \quad (2.84)$$

Corriente Inducida en la Juntura

En la juntura, en condiciones estacionarias, se puede calcular la densidad de corriente como la variación en la concentración de portadores respecto al equilibrio, por la velocidad de difusión, por la carga de los portadores. La velocidad de difusión puede escribirse como $\sqrt{\frac{D_e}{\tau_n}}$. [21] Entonces la corriente de electrones será

$$J_e = e \sqrt{\frac{D_e}{\tau_n}} n_p \left(e^{\frac{eV}{kT}} - 1 \right) \quad (2.85)$$

Lo mismo ocurre con los huecos, estos también generan una corriente de la misma forma que los electrones, debido al cambio en su concentración respecto al equilibrio:

$$J_h = e \sqrt{\frac{D_h}{\tau_p}} p_n \left(e^{\frac{eV}{kT}} - 1 \right) \quad (2.86)$$

estas dos corrientes son en sentidos opuestos pero formadas por cargas de signos opuestos por lo que se suman.

Puede verse de las ecuaciones (2.85) y (2.86) que cuando el potencial aplicado es en el mismo sentido que el potencial de la juntura entonces solo habrá una pequeña corriente a la que llamamos corriente de saturación y que depende de la concentración de portadores minoritarios de cada lados de la juntura:

$$I_{sat} = eA \left(\sqrt{\frac{D_e}{\tau_n}} n_p + \sqrt{\frac{D_h}{\tau_p}} p_n \right) \quad (2.87)$$

En esta expresión, D y τ son los coeficientes de difusión y las vidas medias de cada tipo de portador. A es el área de la juntura y e es la carga de los portadores. Los términos de la corriente de electrones y huecos se suman pues las cargas son de signo opuesto.

Por el contrario, si el campo eléctrico generado por el potencial aplicado es opuesto al que hay en el espacio de cargas, este se verá atenuado y la barrera de potencial se reducirá. Como resultado, cuando el potencial aplicado se acerca a $\frac{E_g}{e}$, la barrera de potencial disminuye lo suficiente para que aumente la probabilidad de que los portadores la atraviesen. A partir de este voltaje, la corriente inducida crecerá rápidamente.

De acuerdo con el resultado de las ecuaciones (2.85) y (2.86), se obtiene una expresión para la corriente tanto para voltajes negativos como positivos[21, 30]

$$I(V) = I_{sat} \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (2.88)$$

Esta ecuación es conocida como la ecuación del diodo o modelo de Schokley. Las corrientes inducidas por el voltaje pueden verse en la figura 2.11.

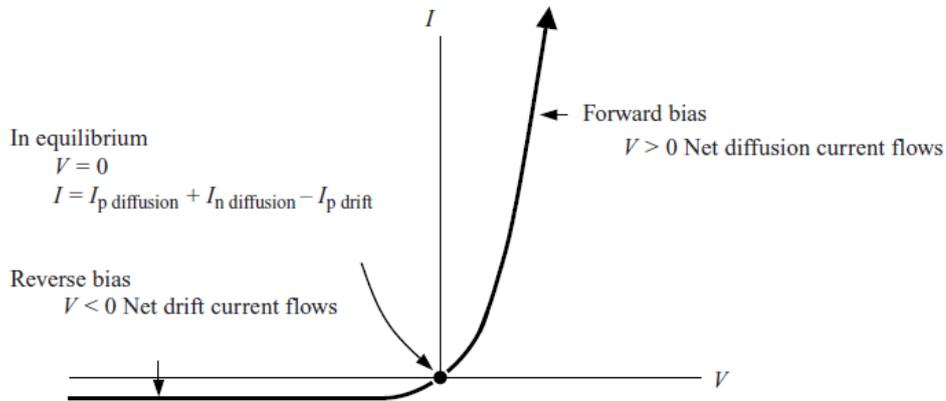


Figura 2.11: Corriente en una juntura $p - n$ en función del voltaje aplicado. Se puede ver la corriente de saturación para los voltajes con mismo sentido que el de la juntura y el crecimiento abrupto cuando el voltaje es opuesto al de la juntura. Figura de [30]

Este es el modelo más simple del comportamiento que se obtiene de una juntura y permite entender el funcionamiento de los diodos, por ejemplo, los cuales son dispositivos electrónicos no lineales que actúan como válvulas de corriente permitiendo la conducción en una sola dirección.

2.6.2. Celdas Fotovoltaicas

Una celda fotovoltaica funciona de la misma forma que un diodo en condiciones de oscuridad. Pero en condiciones de iluminación es que, debido a los procesos de absorción descritos en 2.4, la concentración de portadores cambia. Al absorberse luz se crean pares e^-h^+ que son separados en el espacio de cargas por el campo eléctrico al igual que pasa con los generados por agitación térmica que dan lugar a la corriente de saturación. Como resultado se obtiene una corriente extra o fotocorriente que es en el mismo sentido que la corriente de saturación. Esta corriente es debida a los portadores fotogenerados y arrastrados por el campo eléctrico, por lo que no dependerá de la concentración de portadores ni del potencial aplicado. Solo dependerá de la tasa de generación y recombinación. Los portadores generados dentro del material, ya sea del lado p o n , deben moverse hasta la juntura para poder ser separados y que cada portador se dirija hacia la región donde son mayoritarios. Es hasta ese momento que las probabilidades de recombinación son altas pues uno de los dos se encuentra en una región donde es un portador minoritario. Dado que

los portadores tienen una vida media debido al tiempo medio de recombinación, ese es el tiempo que tienen para difundir hasta el espacio de cargas y ser separados. Puede definirse entonces una longitud máxima que, en promedio, podrán difundir los portadores sin recombinarse. La misma dependerá de la vida media y del coeficiente de difusión de los portadores minoritarios pues rigen los mecanismos de recombinación. Esta longitud es llamada la longitud de difusión de los portadores minoritarios:

$$L_h = \sqrt{D_h \tau_p} \quad (2.89)$$

Cuando los huecos son minoritarios y

$$L_e = \sqrt{D_e \tau_n} \quad (2.90)$$

Cuando son los electrones.

Los portadores minoritarios que son generados a una distancia mayor a la distancia de difusión correspondiente muy probablemente recombinen antes de llegar al espacio de cargas. Por este motivo, al estimar la fotocorriente, si se supone que la generación es uniforme en todo el material, la corriente será la tasa de generación de portadores por unidad de volumen (G) por el área de la juntura (A), por el ancho del espacio de cargas (W) más la distancia de difusión de los portadores minoritarios de cada lado, por la carga e .

$$I_{light} = eAG(L_h + W + L_e) \quad (2.91)$$

Por lo tanto, la corriente total en una celda bajo iluminación para cualquier voltaje aplicado será:

$$I(V) = I_{sat} \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - I_{light} \quad (2.92)$$

Algunos parámetros importantes que son reportados al evaluar una celda fotovoltaica y que pueden verse en la figura 2.12 son:

- La corriente de corto circuito I_{sc} , medida cuando el potencial aplicado es cero.
- El voltaje de circuito abierto V_{oc} , medido cuando la corriente es cero.
- La corriente I_{max} y el voltaje V_{max} correspondientes al punto de mayor potencia de funcionamiento ($P = VI$) de la curva voltaje contra corriente.

te.

- El factor de llenado (FF) definido como

$$FF = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (2.93)$$

se trata de la relación entre el área de los rectángulos que tienen la corriente y el voltaje de lados. Este parámetro normalmente está entre 0.7 y 0.85 para una celda solar comercial de Si .

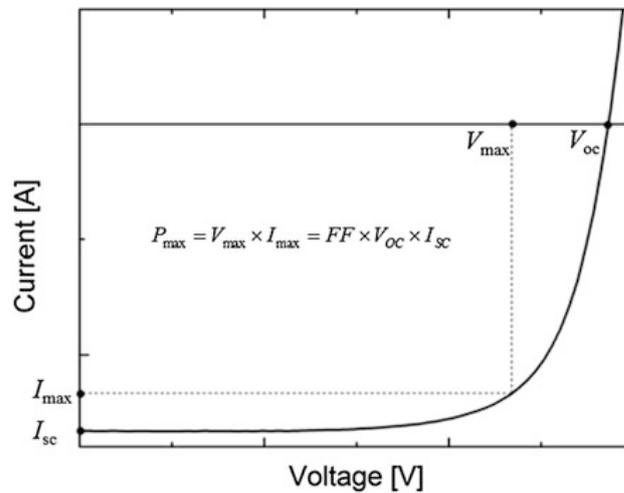


Figura 2.12: Curva típica de voltaje contra corriente para una celda fotovoltaica bajo iluminación. Figura de [31]

Conociendo estas propiedades de una celda es posible calcular la eficiencia de la misma dividiendo la potencia máxima de la celda entre la potencia incidente o

$$\eta = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{AE_0} \quad (2.94)$$

donde A es el área efectiva de la celda y E_0 es la intensidad Global de radiación promedio incidente sobre la superficie de la tierra tras atravesar 1.5 masas de aire ($E_0 \approx 1000W/m^2$). Esta intensidad se define como la intensidad medida en un día despejado, con el sol a 48.19° desde el zenit y contando las contribuciones por dispersiones, no solo la incidencia directa. Esta es la intensidad estándar utilizada para reportar caracterizaciones de celdas solares fotovoltaicas.

En la práctica al caracterizar celdas fotovoltaicas hay factores que no son tenidos en cuenta por el modelo de Shockley,[32, 33] como la resistencia interna del semiconductor y los contactos las cuales pueden modelarse como una

resistencia R_s en serie. Para voltajes altos en comparación con V_{oc} los diodos y las celdas muestran un comportamiento óhmico. Las fugas de corriente, la recombinación fuera del espacio de cargas y los posibles cortocircuitos en lugares puntuales de la juntura que pueden modelarse como una resistencia R_{sh} en paralelo a la celda. Las pérdidas por recombinación en el espacio de cargas, son contempladas añadiendo lo que se llama factor de idealidad. Se trata de un factor m dividiendo en la exponencial de la ecuación (2.92) de acuerdo con la teoría de Sah Noyce Shockley.[34] En el caso ideal este factor será igual a 1, mientras que la recombinación de portadores en el espacio de cargas mediada por trampas localizadas (SRH) próximas al nivel de Fermi, resultará en un factor de idealidad de 2. Valores diferentes de 1 y 2 son debido a procesos más complejos.[35] Todo esto afecta el factor de llenado (FF) y por tanto la eficiencia η . Es posible modelar entonces una celda como el circuito equivalente de la figura 2.13

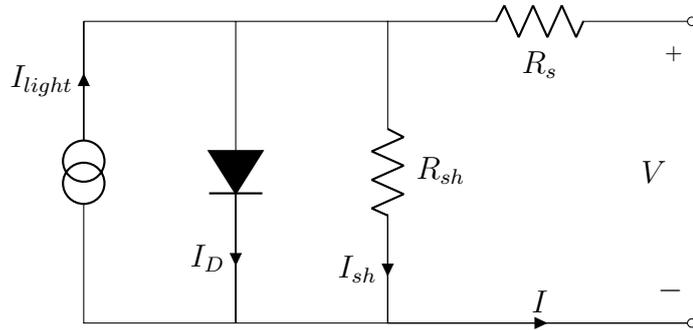


Figura 2.13: Circuito equivalente de una celda solar genérica.

La corriente fotogenerada está representada por la fuente de corriente. El modelo de Shockley da lugar a la corriente I_D a través del diodo teniendo en cuenta la caída de potencial por la resistencia R_s . La corriente I_{sh} a través de la resistencia R_{sh} representa las pérdidas, y la corriente, a través de R_s es la corriente total en la celda. La relación entre la corriente y el voltaje estará dada por la siguiente expresión

$$I = I_0 \left(e^{\frac{q(V - R_s I)}{m k_b T}} - 1 \right) + \frac{V - R_s I}{R_{sh}} - I_{light} \quad (2.95)$$

Esta expresión solo puede ser evaluada numéricamente, pero utilizando la función W de Lambert, la cual es definida como la función inversa de $y = xe^x$ (es

decir $lamW(y = x)$, se obtiene una expresión para la corriente:[32]

$$I = \frac{V}{R_s} - \frac{R_{sh}(R_s I_{light} + R_s I_0 + V)}{R_s(R_{sh} + R_s)} + \frac{mk_b T}{q R_s} lamW \left[\frac{q R_s I_0 R_{sh}}{(R_s + R_{sh}) mk_B T} e^{\frac{R_{sh} q (R_s I_{light} + R_s I_0 + V)}{mk_b T (R_s + R_{sh})}} \right] \quad (2.96)$$

Esta expresión depende de 5 parámetros, I_0 , I_{light} , m , R_s y R_{sh} . Además es difícil a partir de medidas de corriente separar para cada voltaje las corrientes I_0 e I_{light} las cuales pueden tener ordenes de magnitud de diferencia. Será conveniente entonces simplificar la expresión (2.96) para la corriente. Para hacer esto, se evalúa (2.95) en cortocircuito ($I = -I_{SC}$ y $V = 0$) y en circuito abierto ($I = 0$ y $V = V_{OC}$). Esto lleva a expresiones para I_0 y I_{light} que ayudan a eliminar variables de (2.96)

$$I_0 = \frac{\left(I_{SC} + \frac{R_s I_{SC} - V_{OC}}{R_{sh}} \right) e^{\frac{-q V_{OC}}{mk_b T}}}{1 - e^{\frac{q(R_s I_{SC} - V_{OC})}{mk_b T}}} \quad (2.97a)$$

$$I_{light} + I_0 = \frac{I_{SC} + \frac{R_s I_{SC} - V_{OC}}{R_{sh}}}{1 - e^{\frac{q(R_s I_{SC} - V_{OC})}{mk_b T}}} + \frac{V_{OC}}{R_{sh}} \quad (2.97b)$$

Con estas ecuaciones, sustituyendo en (2.96) puede eliminarse la dependencia con I_0 e I_{light} reduciendo a 3 los parámetros en la expresión para la corriente. Esto permite obtener una expresión que puede utilizarse en ajustes numéricos por mínimos cuadrados, por ejemplo, para obtener los parámetros de la celda.

Por otro lado, una forma de estimar estos parámetros es con una expresión para $\frac{dV}{dI}$ obtenida a partir de (2.95):

$$\frac{dV}{dI} = \frac{mk_b T/q}{I_{light} + I_0 + I - (V - R_s I - mk_b T/q)/R_{sh}} + R_s \quad (2.98)$$

De aquí puede observarse que para voltajes altos, la celda tendrá un comportamiento óhmico y que puede estimarse la resistencia de la celda R_s como la pendiente de la grafica V contra I . Mientras que, en condiciones de cortocircuito, puede aproximarse

$$\left. \frac{dV}{dI} \right|_{I=I_{SC}, V=0} \approx R_{sh} + R_s \quad (2.99)$$

2.7. Confinamiento Cuántico

En este capítulo se discutirán algunas propiedades de estructuras semiconductoras en las que se dan efectos de confinamiento cuántico concentrándose en las nanopartículas, las cuales fueron empleadas en el trabajo de tesis.

Las propiedades de los sólidos normalmente no dependen del tamaño de los cristales. Esto deja de ser así a partir de tamaños verdaderamente chicos, típicamente del orden de los nanómetros, cuando efectos de confinamiento cuántico se vuelven relevantes. El principio de incertidumbre de Heisenberg dice que para una partícula confinada en la dirección x en un espacio Δx , se introduce una incertidumbre en la cantidad de movimiento según x dada por:

$$\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{\Delta x} \quad (2.100)$$

Si la partícula tiene una masa efectiva m^* , la energía cinética asociada a la incertidumbre de la cantidad de movimiento será

$$E_{confinamiento} = \frac{(\Delta p_x)^2}{2m^*} \sim \frac{\hbar^2}{2m^*(\Delta x)^2} \quad (2.101)$$

Esta energía será significativa si es comparable o mayor a la energía térmica de la partícula

$$E_{confinamiento} \sim \frac{\hbar^2}{2m^*(\Delta x)^2} > \frac{1}{2}k_B T \quad (2.102)$$

Por lo tanto, los efectos de confinamiento cuántico serán importantes si

$$\Delta x < \sqrt{\frac{\hbar^2}{m^*k_B T}} \quad (2.103)$$

Este razonamiento da una idea de los tamaños que deben manejarse para que los efectos de confinamiento cuántico sean importantes. Para un semiconductor típico con una masa efectiva de un décimo de la masa de un electrón libre para los electrones, a temperatura ambiente, este cálculo da del orden de los 5 nm.

Las estructuras que presentan confinamiento cuántico pueden clasificarse según la cantidad de dimensiones en las que se presenta este confinamiento, pues eso influye mucho en la densidad de estados.

- **Pozos Cuánticos:** presentan confinamiento en una dimensión. Por lo

que se comportarán como sistemas 2D, ya que los portadores solo tienen dos grados de libertad aquí.

- **Hilos Cuánticos:** presentan confinamiento en dos dimensiones. Por lo que se comportarán como sistemas 1D, ya que los portadores solo tienen un grado de libertad aquí.
- **Puntos Cuánticos:** presentan confinamiento en tres dimensiones. Por lo que se comportarán como sistemas 0D, ya que los portadores no tienen grados de libertad aquí.

Según el tipo de estructura, es la cantidad de dimensiones en las que estará cuantizado el vector de onda de los electrones y así el número de grados de libertad que quedan disponibles. El confinamiento tiene dos efectos principales:

- 1) La primera es en el aumento de la energía, tanto del estado base por la energía de confinamiento, como la separación de los sucesivos niveles de energía de la dirección o direcciones confinadas. Al igual que ocurre con una partícula en un pozo de potencial, la separación de los niveles de energía aumenta con la reducción del ancho espacial del pozo de potencial. En una primera aproximación, en un modelo de portadores no interactuantes, la separación de los niveles de energía crece con el inverso del cuadrado de dicho ancho.
- 2) La segunda es la forma de la densidad de estados que cambia mucho con la cantidad de dimensiones (cuando los efectos del confinamiento son notorios). En el bulk los electrones pueden moverse en tres dimensiones, lo que da lugar a una densidad de estados que crece con la raíz cuadrada de la energía luego de superar la energía del bandgap (figura 2.14). [19, 22, 25] Un portador confinado en una de sus dimensiones se comportará como una partícula moviéndose en dos dimensiones. En consecuencia, la densidad de estados será independiente de la energía para cada uno de los estados cuánticos confinados. Entonces se tendrá una secuencia de escalones a medida que aumenta la energía del portador. Porque la energía del estado cuantizado corresponde a la mínima energía necesaria para que un portador ocupe el estado (corresponde a una energía traslacional nula en los grados de libertad no confinados). Así que al aumentar la energía de los portadores aumenta la cantidad de estados cuantizados disponibles (figura 2.14). De la misma forma puede calcularse la densidad de estados para un hilo cuántico en el que los portadores

se mueven en un sistema unidimensional que da lugar a dependencia con $E^{-1/2}$, donde E es la energía traslacional del grado de libertad no confinado. Por eso en este caso la densidad de estados corresponderá con una serie de picos asimétricos, como se muestra en la figura 2.14, ya que el argumento de que se debe superar la energía mínima del estado cuantizado sigue valiendo. En un punto cuántico el confinamiento se da en las tres dimensiones, lo que da lugar a niveles discretos como ocurre en un átomo o en una molécula.[25] En todos los casos, las transiciones abruptas en la densidad de estados son suavizadas por la incertidumbre en las posiciones energéticas de los estados (ensanchamientos espectrales) originados en, por ejemplo, interacciones electrón - fonón y defectos cristalinos entre otros.

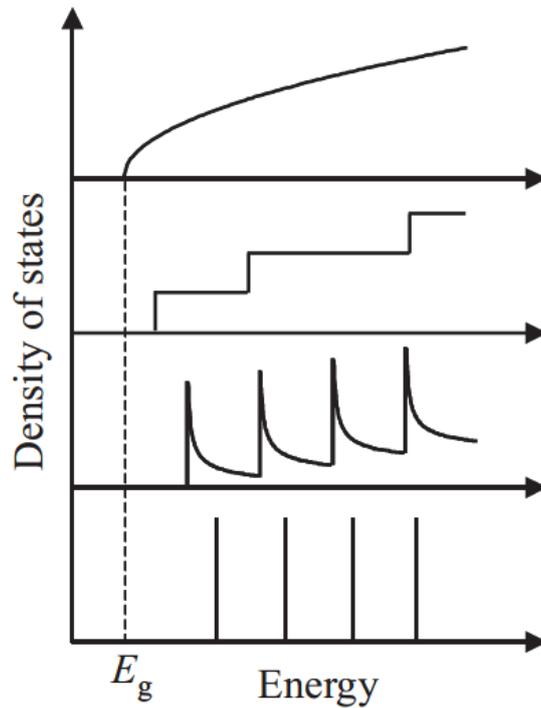


Figura 2.14: Desde arriba hacia abajo, representación de la densidad de estados para materiales con una energía de bandgap E_g al reducir sus dimensiones de 3 a 2 a 1 y a 0 dimensiones. Figura de [25]

En una nanopartícula cúbica, por ejemplo, los electrones al estar confinados en las tres dimensiones solo pueden tener vectores de onda cuantizados debido a que están encerrados en una caja de potencial. Si la nanopartícula es esférica,

dada la simetría, las funciones de onda en este caso tendrán una componente angular desarrollada en armónicos esféricos y una barrera de potencial en un cierto radio. Lo que da lugar a niveles de energía discretos. El tamaño de la nanopartícula determina los efectos de confinamiento, serán más importantes en una nanopartícula más pequeña, El bandgap aumentará junto con la separación de los niveles de energía. La figura 2.15 muestra este efecto al reducir el tamaño de la partícula.

Para las nanopartículas se toma prestado el lenguaje de la física molecular y se llama al último nivel de energía discreto ocupado por los electrones de la nanopartícula HOMO por sus sigla en inglés (High Occupied Molecular Orbital). Al siguiente nivel energético que sería el primer nivel excitado se lo llama LUMO por la sigla en inglés también (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

El valor teórico del bandgap óptico en nanopartículas debido a efectos de confinamiento cuántico es, a primera aproximación[36]:

$$E_{LH} = E_{bulk} + E_b \left(\frac{\pi a^*}{R} \right)^2 \quad (2.104)$$

donde E_{LH} es la energía que separa el LUMO del HOMO, E_{bulk} es la energía del bandgap del material bulk, E_b es la energía de enlace del excitón, ecuación (2.5)) y a^* el radio de Bohr (teniendo en cuenta la función dieléctrica del material) y R el radio de la nanopartícula. Un término adicional calculado por Brus [37] se puede sustraer de esta ecuación para considerar la interacción e^-h^+

$$\Delta E = -3.6E_b \frac{a^*}{R} \quad (2.105)$$

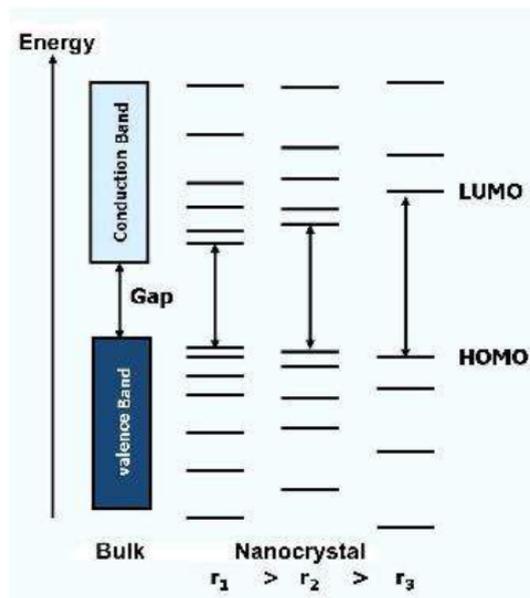


Figura 2.15: Confinamiento cuántico en material semiconductor o aislante debido a nanoestructuración del material. Al reducir el tamaño de la partícula los niveles de energía se separan más y más.

El uso de nanopartículas como absorbentes de luz ha tenido un gran crecimiento últimamente, pues permiten modificar el valor del borde de absorción óptico sin cambiar la composición material solo cambiando los efectos de confinamiento cuántico al cambiar el tamaño de la nanopartícula. Cuanto más pequeña sea, mayor será el efecto y mayor será el borde de absorción óptico que presentará, sin modificar la composición de las mismas.

Al usar nanopartículas como sensibilizador sobre otro material huésped para aumentar la absorción, es necesario que el LUMO de la partícula tenga una energía mayor a la de la banda de conducción para que un electrón excitado por luz “caiga” hacia la banda de conducción. Si se desea obtener huecos a partir de las nanopartículas, es necesario que el HOMO (donde se creará el hueco al absorber luz) tenga una energía menor que la banda de valencia para que el hueco se mueva hacia ahí.

2.8. Celdas electrolíticas

2.8.1. Descripción

Estas celdas, también llamadas fotoelectroquímicas están compuestas de varias capas, un óxido metálico (semiconductor tipo n) y transparente depositado sobre vidrio con una película conductora transparente como ITO o FTO, (los cuales también son óxidos metálicos) la cual actúa como contacto anterior. Luego del óxido metálico semiconductor, una monocapa de un sensibilizador que actúa como absorbedor de luz y se encuentra inmerso en una solución electrolítica en la cual está también inmerso un alambre de Platino que actúa de contraelectrodo.

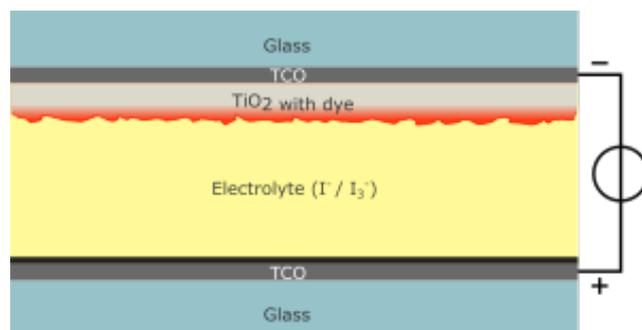


Figura 2.16: Diagrama de una celda electrolítica de TiO_2 sensibilizado e inmerso en solución de I^-/I_3^- . En este caso ambos electrodos son de vidrio con un conductor transparente.

El óxido metálico puede nanoestructurarse para aumentar la superficie de la interfaz. Esta capa semiconductor, tiene una energía de bandgap entre la banda de valencia y la de conducción en la región ultravioleta (UV) y cumple la función de transportar por su banda de conducción los electrones hasta el contacto para extraer las cargas. En esta capa los electrones transportados deben ser del tipo mayoritario por lo que el semiconductor debe ser de tipo n, de esta forma debería haber poca recombinación permitiendo el transporte de la mayoría de los portadores. En este trabajo de tesis se utilizó nanohilos de ZnO como material de transporte. En el sensibilizador es donde se da la mayor parte de la absorción de la luz. En las primeras celdas de este tipo se utilizaba un colorante orgánico como sensibilizador. Pero más recientemente se comenzó a emplear nanopartículas inorgánicas (puntos cuánticos) pues ofrecen más ventajas como la durabilidad. Además las nanopartículas pueden tener

diferentes bordes de absorción siendo del mismo compuesto cambiando solo el tamaño de la partícula.

Es importante que el sensibilizador pueda absorber en una amplia región del espectro electromagnético para lograr buenas eficiencias, además debe tener una buena adhesión a la superficie para que no se desprenda y asegurar que los portadores puedan fluir hacia el óxido.

El electrolito se compone de iones I^-/I_3^- disueltos en acetonitrilo, ya que son iones estables y su reducción-oxidación es reversible, además tiene una alta conductividad. Las soluciones acuosas disuelven una variedad de puntos cuánticos que se utilizan de absorbentes por lo que se emplean soluciones orgánicas para el electrolito. La solución puede hacerse a partir de I_2 (0.03M) y LiI o KI (0.05M) con diferentes concentraciones según el material que se utiliza de sensibilizador. En el caso de colorantes una mayor concentración de iones es necesaria para que no se reduzca. La solución lleva además otros aditivos como 4-terbutilpiridina (0,5M) y tetrabutilamonio hexafluorofosfato (0,25M) para aumentar la movilidad iónica y la tasa de transferencia de electrones entre la solución y el sensibilizador [15, 16, 38, 39].

En la superficie del semiconductor sensibilizado, en contacto con la solución, se da una acumulación de cargas de iones del electrolito y de estados superficiales cargados. Como resultado, habrá una redistribución de carga dentro del material, generando un espacio de cargas en la región próxima a la superficie del material. Las bandas se doblarán próximas a la superficie del material y la concentración de portadores cambiará. Este efecto debe ser tenido en cuenta pues esta acumulación de carga se comporta como una capacitancia, la cual puede cambiar según el potencial al que se encuentre la celda. La concentración de portadores en el material puede también modificar la acumulación de portadores en la interfaz al elevar o disminuir el nivel de Fermi. Este efecto puede llegar a alterar el comportamiento de la celda si es muy intenso. Por este motivo debe estudiarse la dinámica de los portadores en la celda con intensidades lumínicas no muy elevadas.[14]

2.8.2. Funcionamiento

Cuando la luz incide sobre la celda del lado del semiconductor transparente, se produce su absorción en las nanopartículas, un electrón pasa a ocupar el LUMO y un hueco el HOMO. El electrón es transferido hacia la banda de

conducción del semiconductor de soporte donde es un portador mayoritario y difunde hasta el contacto trasero y es extraído. Por otro lado, el hueco creado en el HOMO recombina con un electrón obtenido de la oxidación de la solución electrolítica:



Los iones I_3^- difunden en la solución electrolítica hasta el contraelectrodo de *Pt*, por aquí entran los electrones y se cierra el circuito. Los electrones que llegan, reducen la solución reponiendo los electrones que fueron a parar a las nanopartículas.



Un diagrama del proceso está ilustrado en la figura 2.17.

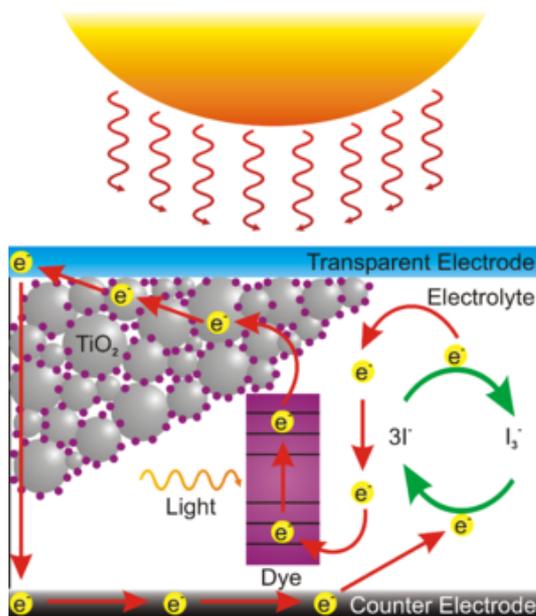


Figura 2.17: Diagrama del funcionamiento de la celda electrolítica con TiO_2 como semiconductor.

En el semiconductor de soporte es donde los electrones pasan más tiempo. Si bien son portadores mayoritarios, la concentración estará en desequilibrio pues habrá muchos electrones originados por absorción de luz. Lo que significa que eventualmente recombinarán si no son extraídos en un tiempo menor al tiempo medio de recombinación. Para ser extraídos deben difundir hasta el contacto de la celda en el otro extremo del semiconductor. Es importante

entonces que este semiconductor tenga una alta movilidad y no sea más grueso que la longitud de difusión de los electrones.

En la interfaz del semiconductor y el electrolito se da una transferencia de carga, la cual puede darse por más de un mecanismo. Así como los defectos profundos pueden participar en la recombinación por medio del efecto Shockley-Read-Hall también pueden participar los estados superficiales en la transferencia de carga. Los huecos pueden ser extraídos desde la banda de valencia o desde un estado superficial, así como la recombinación puede darse de las dos maneras. Esto está ilustrado en la figura 2.18.

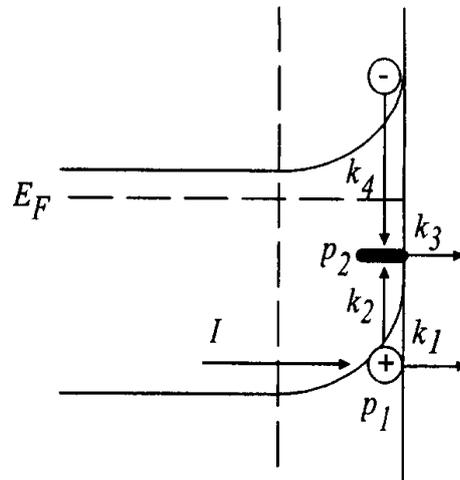


Figura 2.18: Un hueco en la superficie del material puede ser extraído a una tasa k_1 o ser absorbido por un defecto a una tasa k_2 . Desde el defecto puede ser extraído a una tasa k_3 o recombinar con un electrón a una tasa k_4 . Figura de [14]

2.9. Modelo IMPS/IMVS

IMPS (Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy) e IMVS (Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy) son dos técnicas para el estudio de la dinámica de portadores que primero se desarrollaron para estudiar celdas electrolíticas pero que son aplicables a celdas de estado sólido.

El objetivo de estos experimentos es medir los tiempos característicos asociados a los procesos que ocurren en el interior de las celdas. Para esto se estudia la respuesta optoelectrónica de las mismas ante una iluminación cuya intensidad es modulada a frecuencia variables. Esto se hace usando un láser con una fracción de su intensidad modulada y se mide la respuesta en fre-

cuencia de la corriente para el caso de IMPS, en el caso de IMVS se mide el voltaje fotogenerado. Al hacer esto, se obtiene corrientes o voltajes que resulta útil graficar en diagramas de Nyquist (parte real contra imaginaria de las corrientes y voltajes según el caso) o de Bode (Parte real o imaginaria contra su dependencia en frecuencia). De estas medidas se pueden obtener las frecuencias características del sistema.

Para entender estos resultados es necesario un modelo que explique el comportamiento y el significado de los tiempos medidos.

2.9.1. Modelo Semilineal

Se comenzará con un modelo para el comportamiento de los portadores en una celda electrolítica compuesta de un semiconductor de transporte sensibilizado con nanopartículas e inmerso en una solución electrolítica.[12]

Ya que es el caso de estudio, se analizará el caso de un semiconductor tipo n. En este modelo se supone que la pérdida de electrones por recombinación es proporcional a la concentración de electrones de conducción en el semiconductor y que la corriente de difusión es proporcional al gradiente de la concentración. Se supone que el transporte de cargas en el semiconductor es por difusión, es decir, que el transporte por campo eléctrico es despreciable, y que los electrones libres y atrapados están en equilibrio térmico. La ecuación de transporte es:

$$j(x) = qD_{cb} \frac{\partial n_{cb}}{\partial x} = qD_{cb} \frac{\partial n_{cb}}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial x} \quad (2.108)$$

Donde n es la suma de la concentración de electrones fotogenerados en la banda de conducción (n_{cb}) más los que están en los estados trampa (tanto las trampas bulk como los estados de la superficie), q es la carga de los portadores y D_{cb} es el coeficiente de difusión de los electrones en la banda de conducción (BC). Es esperable que la concentración de electrones en la BC y en las trampas, sean proporcionales entre si, cuantos más electrones hay en la BC más serán atrapados por las trampas. Por este motivo se puede poner la variación de la concentración en la BC según la posición como $\frac{dn_{cb}}{dn} \frac{dn}{dx}$ quedando en función de la variación total de electrones.[12]

Sustituyendo en la ecuación de continuidad la corriente con (2.108):

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial j}{\partial x} + G(x, t) - R(x, t) = D_{cb} \left[\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \frac{\partial n_{cb}}{\partial n} + \frac{\partial n}{\partial x} \frac{\partial^2 n_{cb}}{\partial n \partial x} \right] + G(x, t) - R(x, t) \quad (2.109)$$

Donde $G(x, t)$ es la tasa de inyección de electrones desde los estados excitados del sensibilizador y $R(x, t)$ el término de recombinación el cual se supone proporcional a n con una tasa k_r . Además el cociente $\frac{n_{cb}}{n}$ es asumido constante pues se supone una proporcionalidad lineal. Para una intensidad de la luz modulada sinusoidalmente, la ecuación (2.109) queda:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \chi D_{cb} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \phi I \alpha e^{i\omega t} e^{-\alpha x} - k_r n \quad (2.110)$$

Donde $\chi = \frac{n_{cb}}{n}$, $G(x, t)$ es $\phi I \alpha e^{i\omega t} e^{-\alpha x}$ con frecuencia angular ω , α el coeficiente de absorción del material, I el flujo incidente de fotones y ϕ un factor que representa pérdidas por reflexión y otros efectos que puedan darse. Como j ya es proporcional a I , se supone que ϕ es independiente de I . Las soluciones a la ecuación (2.110) son de la forma [15]:

$$n(x, t) = [Ae^{-\alpha x} + Be^{-\gamma x} + Ce^{\gamma x}] e^{i\omega t} \quad (2.111)$$

Con $\gamma = \sqrt{(k_r + i\omega)/(\chi D_{cb})}$ y $A = \alpha \phi I / (k_r - \chi D_{cb} \alpha^2 + i\omega)$. Los parámetros B y C se determinan de las condiciones de borde en corto circuito y circuito abierto.

En circuito abierto, se supone que ninguna corriente deja el semiconductor por ninguna de sus interfaces. Usando $j \propto \frac{dn}{dx}$

$$j(0, t) = 0 \Leftrightarrow -A\alpha - B\gamma + C\gamma = 0 \quad (2.112a)$$

$$j(d, t) = 0 \Leftrightarrow -A\alpha e^{-\alpha d} - B\gamma e^{-\gamma d} + C\gamma e^{\gamma d} = 0 \quad (2.112b)$$

Si el ancho del semiconductor es d . Despejando B y C se obtiene

$$B = A \frac{\alpha [e^{-\alpha d} - e^{\gamma d}]}{\gamma [e^{\gamma d} - e^{-\gamma d}]} \quad (2.113a)$$

$$C = A \frac{\alpha [e^{-\alpha d} - e^{-\gamma d}]}{\gamma [e^{\gamma d} - e^{-\gamma d}]} \quad (2.113b)$$

La variación del potencial de circuito abierto será proporcional a la concentración de electrones en la superficie $n(0)$ suponiendo que no haya acumulación

de carga en el sustrato conductor. Entonces:

$$\Delta V_{oc} \propto \frac{\phi I \alpha}{k_r - m D_{cb} \alpha^2 + i \omega} \left(1 + \frac{\alpha}{\gamma} \frac{2e^{-\alpha d} - e^{\gamma d} - e^{-\gamma d}}{e^{\gamma d} - e^{-\gamma d}} \right) \quad (2.114)$$

Esta ecuación no representa un proceso asociado a una sola constante de tiempo, pero puede ajustarse la parte real y la imaginaria por fórmulas como (2.115a) y (2.115b) respectivamente. [12]

$$Re(\Delta V_{oc}) = \frac{X_1}{1 + (\omega \tau_{oc}^{re})^2} \quad (2.115a)$$

$$Im(\Delta V_{oc}) = \frac{X_2 \omega \tau_{oc}^{im}}{1 + (\omega \tau_{oc}^{im})^2} \quad (2.115b)$$

Donde X_1 , X_2 , τ_{oc}^{re} y τ_{oc}^{im} son parámetros a ajustar a partir de la medida experimental. Dado que en condiciones de circuito abierto los portadores fotogenerados no son extraídos, las constantes de tiempo que se obtengan de ajustar las medidas con (2.115a) y (2.115b) serán estimaciones del tiempo medio de vida efectivo para los portadores. Este tiempo, es característico del dispositivo pues además de la influencia de los diferentes procesos de recombinación que ocurren en los materiales, puede tener influencia de los efectos capacitivos geométricos y/o de la interfaz. Este tiempo, entonces, será el tiempo característico de decaimiento de la celda.

En corto circuito, se asume que la concentración de electrones en la interfaz con el sustrato conductor y la corriente de electrones en la interfaz con el electrolito son ambas cero. De esta forma, las condiciones de borde para la ecuación (2.111) serán:

$$n(0, t) = 0 \Leftrightarrow A + B + C = 0 \quad (2.116a)$$

$$j(d, t) = 0 \Leftrightarrow -A\alpha e^{-\alpha d} - B\gamma e^{-\gamma d} + C\gamma e^{\gamma d} = 0 \quad (2.116b)$$

Después de despejar B y C

$$B = -A \frac{\alpha e^{-\alpha d} + \gamma e^{\gamma d}}{\gamma [e^{\gamma d} + e^{-\gamma d}]} \quad (2.117a)$$

$$C = A \frac{\alpha e^{-\alpha d} - \gamma e^{-\gamma d}}{\gamma [e^{\gamma d} + e^{-\gamma d}]} \quad (2.117b)$$

La respuesta IMPS Δj_{sc} es $j(0) = -q\chi D_{cb}(A\alpha + B\gamma - C\gamma)$, substituyendo

$$\Delta j_{sc} = \frac{q\phi I\alpha}{\gamma^2 - \alpha^2} \frac{2\alpha e^{-\alpha d} - (\alpha - \gamma)e^{\gamma d} - (\alpha + \gamma)e^{-\gamma d}}{e^{\gamma d} + e^{-\gamma d}} \quad (2.118)$$

Igual que en el caso anterior, la parte real y la imaginaria pueden cada una ajustarse por las ecuaciones (2.119a) y (2.119b) respectivamente.[12]

$$Re(\Delta j_{sc}) = \frac{X_3}{1 + (\omega\tau_{sc}^{re})^2} \quad (2.119a)$$

$$Im(\Delta j_{sc}) = \frac{X_4\omega\tau_{sc}^{im}}{1 + (\omega\tau_{sc}^{im})^2} \quad (2.119b)$$

Con X_3 , X_4 , τ_{sc}^{re} y τ_{sc}^{im} parámetros a ajustar. En este caso las constantes de tiempo medidas dependerán del tiempo al que se recolectan las cargas de la celda τ_{cc} . Este tiempo incluye el tiempo que el portador pasa libre pero también el que pasa atrapado en trampas (ver sec. 2.4.10). Y dado que sigue ocurriendo recombinación también dependerá de la vida media efectiva determinada a partir de las medidas de IMVS.[12] La constante de tiempo medida en IMPS será:

$$\frac{1}{\tau_{imps}} = \frac{1}{\tau_{cc}} + \frac{1}{\tau_{imvs}} \quad (2.120)$$

Si bien este modelo se desarrolló para celdas electrolíticas en un principio, este puede aplicarse a celdas de estado sólido ya que en principio el campo eléctrico solo es importante en el espacio de cargas donde se separan los excitones fotogenerados. En el resto del material el transporte de cargas es por difusión, la cual es la hipótesis de este modelo.

La eficiencia de recolección de cargas (η_{cc}) está dada por la ecuación:

$$\eta = \frac{j_{imps}}{j_{iny}} = \frac{j_{imps}}{j_{imps} + j_r} = \frac{\frac{1}{\tau_{cc}}}{\frac{1}{\tau_{cc}} + \frac{1}{\tau_{imvs}}} = 1 - \frac{\tau_{imps}}{\tau_{imvs}} \quad (2.121)$$

Donde j_{iny} es la densidad de corriente inyectada desde el sensibilizador al semiconductor de transporte, j_r es la densidad de corriente por recombinación y j_{imps} es la medida en IMPS.

Los modelos (2.119a) y (2.119b) para IMPS y los modelos (2.115a) y (2.115b) para IMVS se los llamará en adelante primer modelo o modelo 1 para la respuesta de las celdas.

2.9.2. Efectos Capacitivos

Como se mencionó antes, la carga de los estados superficiales y los iones del electrolito acumulados sobre la superficie del semiconductor provocan reordenamiento de cargas y doblamientos de las bandas del material. La fotogeneración de portadores aumenta la concentración de portadores por lo que el nivel de Fermi se moverá. Como resultado, la acumulación de carga en el espacio de carga junto a la superficie del semiconductor cambiará. El cambio en la concentración de carga por la generación está asociada a la capacidad del espacio de cargas de responder a los cambios en el potencial de la celda, es decir, una capacitancia del espacio de carga (C_{sc}).

A esto se le debe sumar los efectos en el electrolito. Sobre cualquier electrodo ya sea metálico o semiconductor, se acumulan iones de la solución que atraen cargas del material. Esto es porque en el bulk del electrolito hay una distribución de cargas isotrópica que garantiza la neutralidad de carga en cualquier volumen que se considere. Pero esto deja de ser así en la superficie de un electrodo, los iones del electrolito generan reordenamiento de las cargas en el material. Como resultado, muchos iones se acumulan en la superficie del electrodo, muy cerca del material y atraen cargas creando un espacio de cargas en la superficie del semiconductor. Estos planos de carga están muy próximos entre si, por lo que el campo eléctrico a través de la interfaz será intenso. Estas acumulaciones de carga se comportan casi como planos cargados lo que se traduce en una capacitancia como la de un capacitor de placas planas (C_H). Este modelo es conocido como modelo de Helmholtz-Perrin.[40]

Este modelo no es suficiente en todos los casos, en algunos casos, particularmente cuando la concentración de iones en el electrolito no es muy alta. En estos casos la capa de iones de Helmholtz no tiene la misma carga que el interior del material sino que una nube de iones próxima a la interfaz con una concentración mayor de iones (respecto a la solución) se forma. Estas cargas más las de el plano de Helmholtz si igualan a la carga en el material. Esta nube de cargas no tiene una respuesta lineal al potencial, sino que da lugar a una capacitancia que depende del coseno hiperbólico del potencial.[40]

Como resultado de todo esto, se tienen dos capacitancias en serie que dan lugar a los efectos capacitivos de una celda electrolítica.[40]

En el caso de las celdas de estado sólido, también se tienen efectos capacitivos en el espacio de cargas formado en la juntura semiconductor. De cada

lado de la juntura hay una región libre de portadores donde los iones dan lugar a una carga neta igual y opuesta a la que hay del lado contrario de la juntura. Esto da lugar a una diferencia de potencial entre cada lado. Si se aplica un potencial a la juntura, el ancho del espacio de carga cambiará de acuerdo al potencial neto que haya en la juntura, siempre manteniendo la neutralidad total de carga considerando ambos lados de la juntura. Es decir que el espacio de cargas se comporta como una capacitancia. Cabe aclarar que tanto en las celdas electrolíticas como en las celdas de estado sólido, la capacitancia del espacio de cargas no es constante. Sino que, en el caso de las celdas de estado sólido, esta varía con el inverso de la raíz cuadrada del potencial.[28]

Las capacitancias que se forman en las interfaces de ambos tipos de celdas más la resistencia de la celda en sí y del circuito externo al que está conectada, generan un retraso temporal en la respuesta de la celda como ocurre entre el voltaje y la corriente en un circuito RC.[16] Esto se modela en un término capacitivo multiplicando la respuesta de la celda con la siguiente forma.

$$\Phi = \frac{1}{1 + i\omega RC} \quad (2.122)$$

Este efecto hace que las gráficas de las respuestas de las celdas, las cuales son semicírculos en el cuarto cuadrante del plano complejo que van a cero en el límite de alta frecuencia, entren en el tercer cuadrante por el retraso capacitivo inducido. En la figura 2.19 puede verse como la respuesta de una celda entra más y más en el tercer cuadrante cuando el factor Φ se mueve a mayor frecuencia.

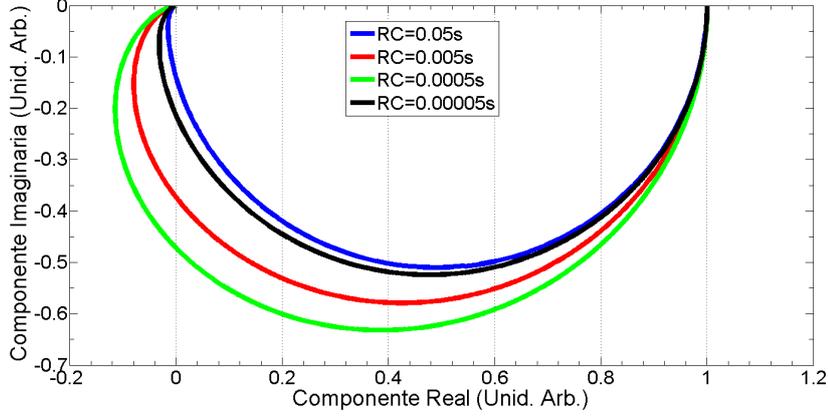


Figura 2.19: Cálculo numérico de la respuesta de una celda aplicando el modelo 1 con efectos capacitivos. La gráfica está normalizada, se usó un valor de $10^{-3}s$ para el tiempo característico del modelo 1 y un valor RC de $5 \times 10^{-2}s$ (azul), $5 \times 10^{-3}s$ (negro), $5 \times 10^{-4}s$ (rojo) y $5 \times 10^{-5}s$ (verde).

2.9.3. Modelo Modificado

Con el objetivo de estudiar la discrepancia de las medidas experimentales con el modelo 1 descrito anteriormente en 2.9.1, se implementó también un modelo para IMPS de la forma:

$$Re(\Delta j_{sc}) = \frac{Y_1}{1 + (\omega\tau_{sc}^{re})^{Y_2}} \quad (2.123a)$$

$$Im(\Delta j_{sc}) = \frac{Y_3\omega\tau_{sc}^{im}}{1 + (\omega\tau_{sc}^{im})^{Y_4}} \quad (2.123b)$$

Donde Y_1 , Y_2 , Y_3 e Y_4 son parámetros a ajustar al igual que las constantes de tiempo τ_{sc}^{re} y τ_{sc}^{im} . Al dejar libre en los ajustes los parámetros Y_2 e Y_4 puede verse la diferencia respecto al modelo 1 donde estos parámetros estaban fijos ($Y_2 = Y_4 = 2$). Con esto puede lograrse mejores ajustes en los casos en que el modelo no se comporta totalmente igual a la media experimental. Dejando estos parámetros libres se logra mejores ajustes a la forma de la medida en algunos casos, determinando mejor el valor de la frecuencia característica del sistema. [18] El objetivo de este modelo es tener en cuenta efectos debido al fenómeno de atrapado y liberación de los portadores en los estados trampa durante el transporte por el material.[18] El tiempo que los portadores pasan en estados trampa genera dispersión en el tiempo de recolección de los portadores deformando la forma de la medida. Este modelo debería permitir mejores

ajustes para determinar el tiempo medio.

Es posible ver en la figura 2.20 como este parámetro afecta las curvas de corriente en la figura haciendo variar Y_2 e Y_4 entre 1.6 y 2.2.

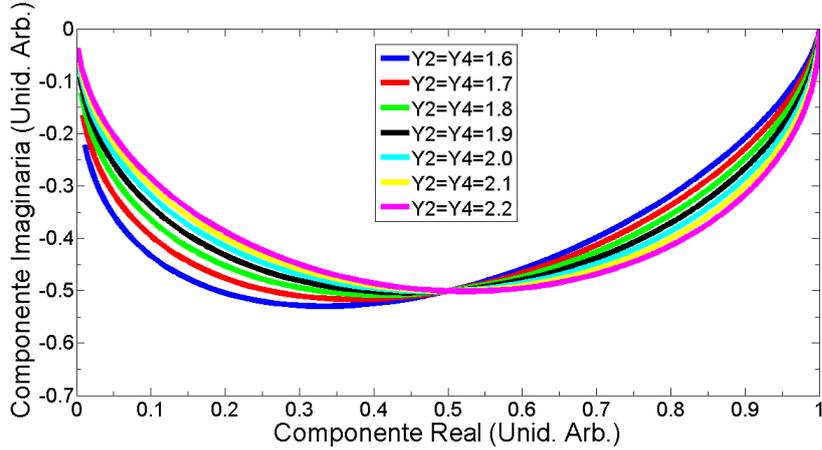


Figura 2.20: Cálculo numérico de la respuesta de una celda aplicando el modelo modificado sin efectos capacitivos. La gráfica está normalizada, se usó un valor de $10^{-3}s$ para el tiempo característico del modelo y se varió los parámetros Y_2 e Y_4 entre 1.6 y 2.2.

De la misma forma se implementó un segundo modelo también para IMVS de la forma:

$$Re(\Delta V_{oc}) = \frac{Y_5}{1 + (\omega\tau_{oc}^{re})^{Y_6}} \quad (2.124a)$$

$$Im(\Delta V_{oc}) = \frac{Y_7\omega\tau_{oc}^{im}}{1 + (\omega\tau_{oc}^{im})^{Y_8}} \quad (2.124b)$$

Al igual que en el caso de IMPS este modelo de IMVS trata empíricamente de modificar el primer modelo para lograr mejores ajustes de ser posible. Se referirá a este como el modelo número 2.

2.9.4. Modelo con Dos Tiempos Característicos

Existen casos en los que ocurren procesos en las celdas los cuales tienen tiempos característicos muy diferentes. Si dos procesos tienen al menos dos órdenes de magnitud de diferencia en sus tasas, sus efectos se verán por separado en las medidas. Esto se observará como dos semicírculos consecutivos en los diagramas de Nyquist, uno a bajas frecuencias y otro a mayores frecuencias.

El origen de estos efectos está muy relacionado con los defectos del material. Supongamos que se tiene una celda, electrolítica o de estado sólido. Si el material por el que son transportados los portadores tiene una cantidad considerable de defectos profundos, una fracción importante de portadores será atrapada por estos centros mientras que el resto continuará moviéndose hasta el contacto para ser extraídos. De la fracción de portadores atrapados en defectos profundos, una parte recombinará con portadores minoritarios y otra parte serán liberados a la banda donde estaban originalmente. Los portadores liberados continúan su camino hasta el contacto para ser extraídos, pero demoran más en llegar pues estuvieron tiempo atrapados en los defectos.[13, 18] Este fenómeno llamado “multitrapping”, enlentece el transporte separando efectos que de otra forma tendrían tiempos similares. Por ejemplo, los efectos capacitivos o dos efectos de transporte diferentes para portadores generados en materiales diferentes de la celda.

Esto significa que se observarán dos tiempos de recolección diferentes, uno más lento para los portadores que son atrapados y liberados, y otro más rápido para un segundo proceso, de transporte o capacitivo. Las medidas de IMPS mostrarán entonces, dos semicírculos en el cuarto cuadrante del plano complejo con dos máximos relativos a dos diferentes frecuencias.

Las medidas de IMVS también pueden mostrar dos máximos relativos a dos diferentes frecuencias. En este caso, estos tiempos estarían asociados a la descarga de las capacitancia de la celda y a la recombinación de los portadores excitados. Los tiempos asociados a procesos de recombinación y recolección de portadores deberían mostrar cambios con la concentración de portadores a diferencia de los asociados a efectos capacitivos.

En las situaciones en que la corriente muestra dos máximos relativos el modelo a aplicar es el siguiente. A la ecuación (2.110) se le añade un término debido a la captura de portadores por los centros profundos con una tasa k_{trap} y proporcional a la concentración de portadores fotogenerados n , y un término debido a la tasa de liberación de los centros profundos $k_{detrapp}$. El término de liberación de portadores será proporcional a la concentración de portadores atrapados en centros profundos N_c . [13, 15, 18] De esta forma la ecuación de continuidad queda de la forma:

$$\frac{dn}{dt} = \chi D_{cb} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \phi I \alpha e^{i\omega t} e^{-\alpha x} - k_r n - k_{trap} n + k_{detrapp} N_c \quad (2.125)$$

Dada la modulación de la luz, es esperable que el exceso en la concentración de portadores n y la concentración de portadores en centros profundos también estén moduladas.

$$n(x, t) = u(x)e^{i\omega t} \quad (2.126a)$$

$$N_c(x, t) = N(x)e^{i\omega t} \quad (2.126b)$$

Además hay una relación para la variación de la ocupación de los centros profundos la cual depende de la tasa de atrapado, la tasa de liberación y las concentraciones.

$$\frac{\partial N_c}{\partial t} = k_{trap}n - k_{detrapp}N_c \quad (2.127)$$

Sustituyendo con (2.126a) y (2.126b)

$$N(x) = \frac{k_{trap}}{k_{detrapp} + i\omega}u(x) \quad (2.128)$$

Entonces sustituyendo en (2.125) e independizándose del tiempo

$$\chi D_{cb} \frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^2} + \phi I \alpha e^{-\alpha x} - \left(k_r - \frac{k_{detrapp}k_{trap}}{k_{detrapp} + i\omega} + k_{trap} + i\omega \right) u(x) = 0 \quad (2.129)$$

Esta ecuación tiene soluciones de la forma [15, 18]

$$u(x) = Ae^{\beta x} + Be^{-\beta x} + Ce^{-\alpha x} \quad (2.130)$$

Donde

$$C = \frac{\alpha \phi I}{\chi D_{cb}(\beta^2 - \alpha^2)} \quad (2.131)$$

Definiendo $\beta^2 = \frac{\gamma^2}{\chi D_{cb}}$ y

$$\gamma^2 = \left(k_r - \frac{k_{detrapp}k_{trap}}{k_{detrapp} + i\omega} + k_{trap} + i\omega \right) \quad (2.132)$$

Ahora deben imponerse las condiciones de borde del problema en corto circuito, las cuales son que no exista flujo de electrones hacia la juntura o el extremo sensibilizado del semiconductor, según el tipo de celda. Esto se impone manteniendo constante la concentración de portadores allí.[15] Si el

semiconductor tiene un ancho d , entonces

$$\left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=d} = 0 \quad (2.133)$$

La otra condición de borde a imponer es que el flujo de portadores sea igual a la tasa de extracción por la concentración en el contacto trasero de la celda. Esta tasa es a la que los portadores cruzan la barrera de potencial en la interfaz.

$$D_{cb} \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0} = k_{ext} n \Big|_{x=0} \quad (2.134)$$

Imponiendo estas condiciones puede obtenerse el valor de las constantes A y B para conocer $n(x, t)$

$$A = \frac{\beta e^{-\beta d} (k_{ext} + \alpha D_{cb}) - \alpha e^{-\alpha d} (k_{ext} + \beta D_{cb})}{\beta [e^{-\beta d} (\beta D_{cb} - k_{ext}) - e^{\beta d} (\beta D_{cb} + k_{ext})]} C \quad (2.135a)$$

$$B = \frac{\beta e^{\beta d} (k_{ext} + \alpha D_{cb}) - \alpha e^{-\alpha d} (k_{ext} - \beta D_{cb})}{\beta [e^{-\beta d} (\beta D_{cb} - k_{ext}) - e^{\beta d} (\beta D_{cb} + k_{ext})]} C \quad (2.135b)$$

Finalmente la densidad de corriente es:

$$j(\omega) = D_{cb} \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (2.136)$$

Lo que da como resultado [15]

$$j_{sc}(\omega) = k_{ext} D_{cb} \frac{[2\alpha e^{-\alpha d} + \beta (e^{\beta d} - e^{-\beta d}) - \alpha (e^{\beta d} + e^{-\beta d})]}{\beta D_{cb} (e^{\beta d} - e^{-\beta d}) + k_{ext} (e^{\beta d} + e^{-\beta d})} C \quad (2.137)$$

Esta compleja expresión depende de muchos parámetros que deben ser ajustados. Como resultado, puede obtenerse un conjunto de valores para los que, si bien se obtiene un comportamiento muy similar a la medida experimental, puede no tener sentido físico o tenerlo pero no ser el valor correcto.

Por este motivo, el comportamiento de la densidad de corriente puede aproximarse por las siguientes expresiones.[13] Estas expresiones permiten estimar los tiempos característicos de los procesos pero no estiman ni el coeficiente de difusión ni el coeficiente de absorción ni la tasa de extracción. Al menos no de

forma directa. Teniendo en cuenta esto, las expresiones son:

$$\text{Re}(j_{sc}) = \frac{M_1}{1 + \omega^2\tau_1^2} + \frac{M_2}{1 + \omega^2\tau_2^2} \quad (2.138a)$$

$$\text{Im}(j_{sc}) = \frac{M_3\omega\tau_3}{1 + \omega^2\tau_3^2} + \frac{M_4\omega\tau_4}{1 + \omega^2\tau_4^2} \quad (2.138b)$$

Estas ecuaciones tienen los parámetros M_1 , M_2 , M_3 y M_4 para ajustar los cuales son factores de escala y las constantes de tiempo τ_1 , τ_2 , τ_3 y τ_4 que son el objetivo principal de este ajuste. Se espera que τ_1 y τ_3 sean similares pues son dos ajustes para la misma constante de tiempo. Lo mismo con τ_2 y τ_4 .

El comportamiento de estas celdas fue calculado de acuerdo a los modelos para el ajuste (2.138a) y (2.138b) haciendo variar una de las constantes de tiempo. En la figura 2.21 puede verse esto fijando τ_1 en $10^{-3}s$ y variando τ_2 entre $10^{-1}s$ y $10^{-5}s$ un orden de magnitud a la vez. En este caso se impuso además la relación $\frac{M_2}{M_1} = \frac{M_4}{M_3} = 0.5$. En esta gráfica se ve como los dos semicírculos se ven claros y separados cuando hay dos órdenes de magnitud de diferencia entre las frecuencias, cuando solo hay un orden de magnitud de diferencia los efectos son menos visibles y cuando coinciden las frecuencias, los efectos están superpuestos y se ve un solo semicírculo.

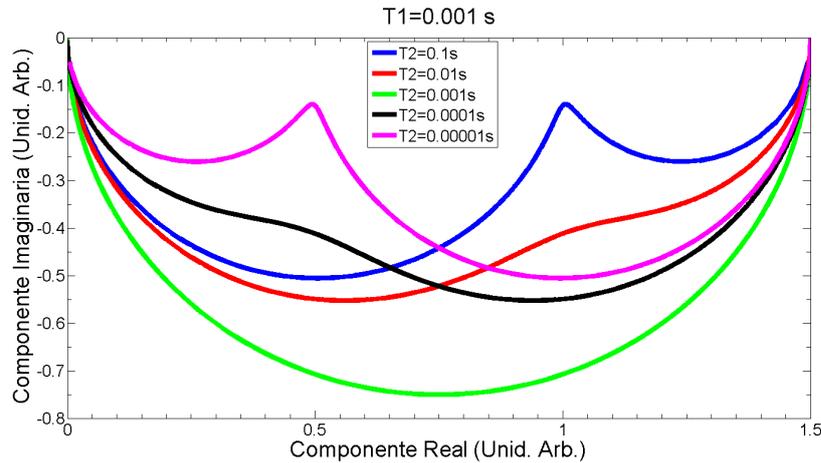


Figura 2.21: Cálculo numérico normalizado de la respuesta IMPS de una celda con dos tiempos característicos usando las ecuaciones (2.138a) y (2.138b) imponiendo $\frac{M_2}{M_1} = \frac{M_4}{M_3} = 0.5$, $\tau_1 = 10^{-3}s$ y variando τ_2 entre $10^{-1}s$ y $10^{-5}s$ un orden de magnitud a la vez.

Si los efectos capacitivos descritos en 2.9.2 son importantes en la celda, y la constante de tiempo RC de la celda es comparable a las frecuencias caracte-

ísticas de la celda entonces puede ocurrir que el efecto capacitivo enmascare los dos semicírculos aparentando ser uno solo. Esto puede verse en la figura 2.22 donde al modelo descrito en esta sección se lo multiplica por un término capacitivo cuya constante de tiempo es variada.

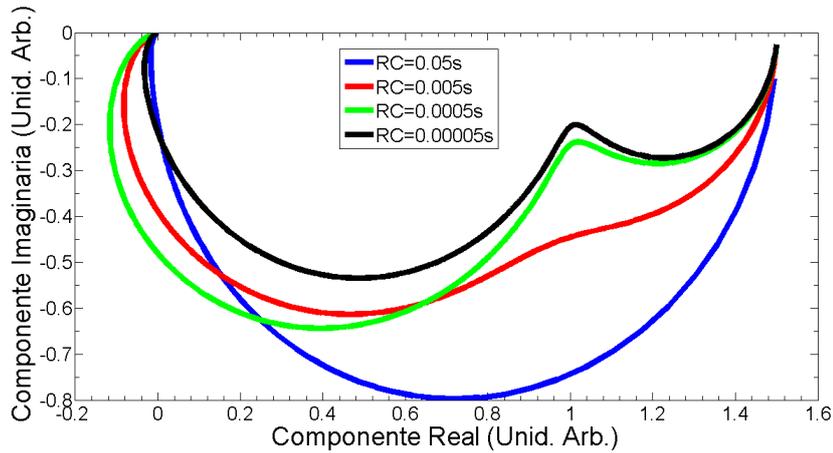


Figura 2.22: Cálculo numérico normalizado de la respuesta IMPS de una celda con dos tiempos característicos usando las ecuaciones (2.138a) y (2.138b) y un término capacitivo multiplicando. Se impuso $\frac{M_2}{M_1} = \frac{M_4}{M_3} = 0.5$, $\tau_1 = 10^{-3}s$ y $\tau_2 = 5 \times 10^{-2}s$ variando RC entre $5 \times 10^{-2}s$ y $5 \times 10^{-5}s$ un orden de magnitud a la vez.

En el caso de IMVS también puede observarse en algunos casos dos semicírculos en las medidas. Esto se debe a efectos diferentes pues en condiciones de circuito abierto no hay recolección de cargas. En estos casos los tiempos característicos están dados por los tiempos de recombinación. Sin embargo la descarga de los estados de la celda puede tener un tiempo característico distinto del de recombinación, dando lugar a un segundo semicírculo en las medidas. Además dos mecanismos de recombinación con tasas muy diferentes pueden dar lugar a dos semicírculos en las medidas. En las celdas electrolíticas, en condiciones de circuito abierto, los portadores inyectados en la banda de conducción desde el sensibilizador terminarán por reaccionar en la interfaz semiconductor/electrolito reduciendo la solución. Pero el electrón tiene dos caminos para hacer esto, uno es directamente desde la banda de conducción hacia el electrolito y el otro es primero siendo absorbido por un estado superficial localizado y desde ahí reaccionar con el electrolito. La figura 2.23 muestra los caminos que puede tener la reacción y las tasas k_1 de atrapado, k_2 de liberación, k_3 recombinación desde la banda de conducción y k_4 desde estados superficiales.

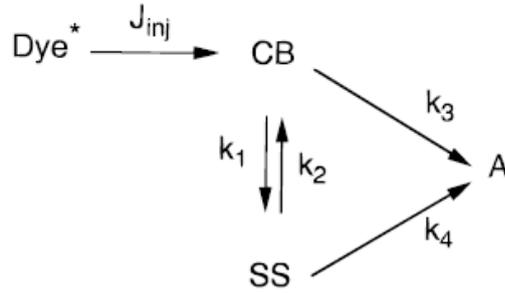


Figura 2.23: Esquema de la cinemática de transferencia de carga. El sensibilizador inyecta una cierta corriente j_{inj} en la banda de conducción (CB), k_1 y k_2 son las tasas de atrapado y liberación de portadores de los estados superficiales (SS). k_3 y k_4 son las tasas de transferencia desde la banda de conducción y los estados superficiales hacia estados aceptores del electrolito (A), provocando su reducción. Figura de [13]

Para analizar esta situación se estudiará la carga acumulada en la banda de conducción (Q_{cb}) y en los estados superficiales (Q_{ss}) lo cual puede hacerse de la siguiente forma.[13]

$$\frac{dQ_{cb}}{dt} = q\varphi I_0 + q\varphi M \text{sen}(\omega t) - Q_{cb}(k_1 + k_3) + Q_{ss}k_2 \quad (2.139a)$$

$$\frac{dQ_{ss}}{dt} = Q_{cb}k_1 - Q_{ss}(k_2 + k_4) \quad (2.139b)$$

En estas expresiones se está suponiendo que incide luz con una intensidad I_0 y una componente modulada de intensidad M menor a I_0 . q es la carga de los portadores y φ es el cociente de electrones inyectados sobre fotones incidentes. Estas ecuaciones diferenciales tienen soluciones de la forma:

$$Q_{cb} = \bar{Q}_{cb} + A_1 \text{sen}(\omega t) + B_1 \text{cos}(\omega t) \quad (2.140a)$$

$$Q_{ss} = \bar{Q}_{ss} + A_2 \text{sen}(\omega t) + B_2 \text{cos}(\omega t) \quad (2.140b)$$

Donde \bar{Q}_{cb} y \bar{Q}_{ss} son las cargas promedio debido a la componente de continua de la intensidad. El cálculo de estas cargas puede consultarse en [13]. A_1 , B_1 , A_2 y B_2 son

$$A_1 = \frac{q\varphi M[(k_1 + k_3)\omega^2 + (k_2 + k_4)S]}{\omega^4 + R\omega^2 + S^2} \quad (2.141a)$$

$$B_1 = -\frac{q\varphi M\omega(\omega^2 + T)}{\omega^4 + R\omega^2 + S^2} \quad (2.141b)$$

$$A_2 = \frac{q\varphi Mk_1(-\omega^2 + S)}{\omega^4 + R\omega^2 + S^2} \quad (2.141c)$$

$$B_2 = -\frac{q\varphi M\omega k_1(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)}{\omega^4 + R\omega^2 + S^2} \quad (2.141d)$$

Siendo $R = (k_1 + k_3)^2 + (k_2 + k_4)^2 + 2k_1k_2$, $S = k_1k_4 + k_2k_3 + k_3k_4$ y $T = (k_2 + k_4)^2 + k_1k_2$. Como puede verse, parte de la carga modulada está en fase con lo intensidad y parte no. Las cargas Q_{cb} y Q_{ss} son las las responsables del fotovoltaje en la celda. En condiciones de oscuridad el nivel de Fermi de la celda es igual al potencial redox de la solución y los portadores están en equilibrio. Al iluminar, la carga acumulada Q_{cb} mueve la energía de Fermi E_F más cerca de la banda de conducción imponiendo una diferencia de potencial mayor entre el nivel de Fermi y el potencial redox de la solución. Mientas, la carga de los estados superficiales Q_{ss} si es importante puede provocar doblamiento de las bandas del semiconductor cerca de la superficie. Lo que significa que la energía de la banda de conducción E_{cb} se movió. Ya que Q_{cb} define la diferencia entre E_{cb} y E_F , si E_{cb} se mueve debido a Q_{ss} , también lo hará E_F . El potencial en la celda será la diferencia entre el nivel de Fermi y el potencial redox de la solución. [13]

La modulación de las cargas Q_{cb} y Q_{ss} dan lugar a la modulación del fotovoltaje respecto al potencial del electrolito como se ve en las relaciones siguientes.

$$V(Q_{cb}) = -\int_{Q_{cb}}^0 \frac{1}{C_{cb}(Q_{cb})} dQ \quad (2.142a)$$

$$V(Q_{ss}) = -\int_{Q_{ss}}^0 \frac{1}{C_H} dQ = \frac{Q_{ss}}{C_H} \quad (2.142b)$$

$$V_{oc} = V(Q_{cb}) + V(Q_{ss}) \quad (2.142c)$$

Siendo C_{cb} y C_{ss} las capacitancias de la banda de conducción y de Helmholtz. En la integral, la capacitancia tiene una dependencia con la carga acumulada, en el caso de modulaciones de poca amplitud, esta capacitancia puede desarrollarse por Taylor en torno a la carga de equilibrio (\bar{Q}_{cb}) y truncarse luego del término lineal.

En estas condiciones las componentes real e imaginarias de la respuesta IMVS

resulta:

$$\text{Re}(V_{oc}) = \frac{q\varphi M[(k_1 + k_3)\omega^2 + (k_2 + k_4)S]}{(\omega^4 + R\omega^2 + S^2)C_{cb}(\bar{Q}_{cb})} \quad (2.143a)$$

$$\text{Im}(V_{oc}) = -\frac{q\varphi M\omega(\omega^2 + T)}{(\omega^4 + R\omega^2 + S^2)C_{cb}(\bar{Q}_{cb})} \quad (2.143b)$$

Estas expresiones pueden mostrar dos máximos relativos en la componente imaginaria dependiendo del peso relativo de cada tasa. En dichos casos, las constantes de tiempo asociadas a cada máximo pueden determinarse ajustando con expresiones como las usadas en IMPS.[13, 18]

$$\text{Re}(V_{oc}) = \frac{M'_1}{1 + \omega^2\tau_1^2} + \frac{M'_2}{1 + \omega^2\tau_2^2} \quad (2.144a)$$

$$\text{Im}(V_{oc}) = \frac{M'_3\omega\tau_3}{1 + \omega^2\tau_3^2} + \frac{M'_4\omega\tau_4}{1 + \omega^2\tau_4^2} \quad (2.144b)$$

En el caso de las celdas de estado sólido este tipo de comportamiento también puede observarse si hay suficientes centros de recombinación que permitan la acumulación de carga y permitan que la recombinación Shockley-Read-Hall sea significativa. En estos casos se tienen una dinámica de cargas como la descrita por la figura 2.23 en la cual los estados superficiales son remplazados por los centros profundos de recombinación y los estados aceptores son huecos presentes del otro lado de la juntura.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Síntesis de Muestras

Las muestras fueron crecidas por diferentes técnicas que se describen brevemente a continuación y fueron obtenidas en la mayoría de los casos, a través de colaboraciones con colegas investigadores de Chile y Argentina. Todas las muestras fueron crecidas sobre un sustrato de vidrio transparente con una capa de FTO (Fluorine Tin Oxide). Se trata de un óxido semiconductor transparente muy usado para deposiciones electroquímicas pues funciona como contraelectrodo en las deposiciones, y permite iluminar las muestras resultantes por ambos lados. Además permite que la luz atraviese la muestra, lo que es indispensable para medir transmitancia.

3.1.1. Síntesis de muestras de Hematita

Estas muestras fueron depositadas por CVD (Chemical Vapor Deposition). Esta técnica consiste en vaporizar los precursores en una atmósfera controlada para que se depositen reaccionando o descomponiéndose sobre la muestra. Estas muestras se depositaron sobre un sustrato de vidrio transparente con una capa de FTO a partir de un precursor de ferroceno descompuesto a 500°C en presencia de Ar para luego realizar una oxidación a 550°C en presencia de O₂. Las muestras fueron sintetizadas por colegas del centro de Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados, Pontificia Universidad Católica de Chile. Las muestras se diferencian por la distancia x al precursor durante la síntesis, las cuales fueron 10 cm, 14 cm, 18 cm y 22 cm. De aquí en adelante nos referiremos a las muestras como 10, 14, 18 y 22 respectivamente.

3.1.2. Síntesis de las muestras de Nanohilos de ZnO

Sobre el sustrato de vidrio/FTO se deposita una capa semilla la cual se prepara por Spin Coating a 2000 rpm, goteando 1 ml de acetato de Zinc 1 mM en metanol durante 40 segundos, seguido de 10 minutos a 105 °C. Esto se repite cuatro veces y se trata térmicamente a 350 °C por 20 minutos.

Luego de la capa semilla se crecen los nanohilos de ZnO electroquímicamente a partir de una solución acuosa de acetato de Zinc 1 mM a 70 °C. La solución se coloca en un recipiente con un baño térmico controlado para mantener los 70 °C. Dentro se coloca el sustrato como cátodo, una lamina de zinc como contraelectrodo y un electrodo de calomelanos saturados como electrodo de referencia. Se burbujea oxígeno gaseoso para facilitar la oxidación y se aplica 1 V en condiciones potencioestáticas durante 1 hora.[41–44]

3.1.3. Sensibilización de Muestras de Nanohilos de ZnO

La sensibilización de las muestras se realizó por electroforesis conectando la muestra al cátodo, en una solución de cloroformo:acetonitrilo 10:1 con 0.1 mg/ml de nanopartículas de CdTe con un diámetro aproximado de 3.11 nm, aplicando 50 V por 5 minutos y lavando en la misma solución sin nanopartículas por 15 segundos sin apagar el potencial. El proceso se repitió dos veces. Las nanopartículas de CdTe presentan fluorescencia de color naranja por efectos de confinamiento cuántico que determinan el valor del bandgap según el tamaño de la nanopartícula. Las nanopartículas fueron sintetizadas por los colegas del grupo del Laboratorio de Electroquímica del Instituto de Química de la Facultad de Ciencias de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile.

3.1.4. Síntesis celdas $TiO_2/In_2S_3/CuInS_2$

Estas muestras están compuestas de múltiples capas que se depositan sucesivamente.

Síntesis de las capas de TiO_2

Esta capa fue depositada por Spray Pirolisis.[43, 45, 46] Los sustratos son colocados sobre una placa a 350 °C propulsándose los precursores para la reacción mediante O_2 a 0.1 bar de sobrepresión. El precursor fue isopropóxido de titanio disuelto en etanol con acetilacetona como estabilizante. Los ciclos

de pulverización son de 40 segundos con períodos de espera de 1 minuto entre ciclos. Luego se realiza un tratamiento térmico a 450 °C por unos 30 minutos y se deja enfriar hasta temperatura ambiente[43, 45, 46].

Síntesis de la capa de In_2S_3

Esta capa es depositada por Spray Pirolisis. Los sustratos son calentados a 300 °C y los precursores son atomizados con Nitrógeno gaseoso. La solución precursora para la capa de In_2S_3 contiene 120 *mmol/l* de tiourea y 18 *mmol/l* de $InCl_3$. Los ciclos de deposición son de 30 segundos seguidos de 1 minuto de espera entre ciclos. Luego de la deposición, la temperatura se mantiene por 30 minutos y se deja enfriar hasta temperatura ambiente[43, 45].

Síntesis de la capa de $CuInS_2$

Esta capa fue crecida por Spin Coating, [43, 45] goteando los precursores del $CuInS_2$ durante 20 segundos mientras el sustrato rota a 2000 rpm. La solución contiene: 0.105 *mmol* de $CuCl$, 0.1 *mmol* de $InCl_3$ y 0.4 *mmol* de tiourea disueltos en una mezcla de ácido acético (0.6 *ml*) y N-propilamina (0.6 *ml*). Se realizaron dos ciclos de deposición seguido de un tratamiento térmico a 150 °C por 10 minutos. Para finalizar se les realizó otro tratamiento térmico a 250 °C por 10 minutos también.

3.2. Medidas de Transmitancia Total

Las medidas se realizaron en la región visible del espectro electromagnético. Para eso se utilizó una lámpara halógena de tungsteno como fuente, marca Ocean Optics (O.O.) modelo HL-2000. Esta lámpara se utilizó para iluminar la muestra acoplando la luz con una fibra óptica de 600 μm de diámetro y hacerla incidir de forma normal sobre las muestras. Del lado posterior de la muestra se coloca una esfera integradora (O.O. modelo FOIS-1) para coleccionar toda la luz que atraviesa la muestra. La esfera integradora se conecta por medio de una fibra óptica de 200 μm de diámetro a un espectrómetro O.O. S2000 el cual mide la intensidad de luz transmitida a través de la muestra para cada longitud de onda entre 400 y 1000 *nm*. El espectrómetro se conecta por puerto USB a una computadora para almacenar los datos. En la figura 3.1 se ve un diagrama del montaje.

Al comienzo del experimento diez medidas del espectro de la lámpara son tomados para promediarlos y utilizarlos como referencia. Se utiliza el espectro de la lámpara para evitar cualquier influencia debido a interferencias en el óxido transparente del sustrato [47]. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

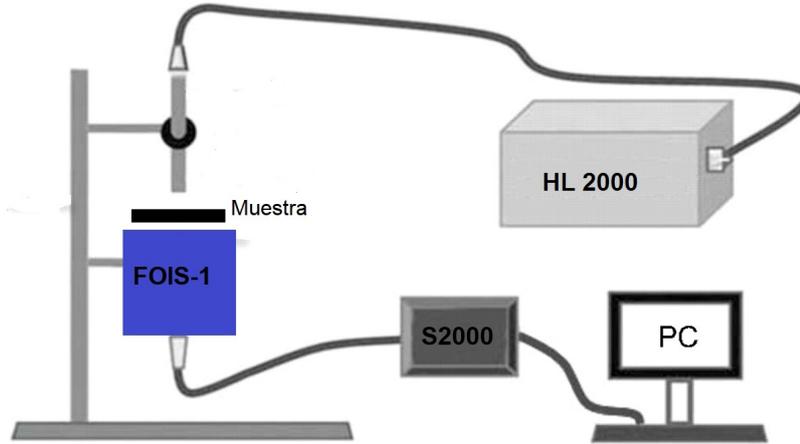


Figura 3.1: Diagrama del montaje experimental para las medidas de transmitancia total.

3.3. Análisis de medidas de Transmitancia

Las medidas fueron analizadas usando el programa Origin 7.0 pero pueden analizarse con cualquier programa de análisis de datos. Las medidas se almacenan en una tabla, una columna corresponde a la longitud de onda y la otra a la intensidad de la medida. Lo primero que se hace es corregir las medidas. Para ello se multiplica la medida de intensidad a través de la muestra por un factor que es el cociente entre los tiempos de integración de la medida de referencia y la muestra.

$$I_{corr} = I_{exp} * \left(\frac{t_{int-ref}}{t_{int-medida}} \right) \quad (3.1)$$

Los tiempos $t_{int-ref}$ y $t_{int-medida}$ son los tiempos de integración de la medida de referencia y la muestra respectivamente. Los tiempos de integración son distintos pues al realizar la medida los tiempos de integración se aumentan lo más posible sin que el detector saturé. Esto se hace para lograr la mejor relación señal ruido de la medida.

A continuación se calcula la Transmitancia (T) como el cociente entre la intensidad medida y corregida I_{corr} y la intensidad de referencia I_0 .

$$T = \frac{I_{corr}}{I_0} \quad (3.2)$$

La transmitancia es la fracción de luz que atravesó la muestra y por eso toma valores entre 0 y 1.

Con los valores de transmitancia es posible ahora estimar cuantativamente la absorbancia (α) de la muestra por medio de la ec. (2.28). [26] La absorbancia es el coeficiente de absorción multiplicado por el espesor de la muestra. Si se supone que la reflectancia es muy pequeña, lo cual es razonable en muchos casos, es posible a partir de (2.28) tomar el logaritmo neperiano de la transmitancia y obtendremos una cantidad que es proporcional al coeficiente de absorción [24].

$$\alpha \equiv -\ln(T) \quad (3.3)$$

Una vez conocida la absorbancia se estudian los bandgaps ópticos por medio de las gráficas de Tauc, (2.4.2, 2.4.3, 2.4.4). Para hacer esto, la naturaleza del borde de absorción debe suponerse. Esto es porque el valor se obtiene de las gráficas de $(h\nu\alpha)^n$ contra $h\nu$, donde $h\nu$ es la energía de los fotones y el número n es igual a 2 para absorciones directas permitidas [21] e igual a $\frac{1}{2}$ para absorciones indirectas permitidas[48]. Estas gráficas, para el tipo de absorción correcta, muestran una región lineal. En esta región, se hace un ajuste lineal y se obtiene la energía del bandgap óptico encontrando el valor de energía donde el ajuste lineal intersecta con la línea de absorción cero.

En la práctica no es tan sencillo pues regiones lineales pueden observarse haciendo ambas gráficas. Esto lleva a que muchos autores no lleguen a un acuerdo sobre la naturaleza de las transiciones ópticas de varios materiales. A continuación se discutirá una estrategia utilizada para intentar sortear este problema y definir más claramente la naturaleza de estas transiciones ópticas. Pero antes de estimar la energía del bandgap debe tenerse en cuenta que el coeficiente de absorción, y por ende la absorbancia, son el resultado de la suma de todos los procesos que ocurren en la muestra. En particular tendrá contribuciones de fases amorfas, dispersión de la luz y reflexiones en las interfaces, entre otras. Todos estos procesos generan incertidumbre en la línea de absorción nula, ya que absorciones de fotones de menor energía que la del bandgap

corren hacia arriba la absorbancia y le añaden un crecimiento monótono que no permite estimar correctamente el borde de absorción que se desea estudiar[48]. En particular esto genera que se subestime el valor de la energía del bandgap. Por este motivo, una corrección de la absorbancia es realizada. Para esto se le resta a la absorbancia experimental (α_{exp}) una absorbancia correspondiente a una fase amorfa de fondo (α_{back})[48]. Para determinar esta absorción de fondo se linealiza en la región que correspondería a transparencia en la gráfica $(h\nu\alpha)^{\frac{1}{2}}$ contra $h\nu$ y que debería ir a cero.[49–52] Esta gráfica corresponde a transiciones indirectas y por eso se usa para estimar las absorciones amorfas de fondo. [44] A partir de este ajuste lineal se construye α_{back} (deshaciendo el ajuste lineal anterior).

$$\alpha_{back} = \frac{(a + bh\nu)^2}{h\nu} \quad (3.4)$$

En (3.4) a y b son los coeficientes del ajuste lineal realizado. Una vez determinado α_{back} se lo resta a la absorbancia medida y se obtiene la absorbancia corregida como se ve en la ecuación siguiente:

$$\alpha_{corr} = \alpha_{exp} - \alpha_{back} \quad (3.5)$$

En la figura 3.2 se ve el cambio en la absorbancia al ser corregida por una fase amorfa.

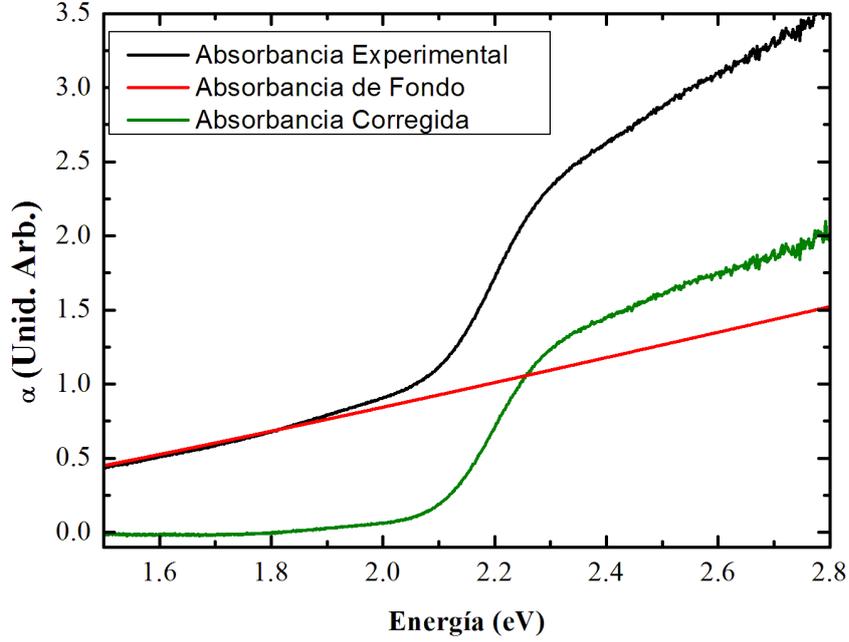


Figura 3.2: (Negro) Absorbancia medida experimentalmente. (Rojo) Absorbancia de fondo calculada a partir de (3.4). (Verde) Absorbancia corregida, restandole la absorbancia de fondo. Muestra de Hematita medida por transmitancia.

Otro motivo por el cual la absorbancia no va a cero en la región de energía menor que la del menor bandgap del material es la absorción debido al los portadores libres en materiales altamente dopados. Estos electrones apantallan el campo eléctrico en regiones donde el material no absorbe y provocan una caída de la transmitancia y un aumento de la reflectancia de las muestras.[25] Este comportamiento se modela como se discutió en 2.4.6. Cuando este comportamiento es observado, la corrección de las medidas no se realiza con la ecuación (3.4) sino con una absorbancia por portadores libres $\alpha_{freeChar}$.

$$\alpha_{freechar} = a'(h\nu)^{-2} + b' \quad (3.6)$$

Donde a' y b' son ctes. que se obtienen del ajuste.

Luego de ajustar con esta curva en la región donde se observa el efecto, se resta a la absorbancia experimental esta absorbancia por portadores libres al igual que en el caso de fases amorfas y se obtiene una absorbancia corregida.

Al hacer las gráficas de Tauc con la absorbancia corregida, estas irán a cero en la región de transparencia y se obtiene un valor más preciso de la energía del

bandgap óptico. Luego de esta corrección, la energía del bandgap es estimada como fue antes descrito con los gráficos de Tauc, (sec. 2.4.4) y se obtienen valores más precisos.

Para el análisis de materiales en los que no se tiene certeza de la naturaleza del borde de absorción este se estima suponiendo que es de tipo directo y de tipo indirecto. A partir del ajuste lineal se determina el valor de la energía del bandgap que correspondería a esa absorción y de la misma forma que se modeló la absorción de fondo se modela la absorción debida a la transición que se desea estudiar. En este caso, la absorción debida al bandgap se calcula con $\alpha_{bandgap}$ haciendo $m = \frac{1}{2}$ si el bandgap es medido suponiendo que es directo y $m = 2$ si se supuso que es indirecto.

$$\alpha_{bandgap} = \frac{(a'' + b''h\nu)^m}{h\nu} \quad (3.7)$$

En (3.7) a'' y b'' son los coeficientes del ajuste lineal realizado para estimar el valor de la energía del bandgap. Estas gráficas muestran para las absorciones indirectas un crecimiento cuadrático [48] y para las absorciones directas un crecimiento del tipo raíz cuadrada[21].

Luego se comparan las absorciones; la suma de la absorción de fondo más la modelada a partir de la estimación del bandgap en cada caso, es comparada con la medida experimental. Al hacer estas gráficas es posible ver cual se asemeja más a la medida realizada a pesar de que tanto la gráfica de Tauc para la absorción directa como para la indirecta muestren una región lineal donde realizar un ajuste. Cuando se realiza la comparación se debe observar que el modelo no sobreestime la absorción en regiones de mayor energía pues es un indicador de que la absorción no está bien modelada. Esto es porque se está asumiendo que el material tiene un proceso de absorción cuyos efectos no se observan tan intensos como deberían. En el caso de que el modelo subestime la absorción esto puede explicarse por más procesos que se dan en el material a mayor energía, como otros bordes de absorción para fotones más energéticos.

Una vez conocida la energía del bandgap y la absorción, se puede calcular la absorción de las muestras suponiendo la reflectancia despreciable.

$$A = 1 - T = 1 - e^{-\alpha} \quad (3.8)$$

La absorptancia fue analizada cualitativamente en función del espectro solar a 1.5 masas de aire global (AM 1.5G). Este espectro corresponde a lo que típicamente sería observado en la superficie de la tierra en una latitud intermedia. Se compone en un 89 % de irradiancia directa y el resto lo compone irradiancia difusa por dispersión de la luz en el cielo y reflexiones en el suelo. Este valor es el estándar para reportar valores de caracterización de celdas solares. Para esto, se calcula la absorptancia efectiva (A_{ef}) la cual representa la fracción de fotones con energía mayor al bandgap que son absorbidos por la muestra. Esto se hace integrando el flujo de fotones por longitud de onda ($j_0(\lambda)$) multiplicado por la absorptancia ($A(\lambda)$) y dividiendo por el flujo total de fotones con energía mayor al bandgap.[53]

$$A_{ef} = \frac{\int_0^{\lambda_{bandgap}} A(\lambda)j_0(\lambda)d\lambda}{\int_0^{\lambda_{bandgap}} j_0(\lambda)d\lambda} \quad (3.9)$$

Este cálculo da información sobre qué tan bien absorbe la muestra y suele correlacionarse con la eficiencia.

3.4. Caracterización I vs V de Celdas Solares

La caracterización de las celdas se realizó midiendo las curvas de voltaje (V) contra corriente (I) en condiciones de iluminación y en condiciones de oscuridad. Para esto se utiliza un simulador solar con una lámpara de Xe alimentada con una fuente NEWPORT 69907 y un controlador de intensidad NEWPORT 68945. El simulador debe tener un espectro similar al solar en la región que se va a medir y además tener ese espectro suficientemente estable para que se puedan hacer medidas comparables. Los simuladores solares son probados para garantizar la misma intensidad total que el espectro solar estándar y además deben emitir la misma fracción de intensidad que el espectro estándar en seis regiones del espectro de 100 nm de ancho, yendo desde 400 nm a 1000 nm. La intensidad emitida en cada una de las seis regiones es dividida entre la intensidad total. Luego las fracciones son comparadas con las fracciones correspondientes del espectro estándar y para que se considere un simulador apto debe haber menos de un 25 % de diferencia en todas las regiones[31]. En la figura 3.3 puede verse el espectro de un simulador solar comparado con el espectro de irradiancia solar.

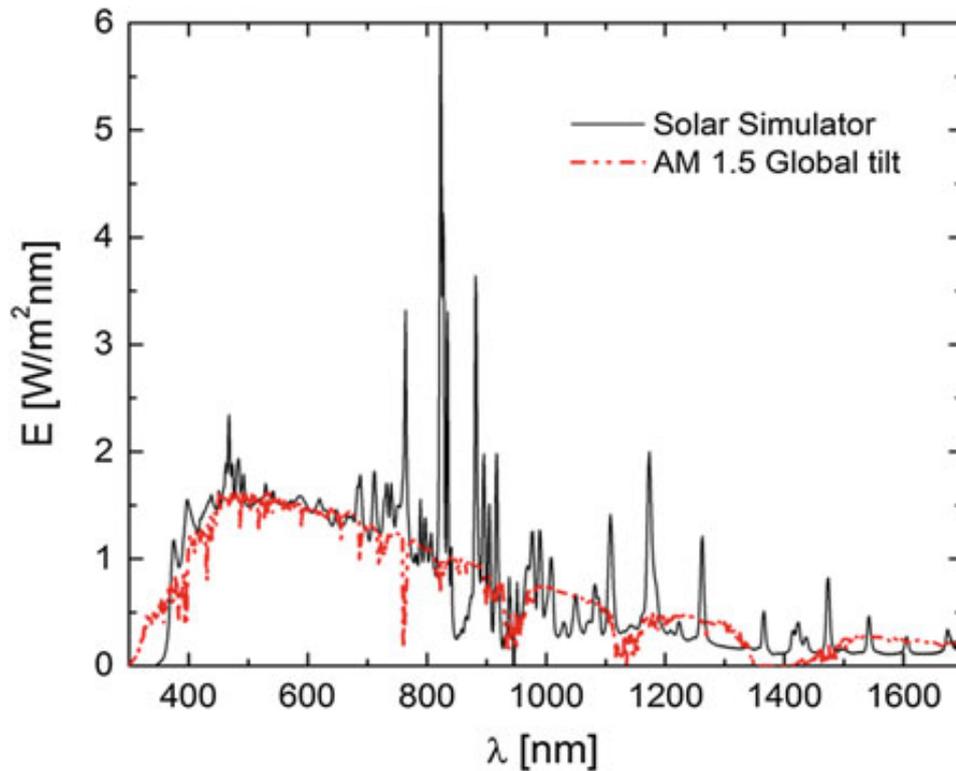


Figura 3.3: Espectro de irradiancia de un simulador solar de Xe y espectro solar AM 1.5G. Imagen tomada de [31]

La distancia al simulador solar donde se colocan las celdas es importante también, pues una medida correctamente realizada debe hacerse con un espectro solar a 1.5 masas de aire global y la intensidad cambia con la distancia pues el haz se abre. Para determinar donde colocar la celda se utiliza una celda de silicio calibrada NEWPORT 91150V.

Una vez que se está seguro que la intensidad que incide sobre la celda es un sol a 1.5 masas de aire, se coloca la celda a medir conectada a un Source Measure Unit (SMU) KEITHLEY 2425. El SMU actúa como amperímetro a la vez que aplica un potencial variable sobre la celda. Un barrido en voltaje es realizado y la corriente es registrada por la computadora que controla el equipo.

Sobre cada muestra se realiza una medida en oscuridad (con la lámpara cubierta) y una en iluminación. El comportamiento de la celda en oscuridad es el de un diodo, una corriente de saturación mínima cuando el voltaje es aplicado en la misma dirección que el potencial en espacio de cargas y una corriente que crece exponencialmente cuando el voltaje es opuesto al del espacio de cargas.

(figura 2.11) En condiciones de iluminación, la forma de la curva se mueve hacia “abajo” pues un término de corriente fotogenerada se suma a la corriente por la celda con signo opuesto al inducido por el voltaje aplicado. (ver sección 2.6)

A partir de las curvas de corriente contra voltaje en condiciones de iluminación se determina el voltaje de circuito abierto, la corriente de corto circuito, la resistencia serie de la celda, el Fill Factor (FF) y la resistencia R_{sh} asociada a las pérdidas de corriente (ver sección 2.6). Luego para calcular la eficiencia de la celda debe conocerse el área activa de la celda. Se trata del área de la cual los portadores generados son efectivamente extraídos contribuyendo a la fotocorriente. Para el caso de celdas con puntos de grafito como contactos se considera que el área efectiva es del tamaño del punto de grafito. A partir del área y conociendo la intensidad incidente se determina la potencia incidente y se calcula la eficiencia de la celda.

3.5. Medidas de IMPS e IMVS

3.5.1. Montaje experimental

En la figura 3.4 se puede ver un diagrama del montaje experimental para las medidas con celdas electrolíticas. Un láser conectado a un generador de señales Tektronix (AFG 3022B) es utilizado para estimular las celdas. El láser emite con una intensidad constante (offset) y sumado tiene una componente modulada con una frecuencia que varía durante la medida. La amplitud de la componente modulada de la intensidad es ajustada para que sea aproximadamente un 10% de la componente de continua. Un divisor de haz se coloca en el camino entre el haz y la celda para enviar a un fotodiodo de silicio parte de la luz de láser, esta señal se usa para monitorear la intensidad del láser pues el fotodiodo tiene una respuesta de unos 15 ps. La rápida respuesta del fotodiodo, conectado a un lock-in amplifier SR530 que toma la frecuencia del generador de señales permite medir para todas las frecuencias de trabajo el módulo y la fase de la intensidad modulada del láser. La medida de la celda se divide por la del fotodiodo en el análisis para compensar cualquier cambio en el módulo o la fase de la modulación del láser.

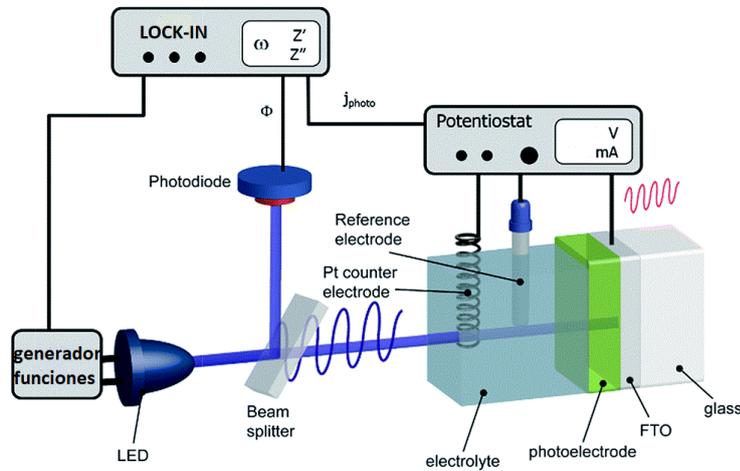


Figura 3.4: Diagrama del montaje experimental con que se realizan las medidas de IMPS e IMVS en celdas electrolyticas.

La medidas de la celda pueden hacerse conectando la celda directamente a otro lock-in SR530 que obtenga la componente de la se~al que tiene la misma frecuencia que el l~aser, de la misma forma que las medidas del fotodiodo. En este caso se mide la corriente en cortocircuito generada o el voltaje de circuito abierto segun se desee medir IMPS o IMVS.

Al hacer las medidas de esta forma, en el caso de medir la corriente de cortocircuito puede estar ocurriendo que los portadores fotogenerados se acumulen en la interfaz con el sustrato generando una pequena diferencia de potencial por lo que la medida no ser~a estrictamente en cortocircuito sino con un pequeno potencial generado por esta acumulaci3n de carga la cual adem~as podr~a cambiar con la intensidad del l~aser. Si bien trabajamos con la hip3tesis de que el campo el~ctrico macrosc3pico dentro de la celda es muy pequeno y no genera cambios en la corriente ni en la estructura de bandas de la celda que puedan cambiar el resultado de las medidas, un potenciostato puede conectarse a la celda para garantizar que el potencial sea cero en todo momento.

Para el caso de las medidas de IMVS que se realizan en circuito abierto, el lock-in tiene una resistencia interna de $10\text{ k}\Omega$ en su entrada lo que dada la cantidad de cargas excitadas que una celda de los tama~os trabajados puede generar, es suficiente para asegurar que se est~a trabajando en circuito abierto. De todas formas, un galvanostato puede utilizarse para garantizar cero corriente por la celda.

Se realizaron medidas con tres colores de l~aser. Uno rojo de estado s3lido Coherent (LabLaser C MVP - 635, 7 mW). Un l~aser azul de estado s3lido de

450 nm THORLABS (P450-SF15 - 450 nm, 15 mW). Y uno UV COHERENT (OBIS - 375 nm, 5mW).

Las medidas se realizan controlando todo el equipo desde una laptop con un programa escrito en LabVIEW el cual controla el generador de señales y los dos lock-in (uno que mide la respuesta del fotodiodo y otro la de la celda). El funcionamiento del programa es el siguiente: primero ajusta la escala del lock-in conectado a la celda, luego realiza diez medidas consecutivas de la corriente o el voltaje en la celda (según que se desea medir) y las promedia. Luego repite esto con el lock-in conectado al fotodiodo. Finalmente el programa cambia la frecuencia de la modulación del láser (siguiendo una ley exponencial) y repite los procedimientos de medida en la celda y el fotodiodo. Las medidas comienzan en 1Hz pues es el límite operacional del lock-in y van hasta 1kHz o 100 kHz dependiendo de la celda.

Cuando las medidas se realizan con el potencióstato o con el galvanostato , la celda va conectada a este. En este caso las medidas se realizaron conectando a dos puntas por lo que el contra electrodo y el electrodo de referencia se cortocircuitan y conectan al sustrato de la celda y el electrodo de trabajo se conecta al punto de grafito en la parte superior de la celda de estado sólido. En el caso de las celdas electrolíticas, la conexión es al revés. La medida es adquirida por la salida del potencióstato, la cual se conecta al lock-in. Si se realiza una conexión con tres electrodos, el electrodo de referencia se debe colocar entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo como se ilustra en la figura 3.4. Este electrodo sirve para medir el voltaje aplicado pero la corriente no circula por él.

3.5.2. Funcionamiento Lock-in

El lock-in SR530 es un equipo diseñado para obtener una determinada componente filtrada por frecuencia a partir de una señal que tiene muchas componentes en diferentes frecuencias y de continua sin alterar la componente que se desea medir. El equipo permite filtrar una señal que sea hasta diez mil veces menos intensa que la señal recibida por el lock-in. Para hacer esto al equipo, se le conecta por el puerto TTL una señal que lleve desde el generador de señales la frecuencia de la modulación que se desea medir.

El láser estimula la celda o el fotodiodo con una intensidad con una componente modulada por lo que la corriente o el potencial que generen tendrá una

componente de la forma $V_s \cos(\omega_s t + \theta_s)$ (la fase se debe a que la respuesta no es instantánea). El lock-in multiplica la señal que recibe por otra de la forma $V_l \cos(\omega_l t + \phi_l)$ obteniendo por medio de una igualdad trigonométrica:

$$\frac{1}{2} V_s V_l [\cos([\omega_s - \omega_l]t + \theta_s - \phi_l) + \cos([\omega_s + \omega_l]t + \theta_s + \phi_l)] \quad (3.10)$$

Si la frecuencia de la señal es la misma que la del lock-in entonces la componente de continua será proporcional a la señal que se desea medir. Para medir la fase, el equipo ajusta su fase para maximizar la componente de continua y de esta forma se mide el módulo y la fase de la señal a determinada frecuencia de trabajo.

3.5.3. Celdas electrolíticas

Las celdas electrolíticas son armadas con un bloque de teflón el cual tiene una cavidad donde contener el fluido electrolítico (ver figura 3.5). La cavidad se cierra colocando la muestra sujeta por una pieza de aluminio con dos tornillos y sellado con un aro de goma. Las muestras consisten de un trozo de vidrio con FTO sobre el cual se creció un semiconductor (las celdas medidas son de nanohilos de ZnO), este semiconductor actúa como medio de transporte para las cargas. Sobre el mismo se depositó un sensibilizador en el cual debería darse la mayor parte de la absorción, en este caso se utilizó nanopartículas de CdTe. De esta forma el lado en el que está depositada la muestra esta en contacto con la solución donde se dará la reacción de oxidación, la luz incide desde el lado opuesto de las muestras, a través del vidrio. Inmerso en la solución electrolítica hay un alambre de platino, a través de este se cierra el circuito.



Figura 3.5: Imagen de la celda electrolítica, la muestra se coloca con el área activa hacia abajo y se sujeta con la pieza de aluminio. Luego la celda se llena con la solución de trabajo, se conecta por el alambre de *Pt* y el sustrato de la muestra. La luz incide a través del orificio en el aluminio.

La solución electrolítica inicialmente probada está compuesta de *KI* (0,05M) y I_2 (0,03M) disuelto en acetonitrilo. Estos solutos, al disolverse en la solución forman los iones I^-/I_3^- . A través del alambre de platino llegan electrones que reducen la solución:



Por otro lado, en la interfaz con el semiconductor se da la transferencia de cargas en la cual la solución se oxida cediendo electrones que recombinan con los huecos que dejan los electrones fotoexcitados y extraídos a través del sustrato (FTO).



Luego de algunas medidas la solución fue cambiada por una que además del KI y I_2 contiene 4-terbutilpiridina (0,5M) y tetrabutilamonio hexafluorofosfato (0,25M) estos aditivos a la solución aumentan la conductividad y aumentan la tasa de transferencia de electrones entre la solución y el sensibilizador [15, 16, 38, 39].

3.6. Análisis de las medidas IMVS/IMPS.

Las medidas son graficadas haciendo diagramas de Nyquist de la función de transferencia, lo que consiste en graficar la parte real contra la parte imaginaria de la medida. En general las medidas muestran un semicírculo en el cuarto cuadrante yendo a cero en el límite de alta frecuencia. Este comportamiento esta asociado a una frecuencia característica (ver sec. 2.9.1). Algunas medidas pueden mostrar dos semicírculos, lo que esta asociado a una segunda frecuencia característica debido a otros procesos dentro del material (ver sec.2.9.4). Al analizar las medidas se busca determinar estas frecuencias características.

Para esto se ajusta las gráficas de parte real e imaginaria contra la frecuencia utilizando los modelos 2.9.1, 2.9.2, 2.9.3 y 2.9.4. Los ajustes se realizaron con el algoritmo Levenberg-Marquardt. Al hacer esto se obtienen dos valores para las frecuencias características asociadas a cada proceso y modelo. Una para el ajuste de la parte real y otro por el ajuste de la parte imaginaria. Estos valores no deberían diferir mucho entre si.

En algunas medidas se observa también que a alta frecuencia, al ir a cero la curva cruza el eje imaginario entrando en el tercer cuadrante. Esto significa que hay un retraso en la señal generada por la celda, esto puede deberse a que los portadores atraviesan una capa de material donde no se da generación, solo transporte de cargas. En la interfaz de este material se da una acumulación de carga lo que da lugar a una capacitancia que en conjunto con la resistencia del sistema añade un defasaje capacitivo.[15] Este efecto da lugar a una tercer frecuencia característica que afecta el sistema como se explicó en 2.9.2.[12, 17, 54] En el caso de las celdas electrolíticas este efecto también puede tener contribuciones por la capacitancia de Helmholtz que puede llegar a ser grande. A partir de las frecuencias características que se obtienen puede determinarse la tasa de recolección de cargas de acuerdo con la ecuación (2.120).

Capítulo 4

Propiedades Ópticas de Hematita.

La Hematita ($\alpha - Fe_2O_3$) es un semiconductor ampliamente investigado como catalizador para celdas fotoelectroquímicas para la descomposición de agua. Su borde de absorción tiene un valor adecuado para una alta absorción de radiación solar y es químicamente estable además de que está compuesto de materiales abundantes y no tóxicos. Sin embargo algunas propiedades de este material como la naturaleza de su borde de absorción no son de consenso.

4.1. Resultados y discusión

Se realizaron medidas de transmitancia total sobre cuatro muestras. Las cuales se diferencian por la distancia x al precursor durante la síntesis, las cuales fueron 10 cm, 14 cm, 18 cm y 22 cm. De aquí en adelante nos referiremos a las muestras como 10, 14, 18 y 22 respectivamente. Las mismas tienen un color rojizo ladrillo y se oscurecen a medida que se alejan del precursor. En la figura 4.1 puede verse la transmitancia total de las muestras. Para todas las muestras excepto para la 10 la transmitancia es menor al 25% para longitudes de onda menores a 500 nm, disminuyendo más a medida que aumenta la distancia al precursor y se observa un incremento abrupto entre 500 y 600 nm. Esto es un claro indicador de un borde de absorción. La posición del borde depende de la muestra y se observa un corrimiento al rojo a medida que se alejan del precursor. Para la muestra 18 se observa un decrecimiento en la transmitancia después del borde de absorción. Esto puede deberse a in-

terferencias por reflexiones en las interfaz del aire y la muestra y la interfaz entre la muestra y el sustrato. Las oscilaciones menores que presentan las otras muestras también pueden deberse a interferencias debido a reflexiones. Estas interferencias ya están presentes en la lámina conductora del sustrato por lo que son inevitables.

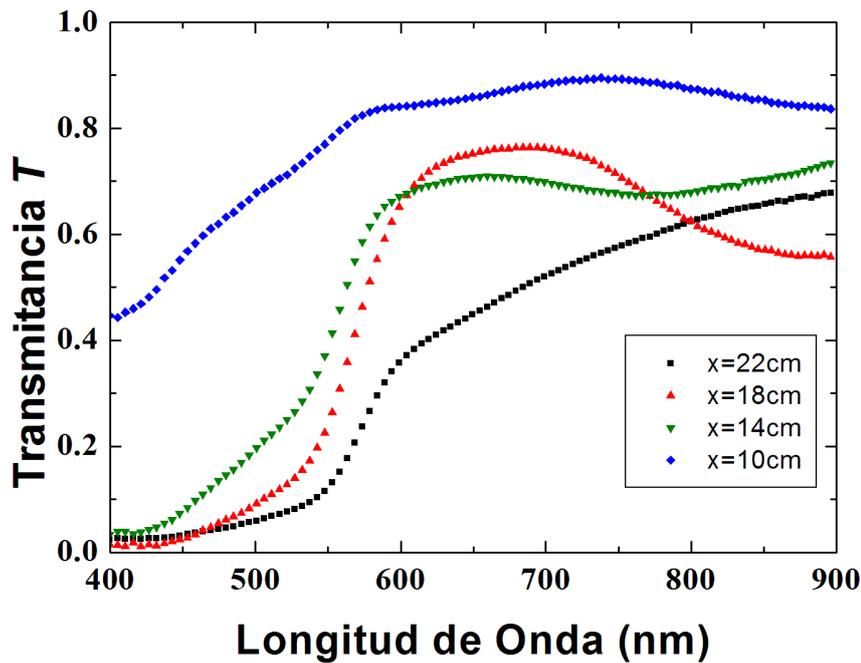
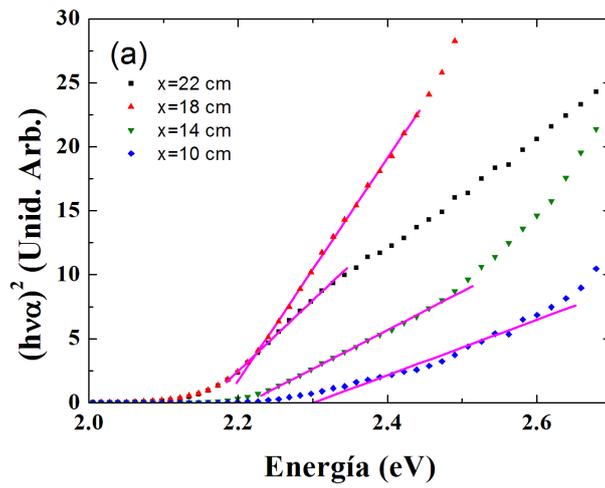


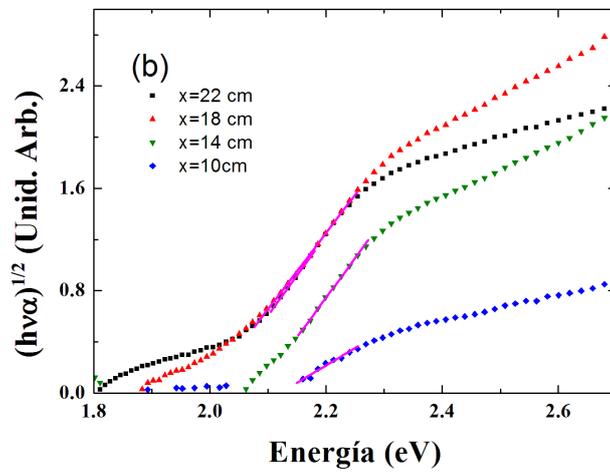
Figura 4.1: Transmitancia total de las muestras de $\alpha - Fe_2O_3$.

A partir de la Transmitancia se calculó la absorbancia por medio de la ecuación (3.3) y se la corrigió con el procedimiento descrito en la sección 3.3. Las absorbancias y sus correcciones pueden verse en el apéndice A.

Luego, con la absorbancia corregida se estimó el bandgap asumiendo que es directo e indirecto realizando las gráficas de Tauc como antes se explicó en la sección 2.4.4. Los ajustes pueden verse en las figuras 4.2(a) y 4.2(b). El bandgap óptico más bajo normalmente reportado para el $\alpha - Fe_2O_3$ es entre 1.9 y 2.2 eV.[55–68] Muchos autores consideran que este borde de absorción es indirecto, [59–62] mientras que otros encuentran transiciones directas para el mismo borde de absorción.[55, 58, 64, 66, 67]



(a) bandgap directo



(b) bandgap indirecto

Figura 4.2: Gráficas de Tauc para determinar el bandgap óptico modelado como directo (a) y modelado como indirecto (b). En la figura (a) se escaló la medida de $x=10$ para que entrara en la misma escala.

En la tabla 4.1 y la figura 4.3 pueden verse los valores obtenidos tanto para los gap directos e indirectos además de los espesores de las muestras, medidas por los colegas que fabricaron las muestras en el centro de Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados, Pontificia Universidad Católica de Chile.

Muestra	espesor (<i>nm</i>)	Gap Directo (eV)	Gap indirecto (eV)
22	275	2.16	2.00
18	150	2.18	1.99
14	55	2.21	2.08
10	30	2.31	2.12

Tabla 4.1: Gap óptico estimando asumiendo que es directo e indirecto.

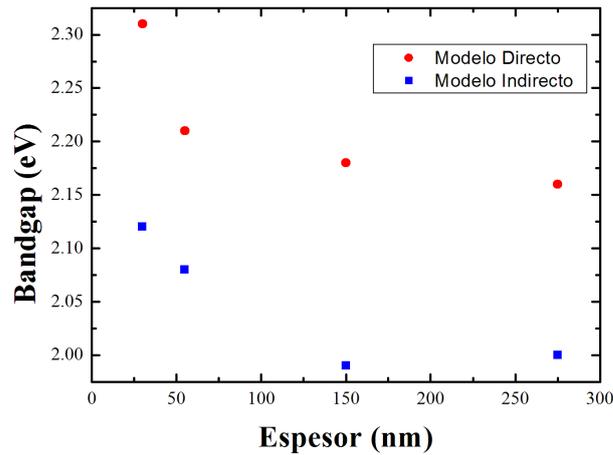


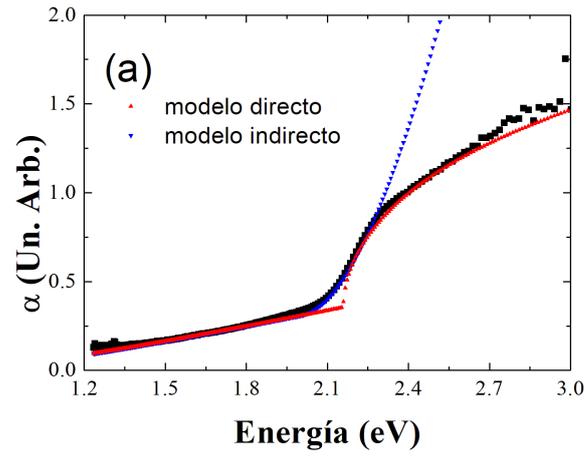
Figura 4.3: Bandgaps estimados para las muestras de $\alpha - Fe_2O_3$ con el modelo de absorciones directas e indirectas.

A medida que la distancia al precursor aumenta, las muestras se vuelven más oscuras y aumenta su espesor, además se observa una reducción en la energía de los bandgaps estimados, la cual está correlacionada con el aumento del espesor de las muestras. Este comportamiento ya ha sido observado en otros óxidos semiconductores.[69]

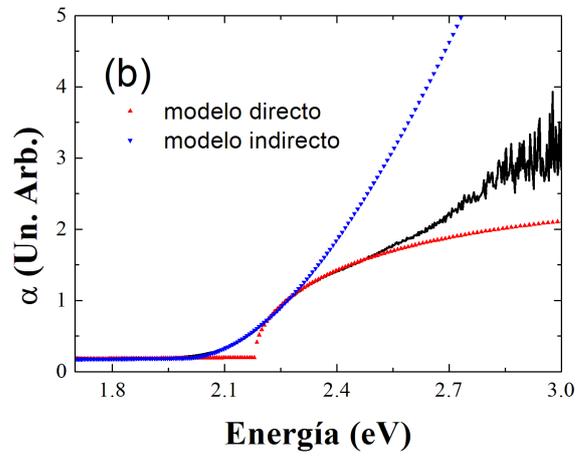
La naturaleza del borde de absorción de la hematita es motivo de discusión pues por ejemplo, medidas de espectroscopía de emisión de rayos X parecen indicar un borde indirecto,[61] mientras que las propiedades ópticas, medidas por reflectancia muestran el comportamiento de un borde de absorción directo.[61]

Al observar los ajustes de las medidas sobre estas muestras se ve que el gap estimado siempre es menor en el caso indirecto y la diferencia entre el gap estimado como directo y como indirecto es de 100 a 200 meV. La región lineal es más clara y evidente en el caso que se supuso una transición directa, esto puede verse en la figura 4.2(a). Recientemente fueron calculadas por varias técnicas *ab initio* las propiedades de la hematita mostrando, a partir del cálculo de su estructura de bandas, un borde indirecto y un borde directo decenas de *meV* por encima.[70] Mientras, la absorbancia obtenida de los mismos cálculos, muestra el comportamiento de un borde de absorción directo.[70] De estar presentes ambos bandgap, la absorción debida al bandgap directo dominaría pues por no involucrar la interacción con fonones, es una transición mucho más probable y rápida. En la figura 4.2(b) se ve a energías mayores a la región de linealización un cambio en la concavidad que no corresponde con el tipo de transición o al menos indica un cambio en mecanismo que está actuando.

Finalmente, para los gaps estimados se construyó la absorbancia ajustada usando la ecuación (3.7). A partir de los ajustes lineales para estimar el gap tanto directo como indirecto se calcula la absorbancia ajustada y se le suma α_{back} para compararla con la absorbancia experimental. La comparación puede verse en las figuras 4.4. El modelo se ajusta mejor para el caso directo por lo que se concluye que el borde de absorción se comporta como directo. El crecimiento en la absorbancia experimental que presentan tres de las cuatro muestras probablemente se deba a otro borde de absorción que se encuentra a mayor energía cuya naturaleza parece ser directa también debido a la concavidad que tiene la medida.

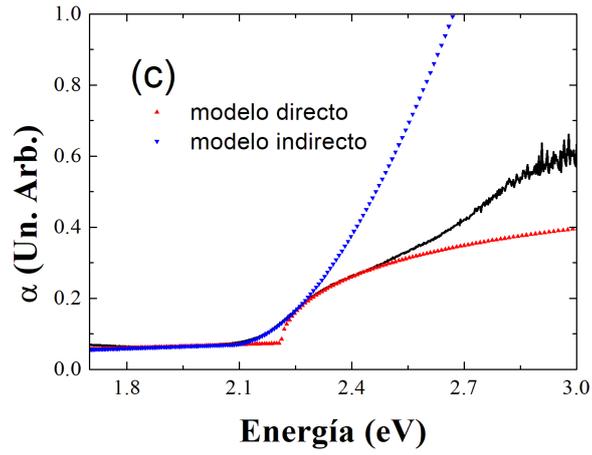


(a) X=22 cm

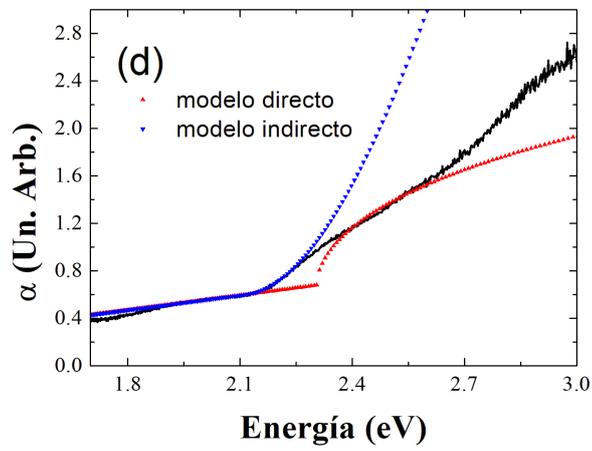


(b) X=18 cm

Figura 4.4: Absorbancia experimental y la reconstruida numéricamente con un modelo de transiciones directas y uno de transiciones indirectas.



(c) X=14 cm



(d) X=10 cm

Figura 4.4: Absorbancia experimental y la reconstruida numéricamente con un modelo de transiciones directas y uno de transiciones indirectas.

Para terminar el análisis de las muestras se calculó la absorptancia efectiva de las muestras y se la correlacionó con la eficiencia de producción de H_2 . La eficiencia de las muestras fue calculada por los colegas que fabricaron las muestras en la Pontificia Universidad Católica de Chile.

Los valores de la absorptancia efectiva fueron calculados de acuerdo con la ecuación (3.9). El espectro solar se obtuvo del National Renewable Energy Laboratory (NREL).[71] La absorptancia se calculó en función de la absorbancia corregida, la cual se calculó con la siguiente ecuación

$$A = 1 - e^{-\alpha} \quad (4.1)$$

De esta forma se considera solo la absorptancia debido al borde de absorción que se desea estudiar. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 4.2

Puede verse una fuerte correlación entre la eficiencia y la absorptancia efectiva. Esto es esperable pues la muestra que más absorbe será la más eficiente. Esto sin que haya correlación con el gap pues para aumentar la eficiencia es necesario más portadores fotogenerados, es decir más absorción.

Muestra	espesor (nm)	Absorptancia efectiva	Eficiencia (%)
22	275	0.66	0.45
18	150	0.80	1.58
14	55	0.65	0.47
10	30	0.21	0.27

Tabla 4.2: Absorptancia efectiva calculada para el espectro solar AM1.5 global y eficiencia de las muestras.

4.2. Conclusiones

El análisis de las muestras indica que la distancia al precursor influye tanto en el espesor de las muestras como en el valor del bandgap óptico. Se observa un corrimiento a menor energía del bandgap a medida que el espesor de las muestras aumenta. Este comportamiento ya ha sido observado en otros óxidos semiconductores.[69] Dos modelos fueron aplicados para el análisis del bandgap. El modelo para transiciones de naturaleza indirecta que es apoyado por [59–62] y el modelo para transiciones directas que apoya el resultado de [55, 58, 64, 66, 67]. Al hacer esto y reconstruir numéricamente la absorbancia

de acuerdo al modelo (3.7), se observa una mejor concordancia con el modelo directo y se concluye que el borde de absorción se comporta como directo. Esto va en acuerdo con [70] donde se predice numéricamente un gap indirecto a energía apenas inferiores a un gap directo, este último domina el comportamiento de la absorbancia por dar lugar a transiciones mucho más probables.

Los valores de absorptancia efectiva calculados se correlacionan con las eficiencias medidas indicando que los portadores fotogenerados ayudan a la división de las moléculas de agua.

Capítulo 5

Medidas de Celdas Fotoelectrolíticas

Se realizaron medidas sobre varias celdas, todas formadas por nanohilos de óxido de Zinc crecidos electroquímicamente sobre una capa de FTO. La nanoestructura de la muestra aumenta mucho la superficie de la misma lo cual aumenta el área que se puede sensibilizar y de intercambio con la solución electrolítica lo cual es de esperar, aumentaría la eficiencia de la celda. El borde de absorción del ZnO es de 3.25 eV.[41, 42, 44]. Previo a las medidas, se realizaron imágenes con un microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope) para confirmar la presencia de nanohilos en las muestras. Se eligieron las muestras que mostraban los nanohilos más pequeños, uniformes y alineados para realizar las medidas (figura 5.1). Se realizaron medidas de IMPS e IMVS a diferentes intensidades y con dos láseres uno UV de 375 nm y uno azul de 450 nm. Todas las medidas se realizaron con la solución electrolítica de KI (0.05 M), I_2 (0.03 M), 4-terbutilpiridina (0.5M) y tetrabutilamonio hexafluorofosfato (0.25M).[38] La solución fue argonizada antes de colocar en la celda para evitar que la solución se oxide por el oxígeno atrapado en ella, provocando pérdidas de eficiencia en el transporte de huecos. La sensibilización de las muestras se realizó el día antes de las medidas por electroforesis, como se describió en 3.1.3.

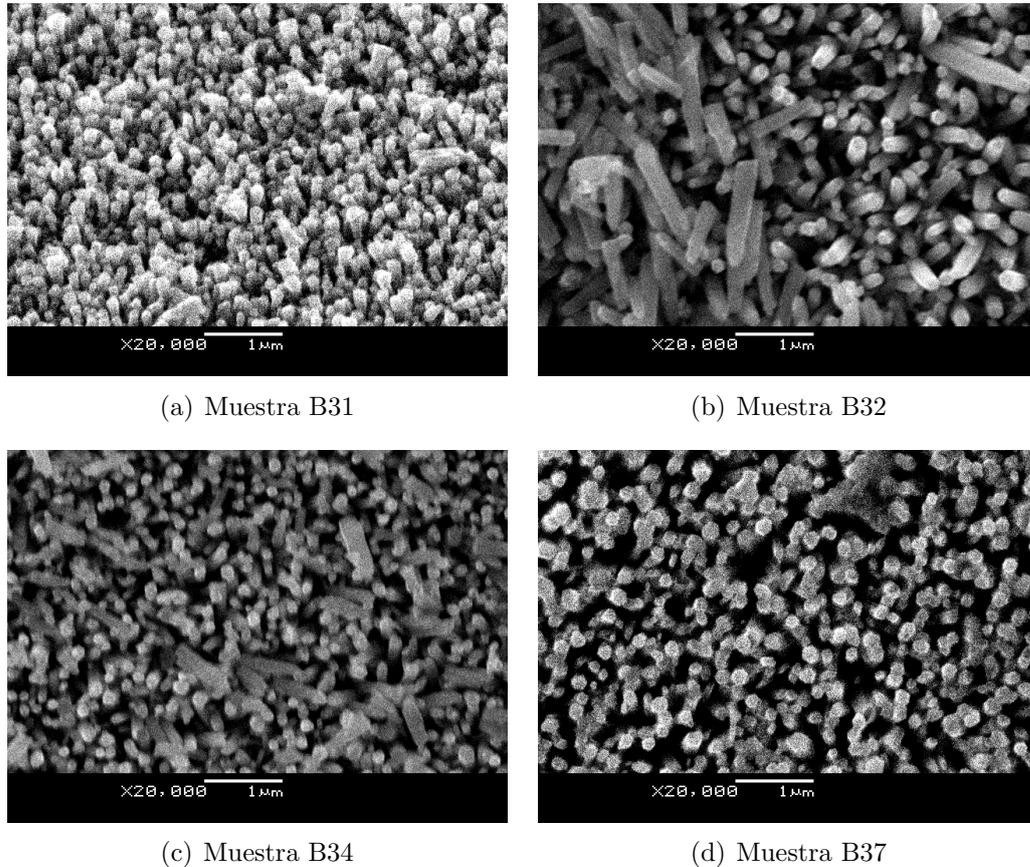


Figura 5.1: Imágenes SEM de cuatro de las muestras de nanohilos de ZnO.

La primer medida se realizó con el Láser UV (375 nm) y una celda armada con una muestra de nanohilos de ZnO sin sensibilizar. El objetivo es tener una comparación para ver el cambio al sensibilizar la celda. El láser de 375 nm tiene fotones con una energía de 3.31 eV y el ZnO tiene un gap directo de 3.25 eV , [41, 42, 44]. Por este motivo el láser de 375 nm debería excitar el ZnO observándose una respuesta de esta celda. La siguientes celdas fueron sensibilizadas, dos de ellas se midieron con el láser de 375 nm y la cuarta con el láser de 450 nm .

5.1. Medidas IMVS

Estas medidas se realizaron variando la frecuencia entre 1 y 1000 Hz. Este rango fue suficiente para observar el comportamiento de las celdas.

5.1.1. Medidas IMVS con el láser de 375 nm

Las medidas realizadas a la muestra sin sensibilizar presentan un claro semicírculo que va a cero sin entrar en el tercer cuadrante como se observa en la figura 5.2. Además, en el límite de baja frecuencia se observa que la medida entra en el primer cuadrante. Esto podría indicar la presencia de un semicírculo a baja frecuencia que no puede ser observado por limitaciones instrumentales. Por lo que las medidas fueron ajustadas con los modelos para una sola frecuencia característica (2.115a) y (2.115b) descritas en 2.9.1 y (2.124a) y (2.124b) descritas en 2.9.3. Al hacer estas medidas se observó que las muestras se degradaron debido a la alta intensidad del haz. Por este motivo el resto de las medidas no se realizó llegando a intensidades tan altas.

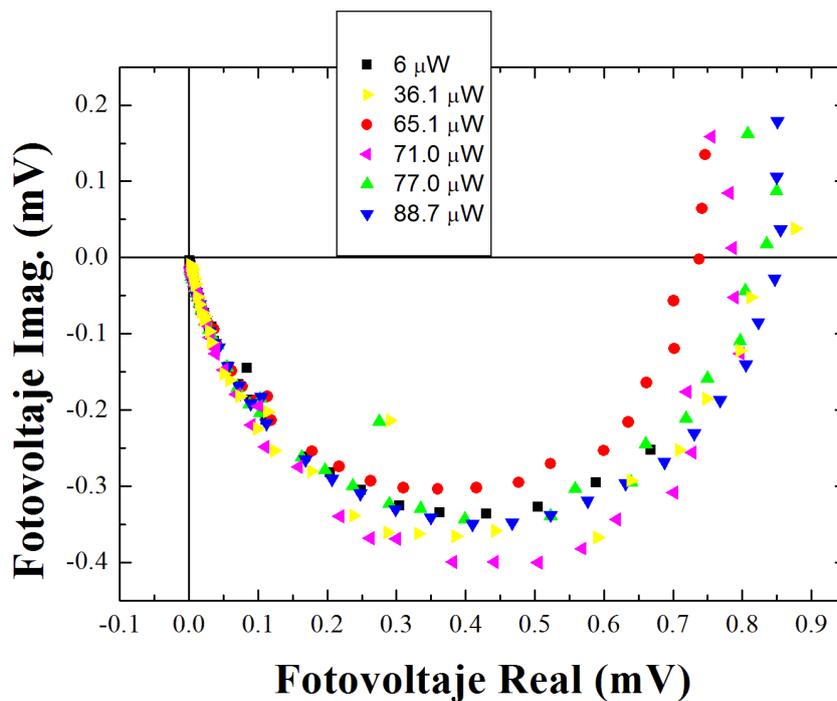


Figura 5.2: Medidas de IMVS sobre celda electrolítica de nanohilos de ZnO sin sensibilizar para diferentes intensidades. Celda g13.

En la figura 5.3 puede verse los ajustes para una medida IMVS. Se utilizaron los ajustes 1 y 2 tanto para la parte real como para la parte imaginaria. En todos los casos el ajuste se aproximó bien a la medida experimental y no se observó grandes diferencias en los tiempos característicos estimados con cada modelo.

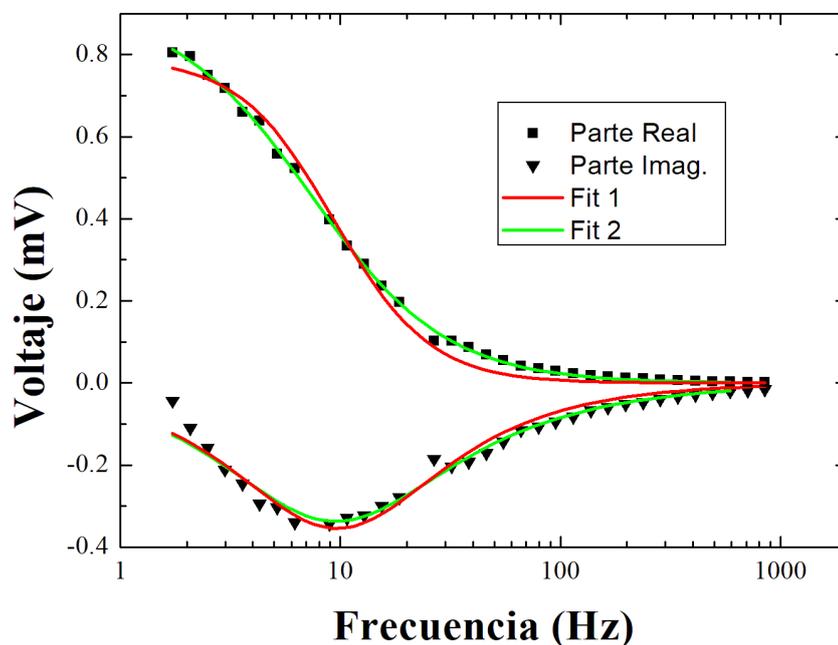


Figura 5.3: Parte real e imaginaria de medidas de IMVS sobre celda electrolítica sin sensibilizar y ajustes con los modelos de circuitos eléctricos. Celda g13 medida a $77\mu W$.

Las medidas muestran tiempos característicos elevados. Esto puede verse en la figura 5.4 y se atribuye a que el mecanismo de recombinación que se da en IMVS es entre los portadores en el ZnO y los iones I_3^- de la solución electrolítica que se reducen capturando los electrones que no son extraídos por estar en condición de circuito abierto. Este proceso solo es deseado en el contra electrodo de platino. También puede haber recombinación entre los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia del ZnO , pero los huecos son portadores minoritarios en el ZnO ya que es un material tipo n por lo que este proceso será poco probable. Aunque es un proceso más lento, la de reducción de iones es el proceso dominante de recombinación por la baja concentración de huecos en el ZnO y es el mecanismo que definirá la frecuencia de recombinación efectiva.[72, 73]

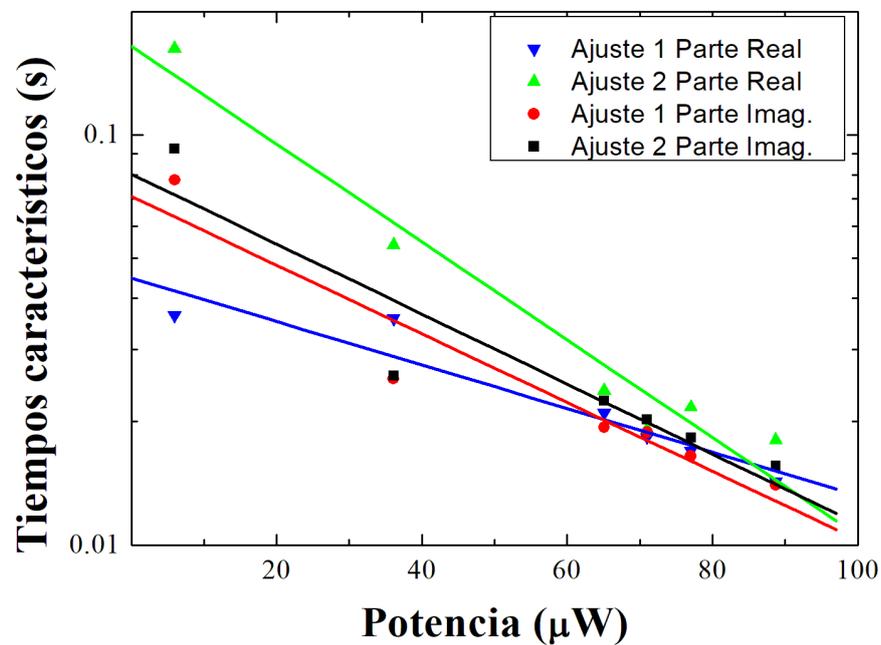
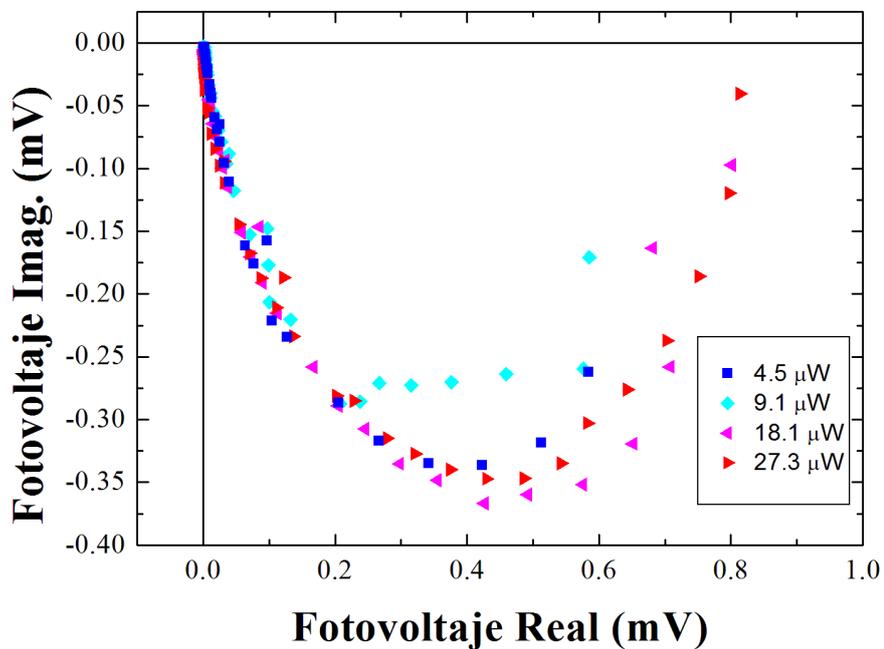


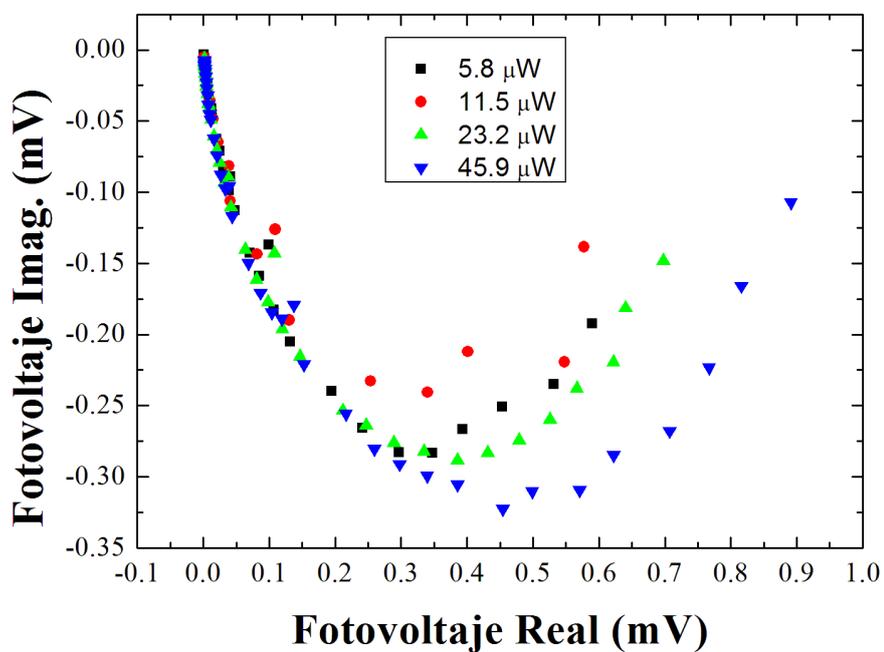
Figura 5.4: Tiempos característicos estimados a partir de las medidas de IMVS para la celda electrolítica de nanohilos de ZnO sin sensibilizar utilizando el láser de 375nm . Celda g13.

Muestras Sensibilizadas

Luego se realizaron medidas sobre las celdas sensibilizadas, limitándose a menores intensidades para evitar la degradación de las celdas. Estas medidas también muestran un solo semicírculo sin entrar en el tercer cuadrante para ambas muestras medidas, como puede verse en la figura 5.5. Por lo que se aplicaron los mismos modelos que para la celda sin sensibilizar.



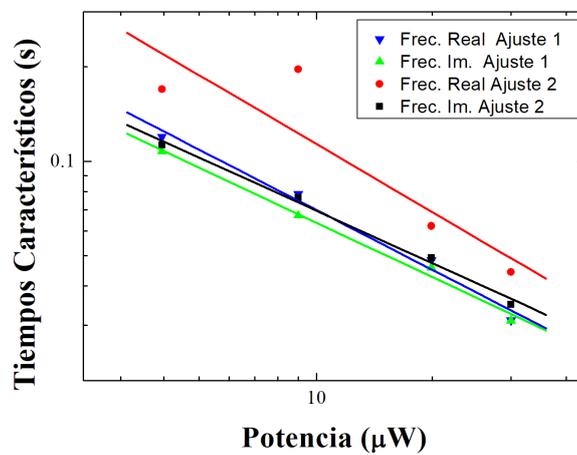
(a) Celda B31



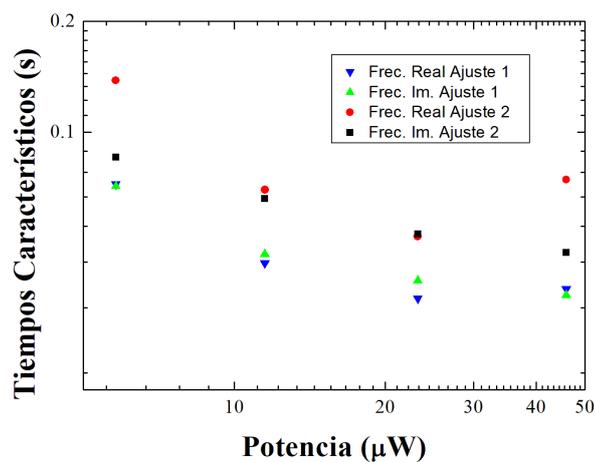
(b) Celda B32

Figura 5.5: Medidas de IMVS sobre celdas electrolíticas de nanohilos de ZnO sensibilizados para diferentes intensidades.

Al analizar las medidas de las celdas sensibilizadas, no se observa un cambio en el tiempo característico medido respecto a las medidas en las celdas sin sensibilizar. En este caso, parte de la interfase entre el ZnO y la solución electrolítica está cubierta por las nanopartículas de $CdTe$. Este es el efecto deseado al sensibilizar pues el material absorbedor es el que tiene que oxidar la solución para reponer los electrones que transfiere a el ZnO para ser extraídos por el contacto de FTO. Sin embargo, el que no haya cambio en los tiempos más el hecho de que luego de la sensibilización, las muestras presentan poca fluorescencia puede indicar que pocas nanopartículas se adhirieron al ZnO .



(a) Celda B31



(b) Celda B32

Figura 5.6: Tiempos característicos estimados a partir de las medidas de IMVS para las celdas electrolíticas de nanohilos de ZnO sensibilizados.

Ambas muestras muestran una reducción de los tiempos característicos con el aumento de la intensidad, lo que se explica por un aumento de la concentración de portadores fotogenerados, lo que provoca un aumento de la tasa de recombinación. En el caso de la muestra B32, se observa lo que parece un estancamiento del tiempo efectivo de la celda, esto puede deberse a una saturación del mecanismo de recombinación.

5.1.2. Medidas IMVS con el láser de 450 nm

Las medidas con el láser de 450 nm se realizaron con intensidades menores debido a que el haz se abre mucho al salir de la fibra óptica. En estas medidas puede verse que los tiempos característicos medidos se movieron a mayores valores, por encima de 1 s. Por este motivo las medidas en la figura 5.7 muestran semicírculos incompletos. En principio son dos los motivos a los que atribuir este corrimiento. Primero puede deberse a la baja intensidad, pero las medidas con el láser de 375 nm muestran semicírculos mucho más completos para intensidades similares que dan lugar a tiempos característicos menores a 1 s. El segundo motivo es que los fotones en esta medida tienen menos energía, por lo que a diferencia de las medidas con el láser de 375 nm, en estas solo el sensibilizador está absorbiendo. El fotovoltaje depende solo de los electrones excitados en las nanopartículas que se transfieran al ZnO. Una menor absorción lleva a menos electrones acumulados y menor recombinación, lo que disminuye la frecuencia de IMVS. No fue posible extraer más información de estas medidas. Así que se continuó con el análisis de las medidas de IMPS.

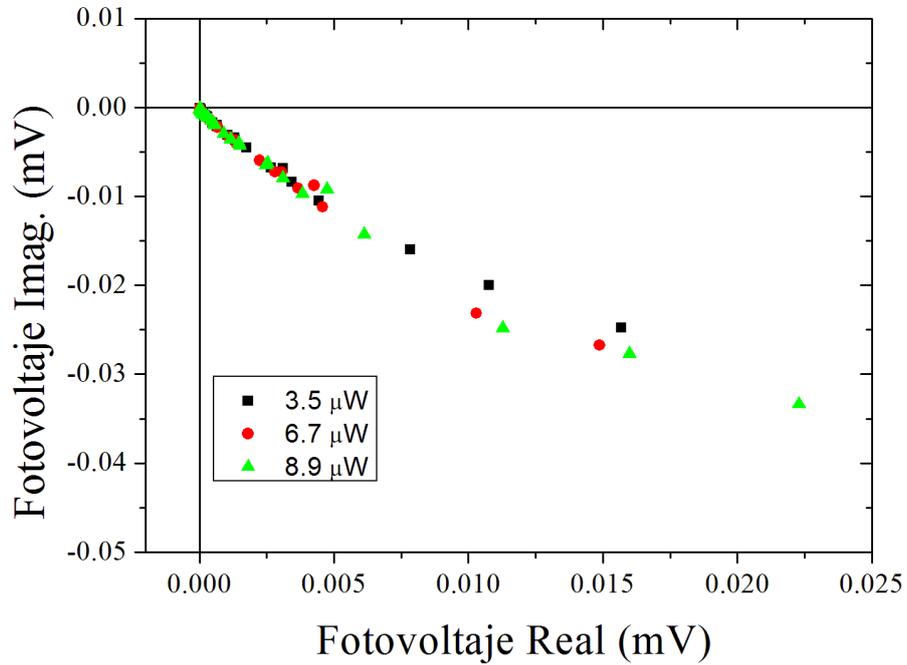


Figura 5.7: Medidas de IMVS sobre muestra de nanohilos de ZnO sensibilizados. Medidas realizadas con el láser azul de 450 nm. Celda B37.

5.2. Medidas IMPS

Estas medidas también se realizaron variando la frecuencia entre 1 y 1000 Hz.

5.2.1. Medidas IMPS con el láser de 375 nm

En la figura 5.8 pueden observarse cuatro medidas de IMPS que se realizaron sobre la misma muestra sin sensibilizar que las medidas de IMVS. Puede verse que muestran un solo semicírculo sin indicar que los efectos de carga y descarga de los estados superficiales sean detectables. Tampoco muestran efectos capacitivos importantes que afecten la medida.

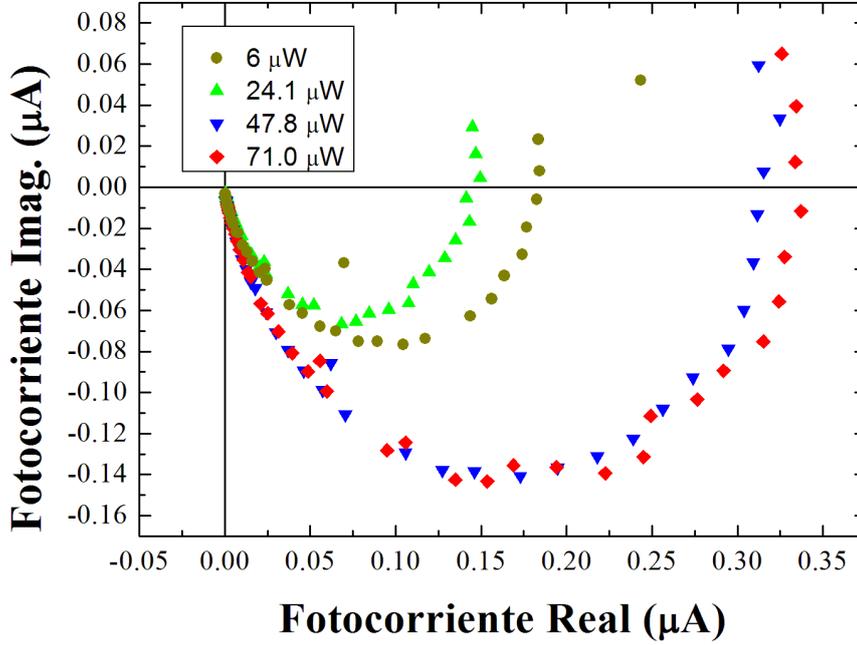


Figura 5.8: Medidas de IMPS sobre celda electrolítica de nanohilos de ZnO sin sensibilizar para diferentes intensidades. Celda g13.

Al determinar los tiempos característicos de las medidas de IMPS se usaron los dos modelos 2.9.1 y 2.9.3 ajustando tanto la parte real como la imaginaria en las ecuaciones (2.119a), (2.119b), (2.123a) y (2.123b). Estos ajustes se encuentran en el apéndice A.2. Al hacer esto se observó tiempos menores a los de IMVS como era esperado de acuerdo a la ecuación (2.120).

Los tiempos medidos muestran poco cambio para las diferentes intensidades medidas (figura 5.9). Normalmente se espera observar una reducción con la intensidad la cual se explica por la existencia de trampas distribuidas en el rango de energías de la región prohibida. El transporte en estos casos ocurre en etapas, un portador se mueve rápidamente por la banda de conducción hasta ser atrapado por una trampa donde permanece hasta ser liberada por agitación térmica o recombinar. Los portadores liberados continúan moviéndose hasta caer en otra trampa o ser extraídos. Este mecanismo es llamado multitrapping. Al aumentar la concentración de portadores, aumenta el nivel de Fermi por lo que las trampas de menor energía quedan ocupadas y las de mayor energía comienzan a participar del transporte. Como su energía es mayor, estas trampas están más próximas a la banda de conducción por lo que la liberación de

portadores es más rápida, dando lugar a un transporte más rápido.[39]

Este comportamiento no es observado aquí. Esto sugiere que todas las trampas están agrupadas entorno a una energía que se encuentra por debajo del nivel de Fermi. Alternativamente, un cuello de botella, no relacionado con el transporte por el nanohilo puede existir. Esto podría ser un problema de esta celda en particular y el tiempo medido sería una cota superior del valor real del tiempo de transporte por los nanohilos de ZnO . [39]

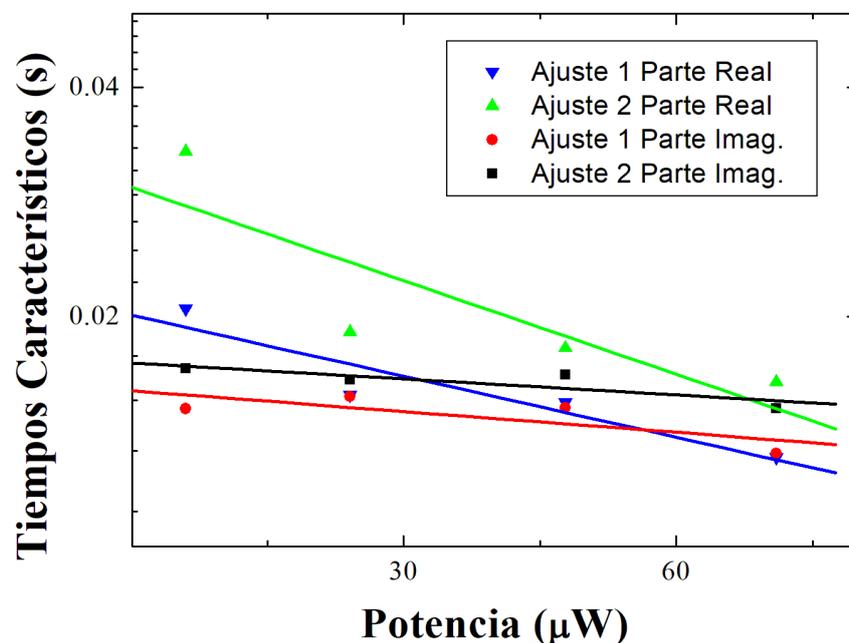
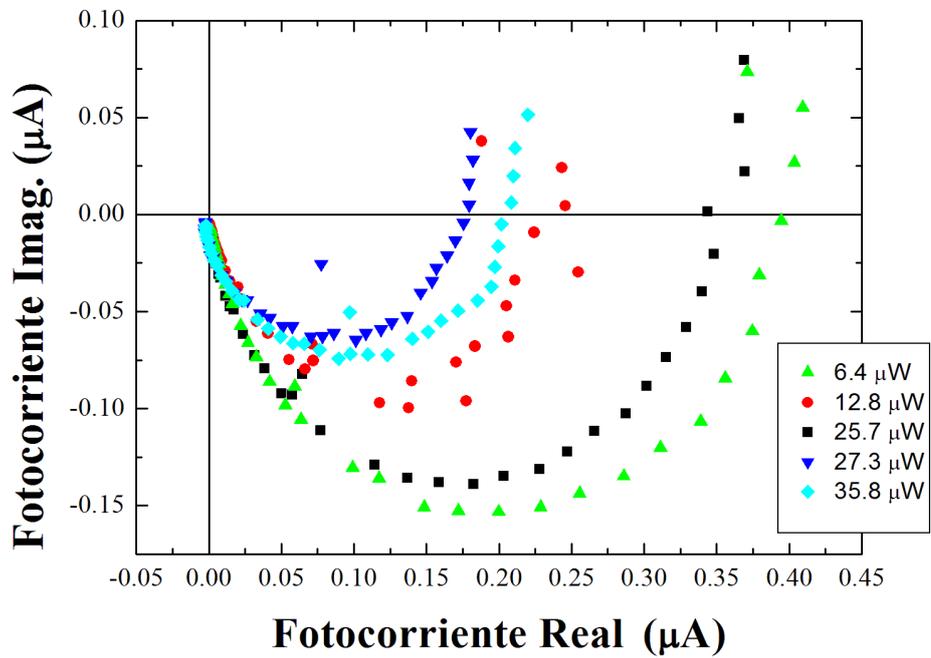


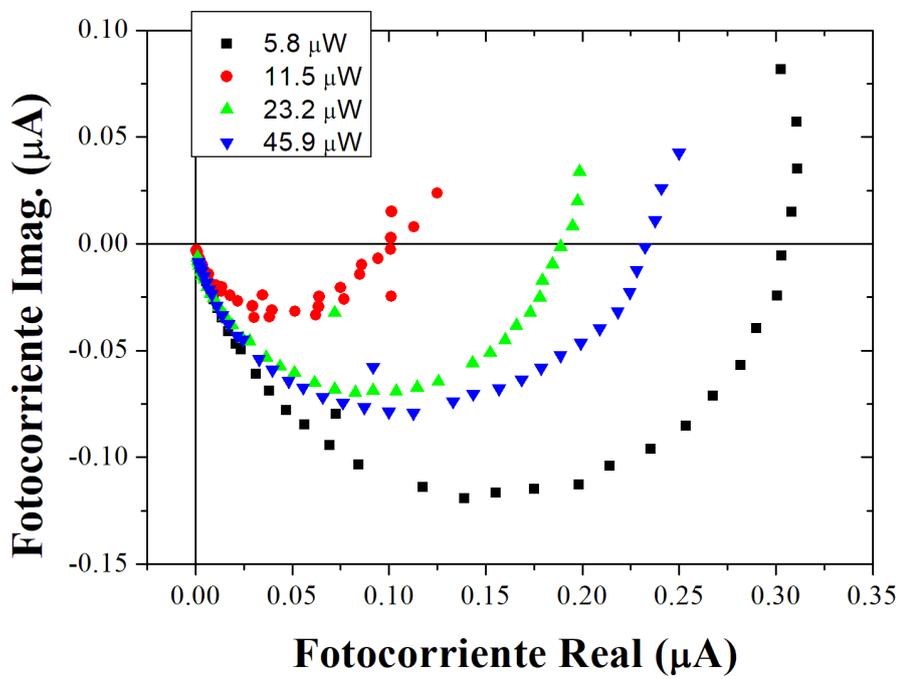
Figura 5.9: Tiempos característicos estimados a partir de las medidas de IMPS con el láser de 375 nm , para la celda electrolítica de nanohilos de ZnO sin sensibilizar. Celda g13.

Muestras Sensibilizadas

Al medir IMPS sobre las muestras sensibilizadas también se observó un solo semicírculo indicando que un solo proceso domina el transporte de carga como se ve en la figura 5.10. Al igual que en las medidas de IMPS de la figura 5.8 y las de IMVS de la figura 5.2 (realizadas sobre la muestra que se degradó), estas medidas muestran en el límite de baja frecuencia lo que parece un semicírculo en el primer cuadrante. Este, estaría asociado a procesos muy lentos como para ser medidos con estos equipos.



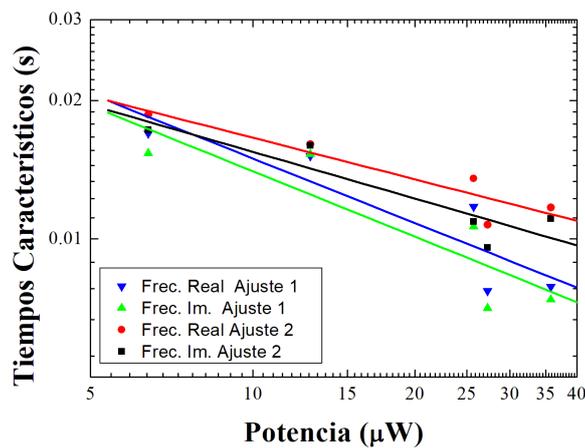
(a) Celda B31



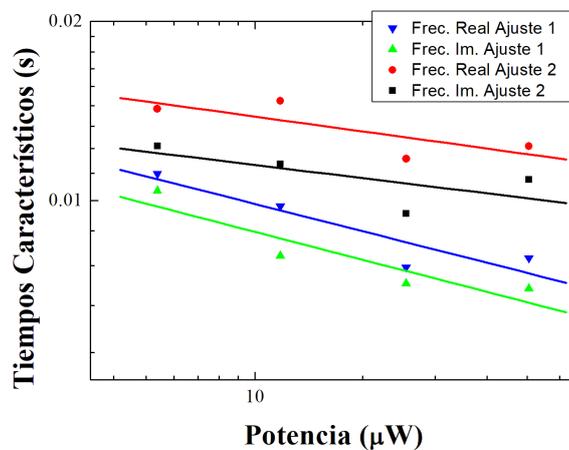
(b) Celda B32

Figura 5.10: Medidas de IMPS sobre celdas electrolíticas de nanohilos de ZnO sensibilizados para diferentes intensidades.

Se realizaron los ajustes de las partes reales e imaginarias usando los dos modelos que se usaron previamente en estas medidas y pueden verse en la gráfica 5.11 los tiempos estimados.



(a) Celda B31



(b) Celda B32

Figura 5.11: Tiempos característicos estimados a partir de las medidas de IMPS con el láser de 375 nm, para las celdas electrolíticas de nanohilos de ZnO sensibilizados.

En estas medidas vemos una reducción de los tiempos característicos con la intensidad del láser más notorio que en las medidas de nanohilos de ZnO sin sensibilizar. La tasa de generación de cargas se incrementó debido al sensibilizador, lo cual aumentó la tasa de recolección por la aceleración del transporte por difusión. De todas formas los tiempos medidos son similares a los medidos en la celda sin sensibilizar. El sensibilizador probablemente se haya adherido

poco a los nanohilos de ZnO .

El tiempo de recolección de portadores y la eficiencia de recolección de cargas fue calculada para la muestra B32 de acuerdo al modelo (2.121)[12]. Este cálculo solo se realizó para esta muestra pues todas las medidas se realizaron con el mismo montaje el mismo día.

potencia (μW)	Tiempo de recolección (ms)	Eficiencia de recolección
5.8	14	0.86
11.5	13	0.81
23.2	11	0.80
45.9	12	0.80

Tabla 5.1: Cálculo de tasas de recolección y eficiencias de recolección de cargas para la celda B32.

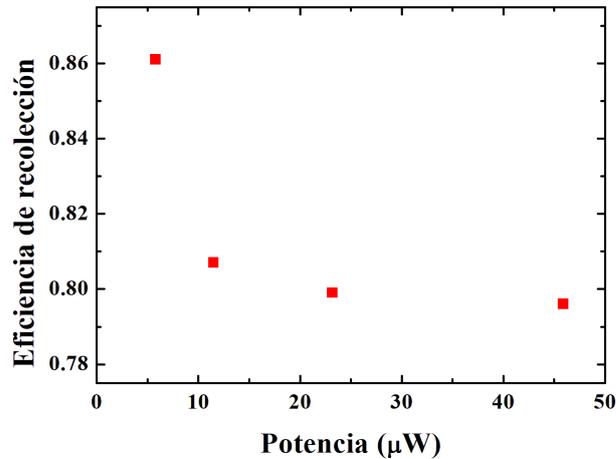


Figura 5.12: Eficiencia de recolección de cargas para la celda B32.

Puede verse que el tiempo de recolección de carga disminuye levemente con la intensidad, esto es debido al aumento de concentración de portadores que aumenta el transporte por difusión. Como puede verse en la figura 5.12, la eficiencia de recolección disminuye con la intensidad a bajas potencias, luego se estabiliza. Esto puede deberse a una saturación del mecanismo de multitrapping. Una vez que las trampas se encuentran ocupadas, los procesos de transporte y recombinación varían de la misma forma, manteniendo el cociente constante.

5.2.2. Medidas IMPS con el láser de 450 nm

Las medidas de IMPS con el láser de 450 nm en la celda sensibilizada mostraron semicírculos completos, sin mostrar deformaciones por efectos capacitivos o por efectos de carga y descarga de estados superficiales, al igual que todas las demás medidas.

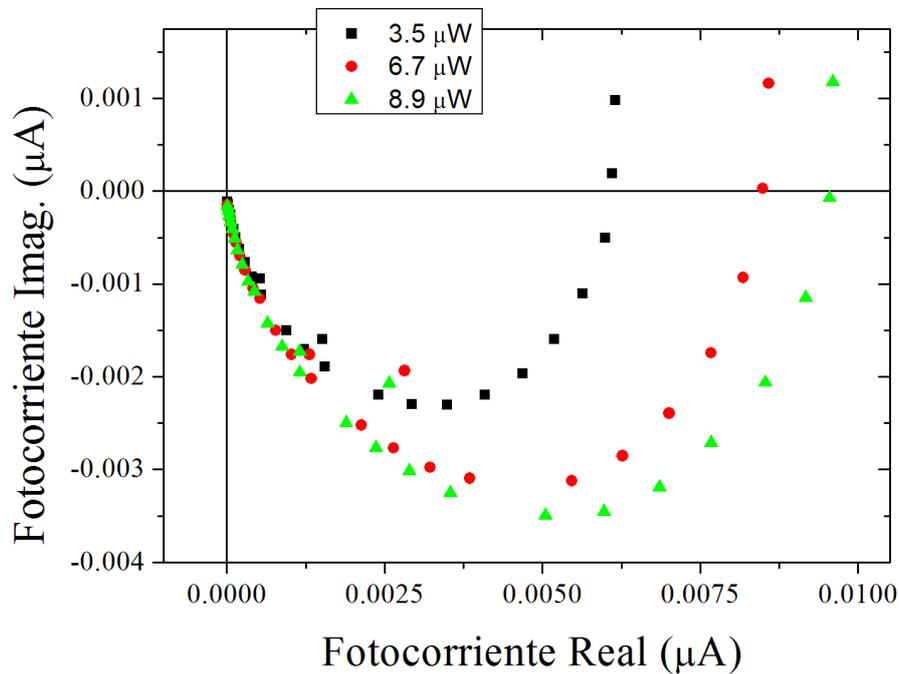


Figura 5.13: Medidas de IMPS sobre muestra de nanohilos de ZnO sensibilizados. Medidas realizadas con el láser azul de 450 nm. Celda B37.

Se realizaron ajustes con los modelos de las secciones 2.9.1 y 2.9.3 que también se emplearon para las demás medidas. Al graficarlos en la figura 5.14 se ve que los tiempos son algo mayores que para las celdas sensibilizadas medidas con el láser de 375 nm, además cambian poco con la intensidad y hay una dispersión considerable en los valores según los ajustes, siendo siempre mayores los resultados con el ajuste 2. Esto ha de deberse a la menor generación de portadores excitados lo que enlentece el transporte por difusión. Lo que a su vez reduce la tasa de recolección de cargas.

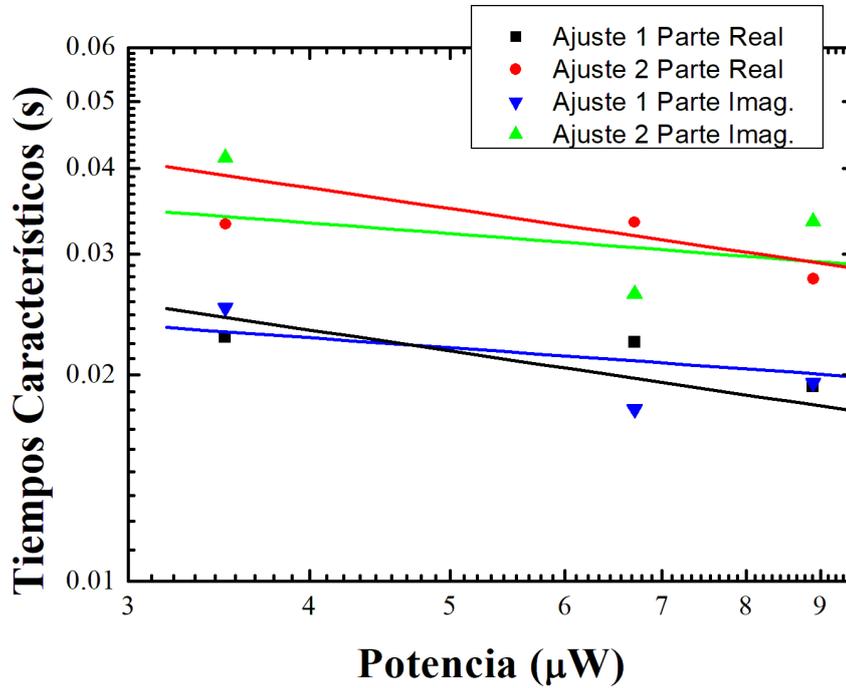


Figura 5.14: Medidas de IMPS sobre muestra de nanohilos de ZnO sensibilizados. Medidas realizadas con el láser azul de 450 nm. Celda B37.

5.3. Conclusiones y Discusión

IMVS	Sin Sensib. (s)	Sensib. (s)
375 nm	0.1-0.03	0.2-0.03
450 nm	-	> 1
IMPS	Sin Sensib. (s)	Sensib. (s)
375 nm	0.04-0.017	0.02-0.007
450 nm	-	0.04-0.02

Tabla 5.2: Rango de las constantes de tiempo medidas para cada experimento con cada láser.

Se realizaron medidas de IMPS e IMVS sobre muestras de nanohilos de ZnO con y sin sensibilizar con nanopartículas de CdTe. Estas medidas se hicieron con un láser UV de 375 nm. Los tiempos de IMPS son menores a los de IMVS en todos los casos pero la diferencia es de menos de un orden de magnitud. Lo mismo se observó en las celdas sensibilizadas. Al comparar las celdas sensibilizadas y la que no lo está, se observa poco cambio. Esto ha de

deberse a una mala sensibilización de las muestras, evidenciado además por la baja fluorescencia de las celdas.

Por otro lado, el poco cambio con la intensidad del láser en todos los casos puede estar indicando una saturación de los estados trampa, aún a bajas intensidades, lo que provoca que el transporte no sea afectado por el proceso de multitrapping y la recombinación no sea afectada por el proceso SRH. Esto hace que la variación de los tiempos sea mucho menor con la intensidad e indica que los defectos están localizados en una estrecha región energética de la región prohibida.[39]

Al realizar medidas con el láser azul de 450 *nm* se observó un aumento tanto de los tiempos de IMPS como de IMVS respecto a las medidas con el láser de 375 *nm*. Estas medidas también mostraron poca dependencia con la intensidad del láser. Además los valores de fotovoltaje y fotocorriente son mucho menores. De esto se concluye que si bien hay absorción por el sensibilizador, esta es poca y debe continuarse trabajando para mejorar la sensibilización de las muestras. Como posibilidades para mejorar este proceso pueden realizarse más ciclos de la electroforesis o puede probarse una sensibilización por Spin Coating.

Todas las medidas mostraron un solo semicírculo sin retardos temporales que lleven la medida hacia el tercer cuadrante. De esto se concluye que un solo proceso domina el transporte de carga, este es el transporte por difusión en la banda de conducción de *ZnO*. No se puede distinguir procesos en este caso, relacionados con los estados superficiales del material pues no dan lugar a efectos evidentes en ninguna medida, ni a procesos paralelos de recombinación. Por lo que se concluye que los nanohilos de *ZnO* son un material adecuado para estas celdas, debiéndose mejorar la sensibilización de los mismos. La carencia de retardos capacitivos indica que la capacitancia de la celda, formada por la capacitancia de la capa del espacio de cargas en serie con la capa exterior de Helmholtz,[40] no afecta significativamente los tiempos efectivos de recombinación o recolección de portadores.

Más trabajo para mejorar la sensibilización es el camino a seguir para mejorar el desempeño de estas celdas que pueden ser una buena opción que ofrezca las ventajas de una celda electrolítica orgánica pero con una durabilidad mayor.

Capítulo 6

Caracterización de Celdas de $TiO_2/In_2S_3/CuInS_2$

Se dispuso de tres celdas fabricadas por la División Corrosión, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Argentina. Están compuestas por una capa de TiO_2 como material tipo n que sería un material de transporte de portadores pues tiene una alta movilidad y solo absorbe fotones de altas energías debido a la alta energía del borde de absorción directo que tiene, entre 3.2 y 3.4 eV.[74–76] Como material tipo p y como material absorbedor tiene una capa de $CuInS_2$. Este es el material donde se daría la mayor parte de la absorción de la luz. El $CuInS_2$ es un semiconductor directo con un borde de absorción reportado de aproximadamente 1.55 eV.[77–81] En medio de estas capas hay una capa buffer de In_2S_3 . El objetivo es acoplar la estructura de los dos materiales, crear un mejor espacio de cargas donde separar los excitones y aumentar la conductividad entre los dos materiales. En la figura 6.1 puede verse un diagrama de las celdas. El In_2S_3 en su fase β es un semiconductor con un borde de absorción reportado como indirecto de 2.01 eV [82, 83] Las muestras solo difieren en el espesor de la capa de TiO_2 , la muestra T3 tiene tres ciclos de deposición del TiO_2 mientras que la muestra T5 tiene cinco ciclos y la muestra T10 tiene 10 ciclos de deposición. Se aplicó pasta de grafito formando puntos para tener mejores contactos en las muestras. Sobre la muestra T5 se depositaron tres puntos de grafito y sobre las muestras T3 y T10 dos puntos. Además del punto depositado sobre el FTO para mejorar el contacto.

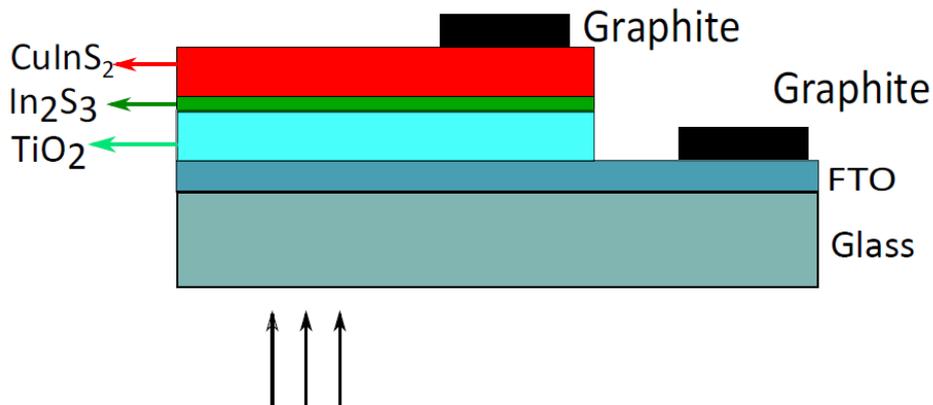


Figura 6.1: Diagrama de las celdas de $TiO_2/In_2S_3/CuInS_2$. Figura de [84]

6.1. Propiedades Ópticas

Las muestras fueron medidas por transmitancia total como se describió en la sección 3.2. Cada muestra fue medida en dos puntos para comprobar su uniformidad. Las medidas tienen la misma forma en ambos puntos de la muestras y tienen una transmitancia menor al 15% en todo el espectro medido, lo que era esperable por su color negro. El crecimiento de la transmitancia entre 400 nm a 600 nm es lento y no tan abrupto como para tratarse de un borde de absorción directo. En el entorno de 700 nm a 800 nm era de esperarse un crecimiento por el borde de absorción del $CuInS_2$ el cual no se observa. Esto puede verse en la figura 6.2. También se observa un decrecimiento en la transmitancia para la muestra T10 en la región de comienzo del infrarrojo.

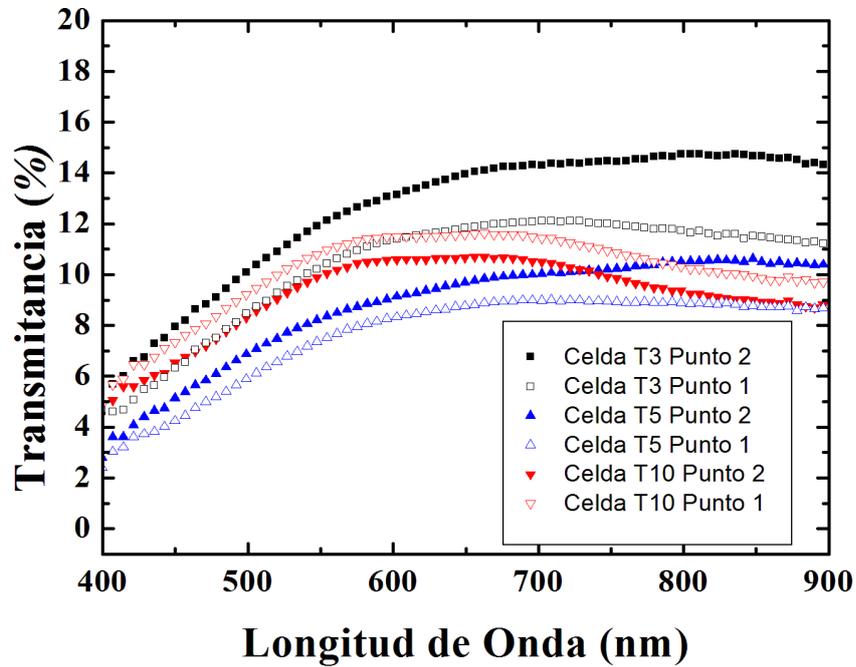


Figura 6.2: Transmitancia total de la celdas de $TiO_2/In_2S_3/CuInS_2$

A partir de las medidas de transmitancia se calculó la absorbancia con la ecuación (3.3) y se la corrigió restándole una absorbancia de fondo. La cual, dado el decrecimiento que muestran las absorbancias de las medidas al comenzar la región infrarroja, se decidió ajustar con una absorbancia $\alpha_{freechar}$ en los tres casos, descrita por la ecuación (3.6) como fue explicado en la sección 3.2, para eliminar este comportamiento anómalo que probablemente se deba a una cantidad considerable de portadores libres en la banda de conducción por dopaje, debido a defectos e impurezas en el TiO_2 .

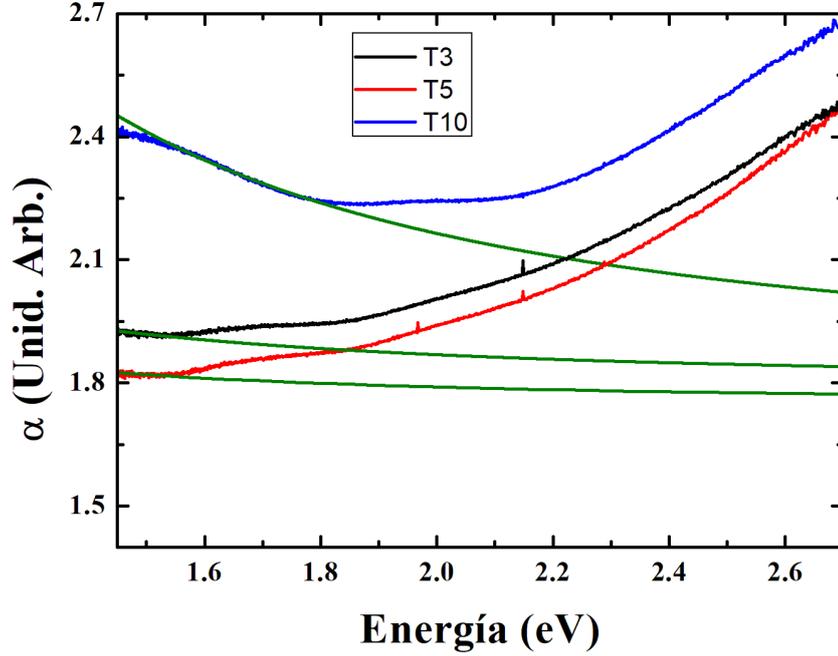


Figura 6.3: Absorbancia de las celdas de $TiO_2/In_2S_3/CuInS_2$ y las correcciones realizadas a las mismas.

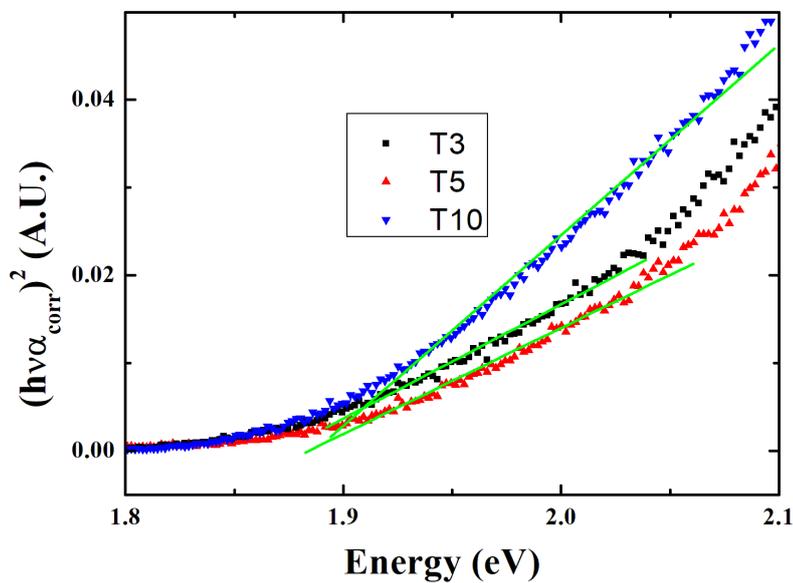
El borde de absorción de las muestras fue calculado haciendo las gráficas de Tauc como fue descrito anteriormente (Sección 3.2). Al observar con detenimiento las absorbancias en la figura 6.3 se logra ver que muestran dos comportamientos al parecer diferentes, uno en la región de 1.8 eV a 2.1 eV y otro de 2.1 eV en adelante para la muestra T10. El mismo comportamiento se observa en las muestras T3 y T5 en uno de los puntos medidos. El otro punto de cada muestra tiene este comportamiento pero corrido 0.2 eV a menor energía. En la figura 6.3 se observa estos corrimientos con respecto a la muestra T10. Por este motivo se aplicó el modelo para transiciones directas e indirectas pues la forma de la transmitancia no era la esperada para solamente un borde de absorción directo o uno indirecto.

Los valores obtenidos para el borde de absorción pueden verse en la tabla 6.1, se observó un borde directo en la región de menor energía y otro indirecto en la región de mayor energía en las tres muestras. Además las muestras T3 y T5 mostraron en un solo punto de medida, una segunda región lineal en la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ lo que indica un borde de absorción directo a energías menores a los otros dos bordes. Los ajustes donde se ven las dos

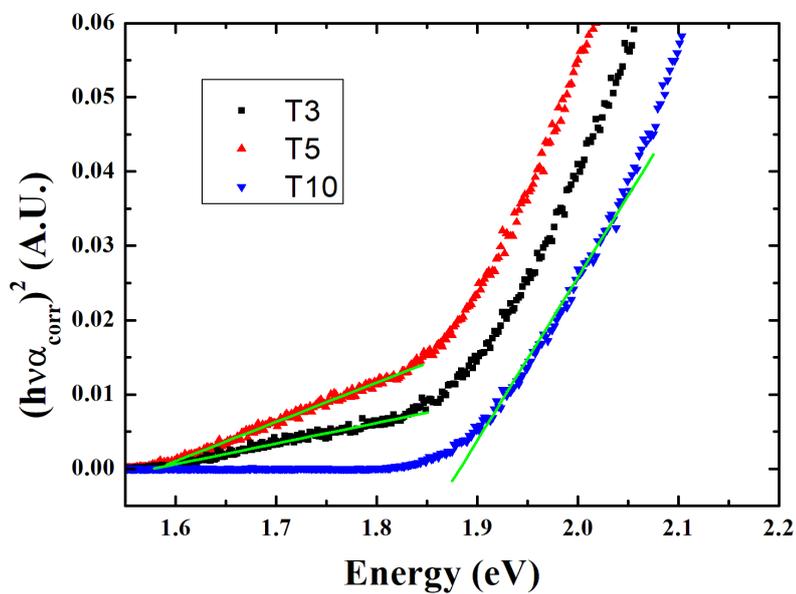
regiones lineales están en la figura 6.4(b).

Muestra	Gap Directo (eV)	Gap Indirecto (eV)
T3	1.93 y 1.58	2.00
T5	1.94 y 1.58	2.02
T10	1.88	2.04

Tabla 6.1: Bordos de absorción estimados modelados como directos e indirectos para las celdas de $TiO_2/In_2S_3/CuInS_2$. En las entradas con dos valores, son los valores de los dos bandgaps observados.

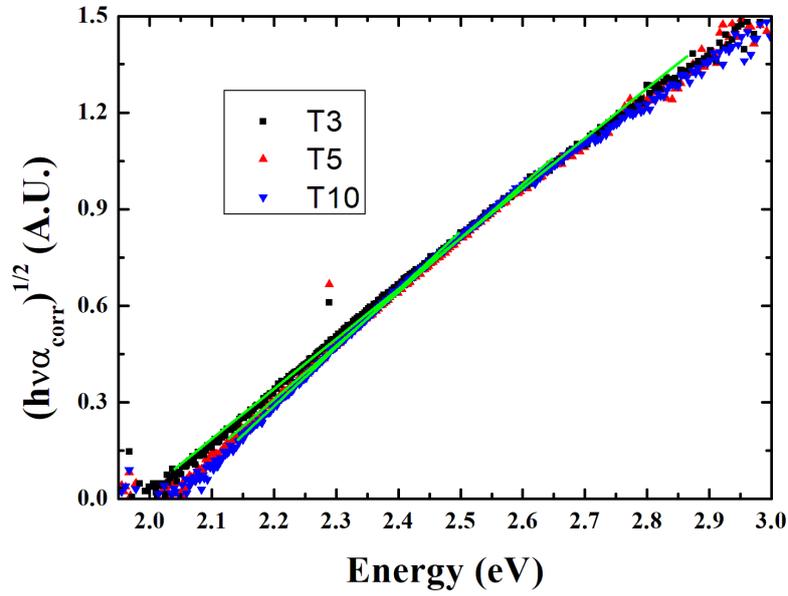


(a) Gaps Directos punto 1

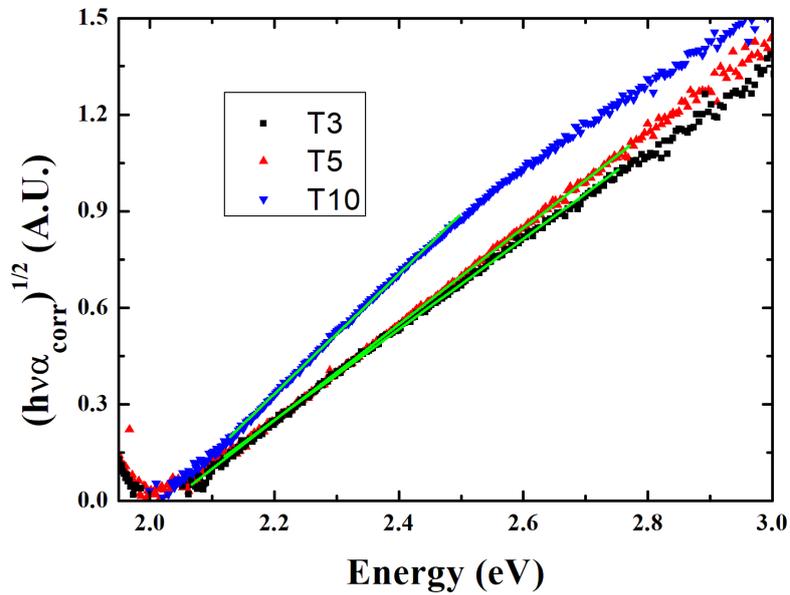


(b) Gaps Directos punto 2

Figura 6.4: Gráficas de Tauc para determinar el gap óptico de las celdas de $TiO_2/In_2S_3/CuInS_2$. (a) Modelado como una transición directa en un punto y (b) en otro punto de la muestra.



(c) Gaps Indirectos punto 1



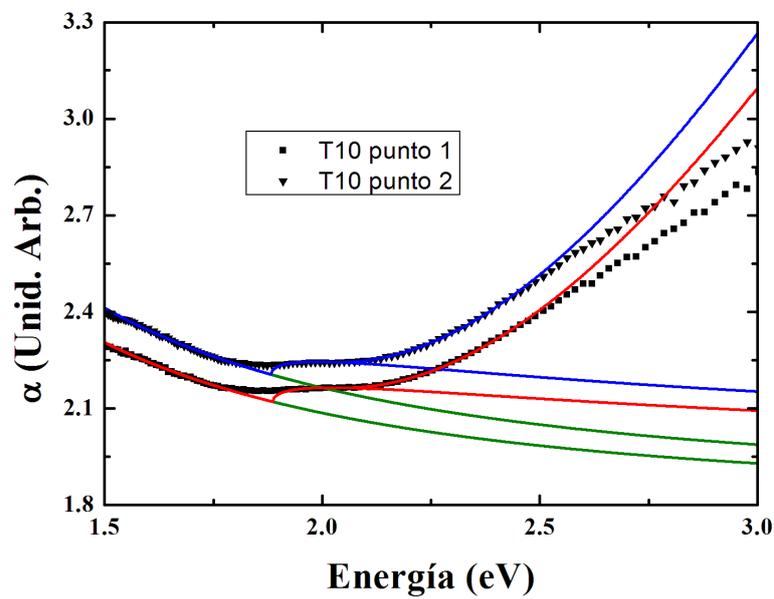
(d) Gaps Indirectos punto 2

Figura 6.4: Gráficas de Tauc para determinar el gap óptico de las celdas de $TiO_2/In_2S_3/CuInS_2$.(c) Modelado como una transición indirecta en un punto y (d) en otro punto de la muestra.

Observando con detenimiento las gráficas para los bordes de absorción directos se ve que las tres muestras tienen un borde directo en el entorno de 1.9 eV pero solo en dos de las muestras y en solo uno de los puntos de medida es observable el borde de 1.58 eV. Este borde de absorción probablemente es el del $CuInS_2$ ya que coincide con valores reportados [77–81]. El borde de absorción de 1.9 eV puede tratarse de un borde de absorción de mayor energía del mismo material y el hecho de que cueste tanto observar el borde de absorción del $CuInS_2$ puede deberse a que es tapado por los efectos de absorción debido a los portadores libres en el TiO_2 . En la muestra T10, la con más ciclos de deposición, no se observa y para las muestras T3 y T5 solo se observa en las medidas con absorbancia menor, un indicador de que la muestra es más fina en esa región.

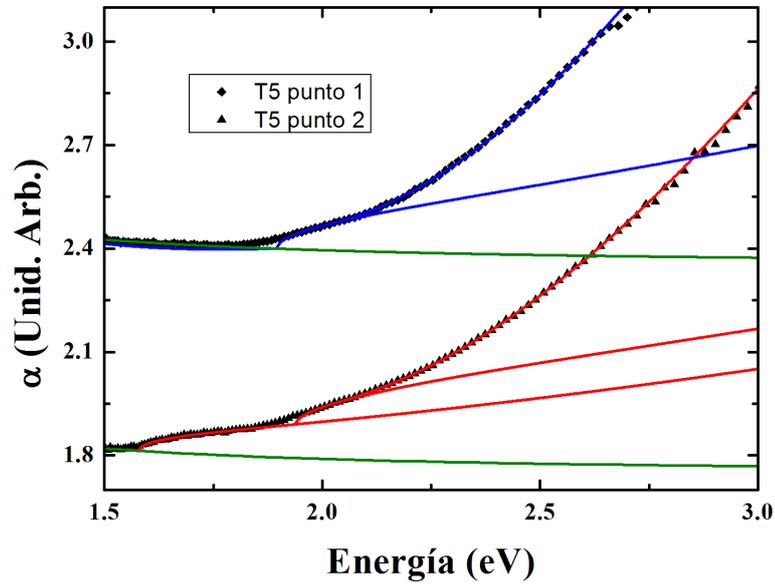
El borde indirecto de 2.0 eV correspondería al $\beta - In_2S_3$ [82] por lo que la mayor parte de la absorción se estaría dando en la capa buffer.

Para comparar los modelos con las medidas experimentales se construyó la absorbancia ajustada a partir de los coeficientes de los ajustes de las gráficas de Tauc y con la ecuación (3.7). La misma fue calculada con el modelo de absorciones directas e indirectas aplicando el correspondiente para cada borde de absorción observado y luego sumándolos para ver el comportamiento en conjunto. Luego se le sumó la absorbancia de fondo que se calculó al corregir las medidas $\alpha_{freeChar}$ y se comparó la absorbancia resultante con las medidas experimentales en la figura 6.5.

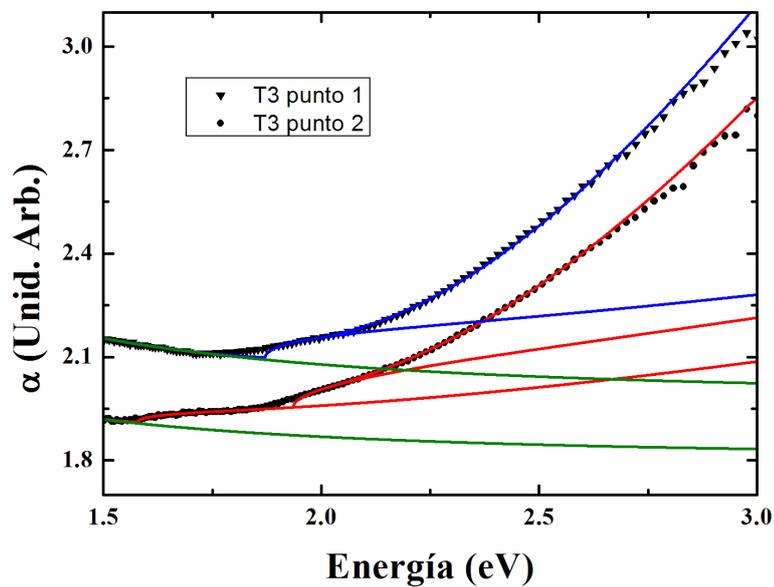


(a) Absorbancia y ajustes para la Celda T10

Figura 6.5: Modelo de la absorbancia construido a partir de los ajustes numéricos para estimar los bandgaps comparado con las medidas experimentales. En las gráficas puede verse el ajuste realizado para corregir las medidas (verde) y la contribución de cada uno de los bordes de absorción observados. En la gráfica (a) correspondiente al punto 1 se encuentra desplazada hacia arriba para una mejor visualización.



(b) Absorbancia y ajustes para la Celdas T5



(c) Absorbancia y ajustes para la Celdas T3

Figura 6.5: Modelo de la absorbancia construido a partir de los ajustes numéricos para estimar los bandgaps comparado con las medidas experimentales. En las gráficas puede verse el ajuste realizado para corregir las medidas (verde) y la contribución de cada uno de los bordes de absorción observados. En la gráfica (c) correspondiente al punto 1 se encuentra desplazada hacia arriba para una mejor visualización.

6.1.1. Cálculo de Absortancia efectiva

Una vez que se analizó las propiedades ópticas de las muestras se continuó calculando la absortancia efectiva utilizando la ecuación (3.9). Esto se hizo de dos maneras, primero a partir de la medida de transmitancia total (T) y asumiendo que la reflexión de la muestra es despreciable se calculó la absortancia (A) haciendo $A = 1 - T_{exp}$. La aproximación sobre la reflexión es razonable pues las muestras son de un color negro opaco. Al hacer este cálculo se obtuvo valores muy altos para la absortancia efectiva como puede verse en la primer columna de la tabla 6.2. El resultado era esperable al ver el color y la baja transmitancia de las muestras. Con valores como estos sería esperable que vengan acompañados de altos valores de eficiencia para las celdas pues hasta el 90% de la luz está siendo absorbido, pero como se verá en la próxima sección, las eficiencias de estas celdas son muy bajas. Esto se debe a que la mayor parte de la absorción se está dando debido a los procesos que se modelaron con la absorbancia de fondo debida a portadores libres en la banda de conducción, absorción en estados trampa, en fases amorfas o dispersión de la luz. Todos estos procesos disminuyen la transmitancia, los estados trampa generan electrones con menor probabilidad de ser extraídos y terminan por recombinar por el proceso Shockley-Read-Hall (ver sección 2.4.8), los electrones libres absorben energía que luego termalizan en la red (ver sección 2.4.6). En resumen si bien está ocurriendo absorción en el material, no se está logrando extraer los portadores generados por estos procesos lo que significa que no contribuyen a obtener una corriente útil. La eficiencia de las celdas dependerá solo de los portadores que son efectivamente extraídos. Por este motivo se calculó la absortancia efectiva teniendo en cuenta solo los aportes de los bordes de absorción encontrados en el análisis de las celdas. Para hacer esto se partió de la absorbancia corregida de las medidas y utilizando la ecuación (4.1) se construyó la absortancia debida solo a estos bordes de absorción. Los electrones generados por estos bordes de absorción van a parar a la banda de conducción y si no son atrapados por trampas ni recombinan con huecos en la banda de valencia contribuirán a la corriente.

Muestra	Aef experimental	Aef Corregida
T3 punto 1	0.90	0.20
T3 punto 2	0.88	0.16
T5 punto 1	0.93	0.23
T5 punto 2	0.87	0.18
T10 punto 1	0.90	0.25
T10 punto 2	0.91	0.26

Tabla 6.2: Absortancia efectiva estimada para las celdas de $TiO_2/In_2S_3/CuInS_2$. En las columna experimental se utilizó la transmitancia experimental para calcular la absortancia y luego la absortancia efectiva con (3.9). En las columna corregida se utilizó la absorbancia corregida para calcular la absortancia con (4.1) y luego la absortancia efectiva con (3.9).

De la tabla 6.2 se desprende que si bien hay una absorción mayor al 85 % del espectro visible en todos los casos, la absorción por los bordes de absorción no supera el 26 % lo que indica que mucha energía se está desperdiciando. Además puede verse una tendencia creciente de la absortancia debida a los bordes de absorción con el aumento del espesor de las muestras (ciclos de deposición de TiO_2).

6.2. Caracterizaciones Corriente-voltaje

Se realizaron medidas de corriente contra voltaje (I-V) sobre las tres celdas como fue descrito en la sección 3.4. Para esto se calibró la intensidad del simulador solar a un sol, con un filtro de 1.5 atmósferas, usando una celda de silicio ya calibrada de fábrica. Se midieron curvas en condiciones de iluminación y oscuridad. Las tres celdas mostraron el comportamiento esperado en un fotodiodo. Se realizaron medidas en todos los puntos de grafito obteniendo fotorespuesta en todos, como se puede ver en la figura 6.6. Los voltajes de circuito abierto (V_{oc}) medidos están entre 0.15 V y 0.24 V dependiendo de la celda. Las corrientes de cortocircuito (I_{cc}) más altas son las de la celda T5 y las más bajas las de la celda T10. Utilizando el modelo de Sah Noyce Shockley (figura 2.13) se espera obtener más información de estas medidas como la resistencia serie de las celdas y su resistencia R_{sh} la cual modela las pérdidas.

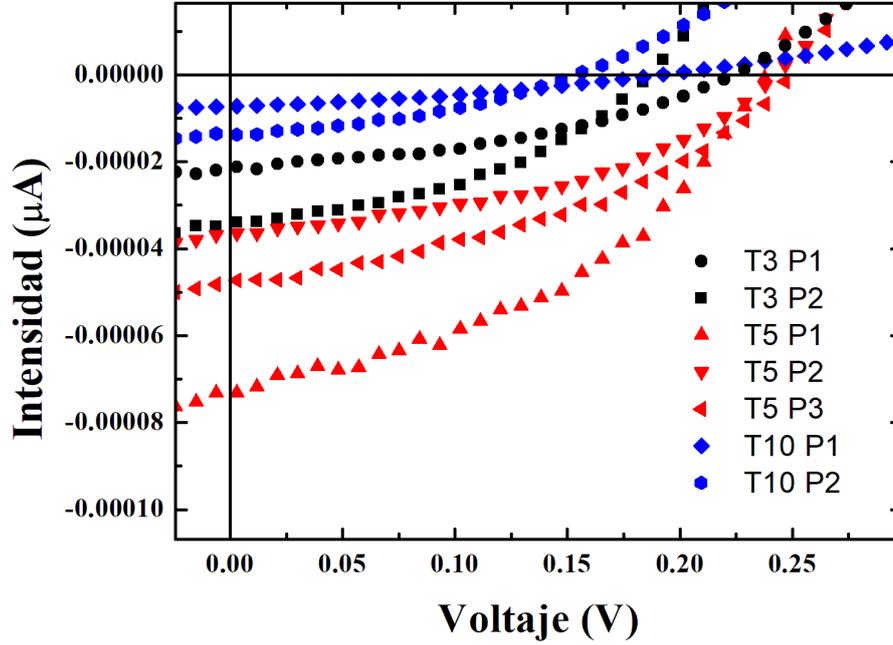


Figura 6.6: Curvas de corriente contra voltaje para las celdas de $TiO_2/In_2S_3/CuInS_2$ medidas en todos los contactos de grafito.

Una vez realizadas las medidas se calculó el fill factor (FF) usando la ecuación (2.93), la resistencia serie de las celdas, la resistencia R_{sh} asociada a las pérdidas de corriente[32] y se determinó el área de los puntos de grafito para utilizarla como área efectiva de la celda para calcular la eficiencia de las celdas mediante la ecuación (2.94). Los valores obtenidos, junto con los voltajes de circuito abierto y las corrientes de corto circuito están en la tabla 6.3.

Muestra	$V_{oc}(V)$	$I_{cc}(A)$	FF	Área ef. (mm^2)	$\eta(\%)$	$R_s(\Omega)$	$R_{sh}(k\Omega)$
T3 punto 1	0.22	2.12e-5	0.41	3.99	4.74e-2	149	22.7
T3 punto 2	0.18	3.39e-5	0.42	3.51	7.46e-2	46.4	14.4
T5 punto 1	0.24	7.31e-5	0.42	3.29	2.23e-1	38.5	8.4
T5 punto 2	0.25	3.65e-5	0.42	1.69	2.26e-1	32.0	18.5
T5 punto 3	0.25	4.73e-5	0.42	1.54	3.21e-1	37.9	13.0
T10 punto 1	0.19	7.20e-6	0.34	1.86	2.54e-2	225	53.7
T10 punto 2	0.16	1.38e-5	0.37	2.21	3.60e-2	83.4	36.9

Tabla 6.3: Resultados de la caracterización I-V de las celdas $CuInS_2$.

Como puede observarse, las resistencias serie de las celdas están en el orden

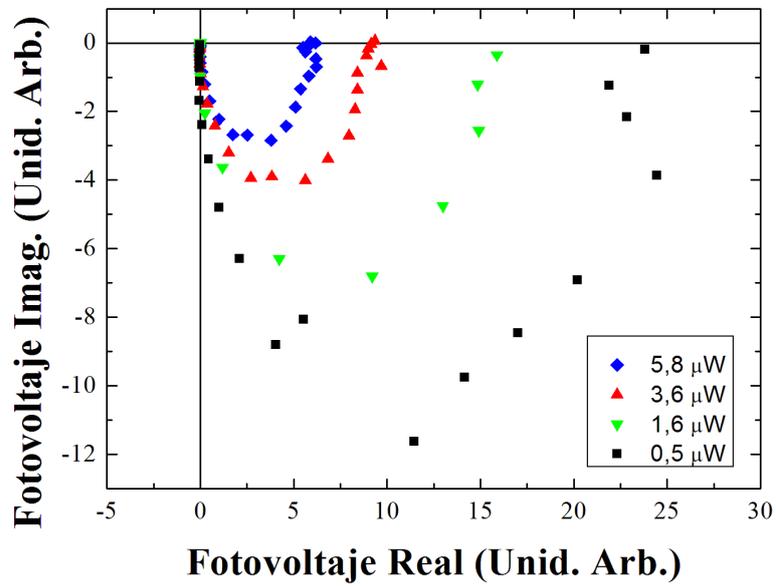
de las decenas de Ω con excepción del punto 1 de la celda T3 y la T10 los cuales probablemente tengan malos contactos con los electrodos, de todas formas los valores de las resistencias son elevados. Las resistencias R_{sh} son mucho más grandes como era esperado, lo cual es un indicador de que la celda no tiene gran cantidad de corto circuitos internos ni recombinación fuera del espacio de cargas. Las tres celdas mostraron eficiencias muy bajas lo que probablemente se deba a la alta cantidad de defectos que evidenciaron las propiedades ópticas, que hacen que los portadores excitados no logren ser extraídos, a la elevada resistencia y a la fina capa del $CuInS_2$ que no actúa como el principal absorbedor de acuerdo con la absorbancia medida. Todo esto probablemente es la causa de la baja corriente I_{cc} medida. La muestra T5 parece ser la más prometedora, con la corriente, el voltaje, el FF y la eficiencia más altos de las tres.

6.3. Medidas IMVS

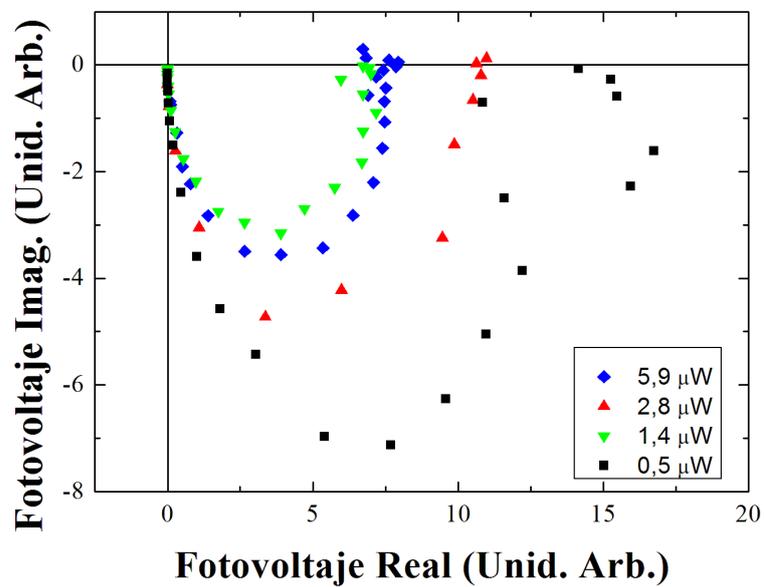
Se realizaron medidas de IMVS sobre las celdas T3, T5 y T10 en los puntos de grafito que mostraron la mayor eficiencia para cada celda. Estas medidas se realizaron con el láser rojo de 635 nm (1.95 eV) y el láser azul de 450 nm (2.76 eV) pues el rojo solo estimularía el material absorbedor (el $CuInS_2$) y el azul además el buffer de In_2S_3 , ninguno generaría portadores en el TiO_2 .

6.3.1. IMVS con láser de 635 nm

Sobre cada celda se realizaron cuatro medidas con diferentes intensidades del láser y variando la frecuencia entre 1 Hz y 6 kHz y utilizando un potencióstato/galvanostato para garantizar que no haya corriente por la celda. Se realizó el diagrama de Nyquist, de la respuesta en voltaje de las muestras. En las tres muestras y para todas las intensidades se observó un semicírculo en el cuarto cuadrante del plano complejo como se ve en la figura 6.7.

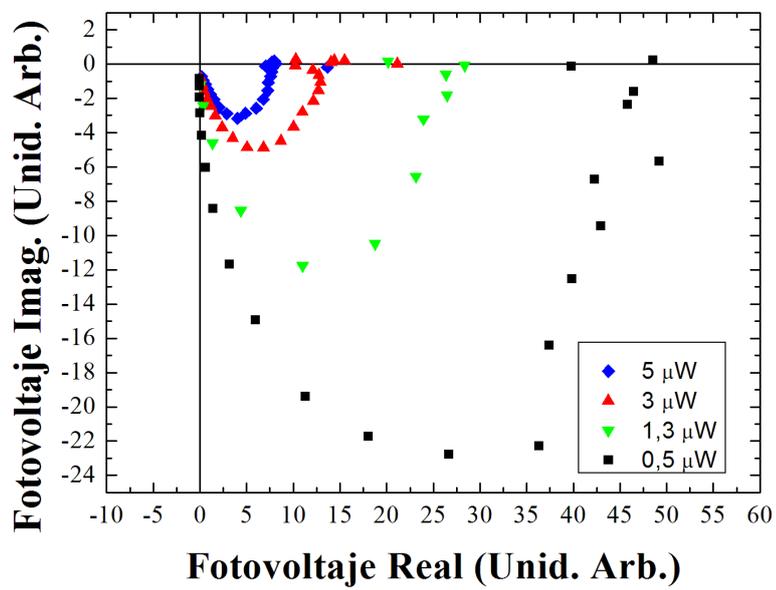


(a) Celda T3



(b) Celda T5

Figura 6.7: Diagramas de Nyquist para las medidas de IMVS de las celdas T3 y T5 en función de la intensidad del láser. Divididas por la medida del fotodiodo de control.



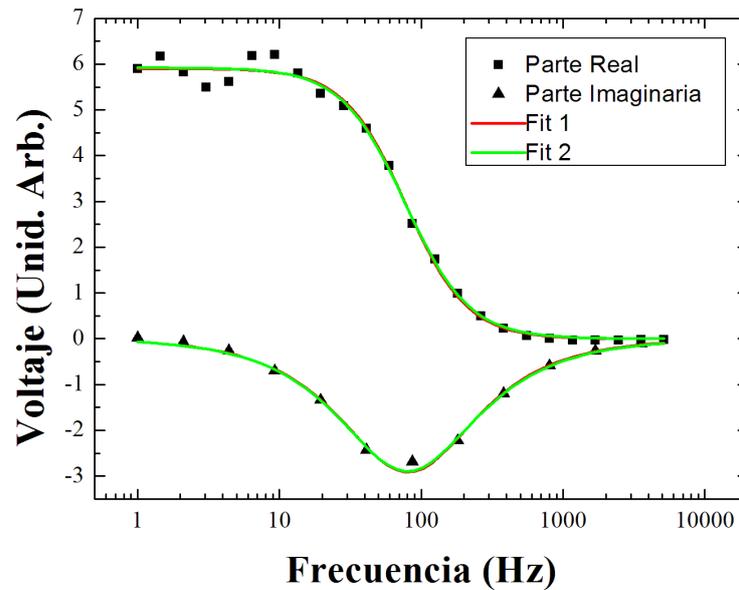
(c) Celda T10

Figura 6.7: Diagramas de Nyquist para las medidas de IMVS de la celda T10 en función de la intensidad del láser. Divididas por la medida del fotodiodo de control.

En estas medidas puede verse como la amplitud de los semicírculos disminuye con la intensidad para casi todas las medidas. Esto se debe a que el mecanismo de absorción se satura con la intensidad mostrando menos respuesta al variar intensidades altas que bajas.

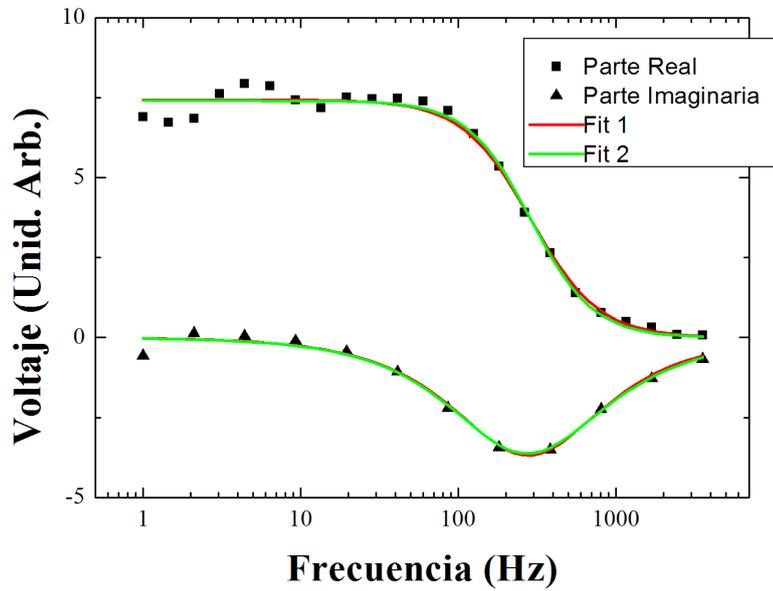
Se realizaron ajustes de estas medidas para la parte real e imaginaria utilizando varios modelos según las ecuaciones: (2.115a), (2.115b), (2.124a) y (2.124b) obteniéndose dos valores para la constante de tiempo (ajuste de la parte real y la imaginaria) usando los modelos con una constante de tiempo, los cuales no difieren mucho entre si.

En la figura 6.8 se puede ver los ajustes realizados con los modelos 1 y 2 para una medida de cada muestra. El gráfico del resto de las medidas puede verse en en el apéndice A.5.

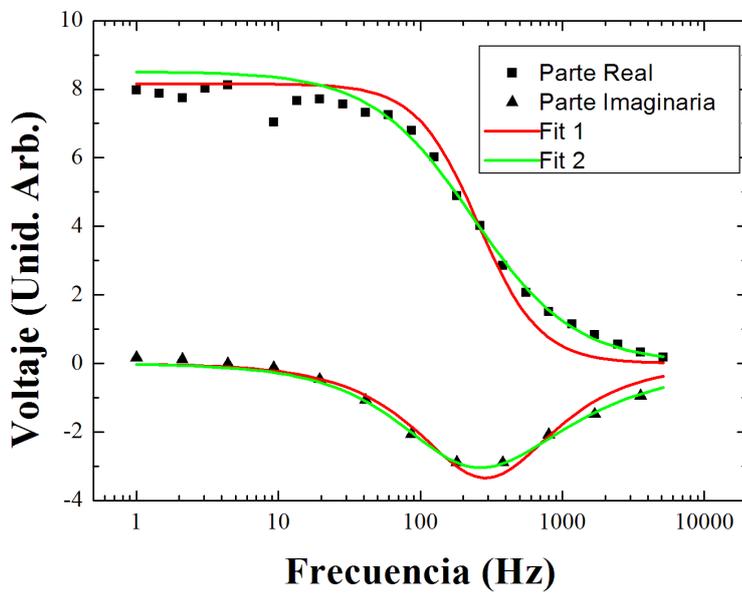


(a) Celda T3 medida a $5.9 \mu W$

Figura 6.8: Ajustes de la parte real e imaginaria para las medidas sobre las tres celdas utilizando los modelos 1 y 2.



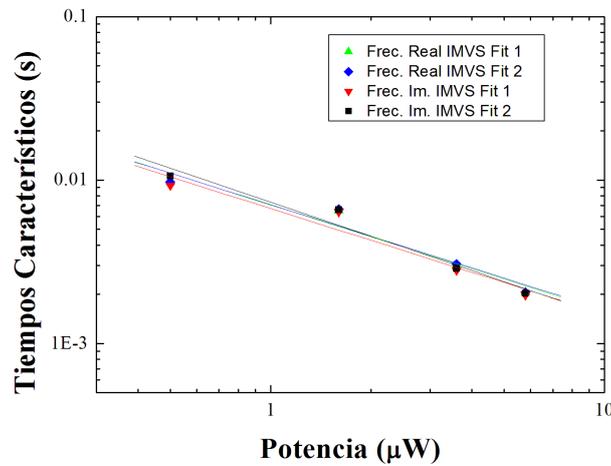
(b) Celda T5 medida a $5.8 \mu W$



(c) Celda T10 medida a $5.0 \mu W$

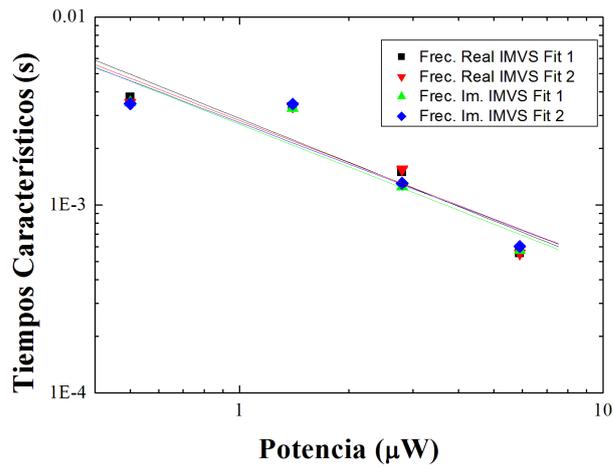
Figura 6.8: Ajustes de la parte real e imaginaria para las medidas sobre las tres celdas utilizando los modelos 1 y 2.

Al observar los tiempos característicos que se determinaron, puede verse que son mucho menores que los de las celdas fotoelectrolíticas. Además se observa que no hubo diferencias importantes entre los valores obtenidos por cada modelo. Los tiempos característicos determinados mostraron una dependencia decreciente con la intensidad del láser. Este comportamiento, que puede verse en la figura 6.9, ya ha sido reportado para otras medidas en celdas de estado sólido y electrolíticas.[18] Este comportamiento indica un aumento en la velocidad con que ocurre la recombinación de los electrones excitados. En el caso de la celda en circuito abierto, el voltaje depende de la duración de los portadores excitados por lo que el tiempo característico del sistema será el tiempo medio al que ocurre la recombinación. Un aumento en la intensidad del láser conlleva un aumento de la cantidad de portadores fotogenerados lo que aumenta la tasa de recombinación la cual depende de la concentración de portadores.[12, 18, 21]

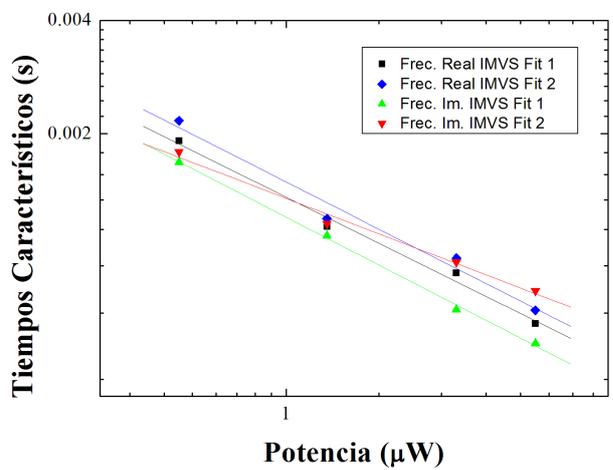


(a) Celda T3

Figura 6.9: Tiempos característicos según la intensidad del láser rojo en medidas de IMVS. Estimadas por cuatro ajustes diferentes.



(b) Celda T5



(c) Celda T10

Figura 6.9: Tiempos característicos según la intensidad del láser rojo en medidas de IMVS. Estimadas por cuatro ajustes diferentes.

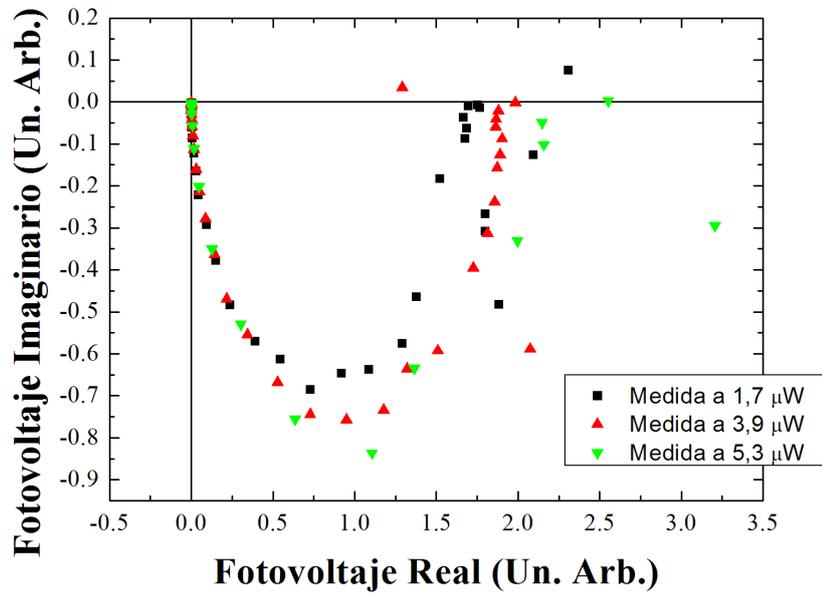
En cuanto a los exponentes del modelo 2, la muestra T10 mostró las mayores diferencias entre el modelo 1 y el 2 al calcularse el valor de los parámetros Y_6 e Y_8 en las ecuaciones (2.124a) y (2.124b). En la tabla 6.4 se muestran los valores para este parámetro obtenidos para todos los ajustes. La diferencia de este valor respecto de 2 puede considerarse como un indicador de que tanto se aleja la medida del comportamiento ideal esperado.[18] Una mayor dispersión del tiempo de vida de los portadores respecto del valor medio debido a la recombinación vía trampas genera deformaciones en la medida de IMVS. En ese sentido, la muestra T10 a altas intensidades es la que más se aleja del factor 2 en el ajuste. Esto podría asociarse con la alta cantidad de defectos que se observaron en las propiedades ópticas, las que actúan como centros de recombinación generando dispersión en los tiempos de recombinación y deforman las medidas. [18]

Muestra (Potencia)	Parámetro parte real	Parámetro parte imaginaria
T10 ($0.5\mu W$)	1.39	1.92
T10 ($1.3\mu W$)	1.54	1.91
T10 ($3.0\mu W$)	1.27	1.70
T10 ($5.0\mu W$)	1.22	1.67
T5 ($0.5\mu W$)	1.64	2.02
T5 ($1.4\mu W$)	1.92	1.93
T5 ($2.8\mu W$)	1.60	1.94
T5 ($5.9\mu W$)	2.18	1.94
T3 ($0.5\mu W$)	2.19	1.85
T3 ($1.6\mu W$)	1.85	1.96
T3 ($3.6\mu W$)	1.82	1.96
T3 ($5.8\mu W$)	1.94	1.97

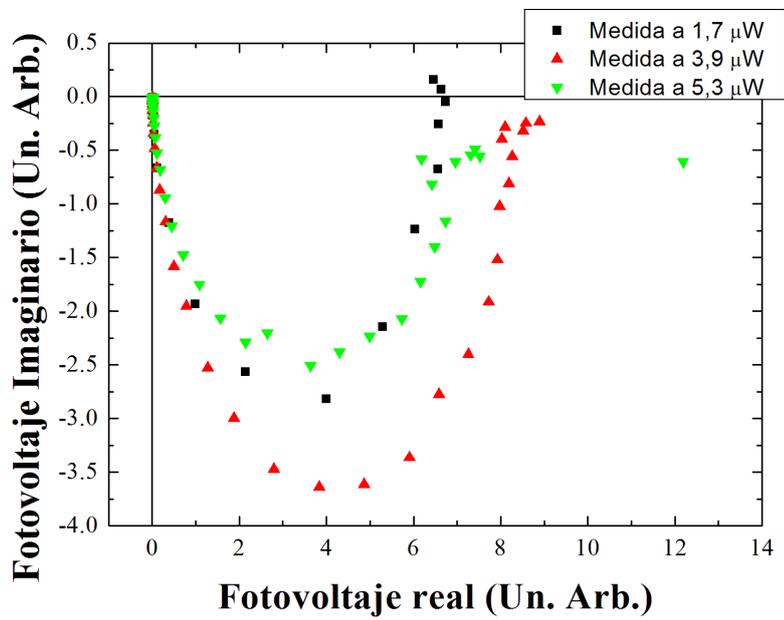
Tabla 6.4: Parámetros Y_6 y Y_8 obtenidos del segundo ajuste en todas las medidas.

6.3.2. IMVS con láser de 450 nm

Sobre las tres celdas se realizaron medidas con tres intensidades diferentes, utilizando el potencióstato/galvanostato para garantizar la condición de circuito abierto para IMVS. Las medidas se realizaron variando la frecuencia entre 1 Hz y 100 kHz.

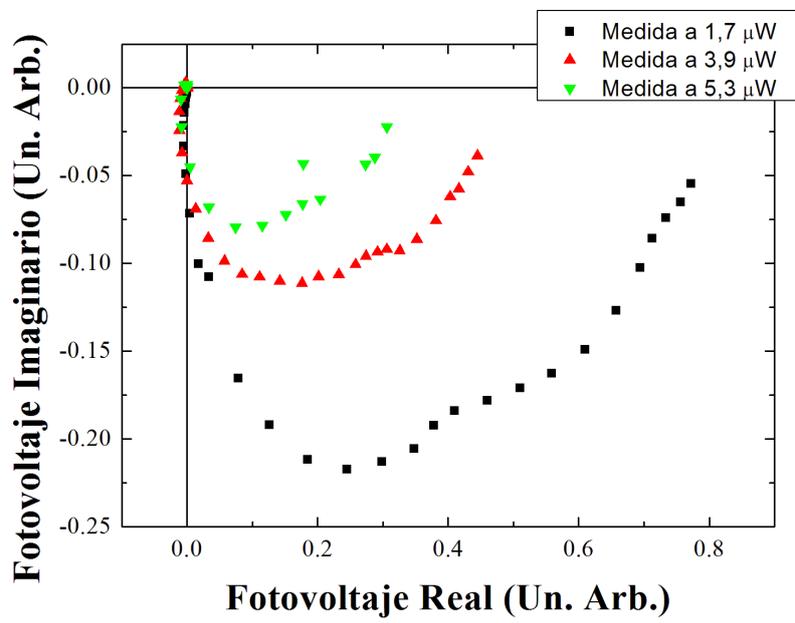


(a) Celda T3



(b) Celda T5

Figura 6.10: Medidas de IMVS sobre las celdas tres celdas usando el láser azul. Divididas por la medida del fotodiodo de control.



(c) Celda T10

Figura 6.10: Medidas de IMVS sobre las celdas tres celdas usando el láser azul. Divididas por la medida del fotodiodo de control.

Al realizar los diagramas de Nyquist en la figura 6.10 para las medidas de IMVS se observa que las celdas T3 y T5 muestran un claro semicírculo. Pero las medidas sobre la celda T10 muestran lo que parece la superposición de dos semicírculos. Esto indica que hay dos procesos de carga y descarga de estados en el material que ocurren a diferente tasa. Estos conjuntos de estados son los estados de defectos o trampas, que se llenan y liberan a tasas diferentes que la tasa de recombinación desde la banda de conducción, dando lugar así a los dos semicírculos que se ven en la medida. Este efecto no se observó ni en esta celda ni en ninguna otra en las medidas de IMVS con el láser de 635 nm . Esto indica que el comportamiento de la celda es diferente con los fotones de 450 nm que con los de 635 nm . Puede deberse a que cambia el tiempo característico según el láser, estando muy juntos ambos efectos en el primer caso como para distinguirlos o moviéndose a un frecuencia que se escapa de la medida. Probablemente esto se deba a que el láser azul, que tiene fotones de 450 nm o 2.76 eV , inyecta más electrones hacia la banda de conducción pues tiene energía suficiente como para estimular las transiciones indirectas observadas en las propiedades ópticas, mientras que los fotones rojos de 635 nm o 1.95 eV solo estimularían las transiciones directas cuyas contribuciones a la absorptancia son mucho menores. Al aumentar la concentración de portadores, el nivel de Fermi aumenta, más estados profundos quedan por debajo, lo que significa que estarán ocupados por lo que, al descargarse, sus efectos serán más evidentes. Los dos tiempos medidos pueden deberse uno a la descarga de los estados trampa y otro a la recombinación de los portadores en la banda de conducción. Este comportamiento observado, con dos tiempos característicos en una medida de IMVS es interesante y llamativo. La bibliografía al respecto discute estos casos pero no se observan medidas de los mismos.

Se realizaron ajustes sobre las medidas para determinar los tiempos característicos de los procesos que se observan. Estos ajustes se encuentran en el apéndice A.6. En las celdas T3 y T5 se utilizaron los modelos dados por las ecuaciones (2.115a), (2.115b), (2.124a) y (2.124b), y además se incluyó los mínimos de las partes imaginarias en la figura 6.12. Para la celda T10 se usó el modelo de la sección 2.9.4 con las ecuaciones (2.138a) y (2.138b). En la figura 6.11 se puede observar los ajustes en una de las medidas de la muestra T10. Se ve claramente cómo el modelo 1 no se ajusta al comportamiento de la medida mientras que el modelo de la sección 2.9.4 se ajusta mucho mejor.

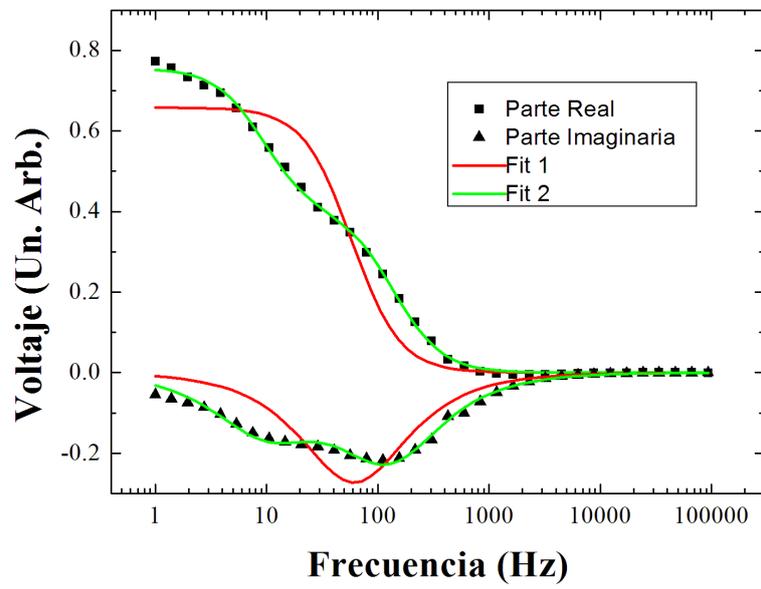
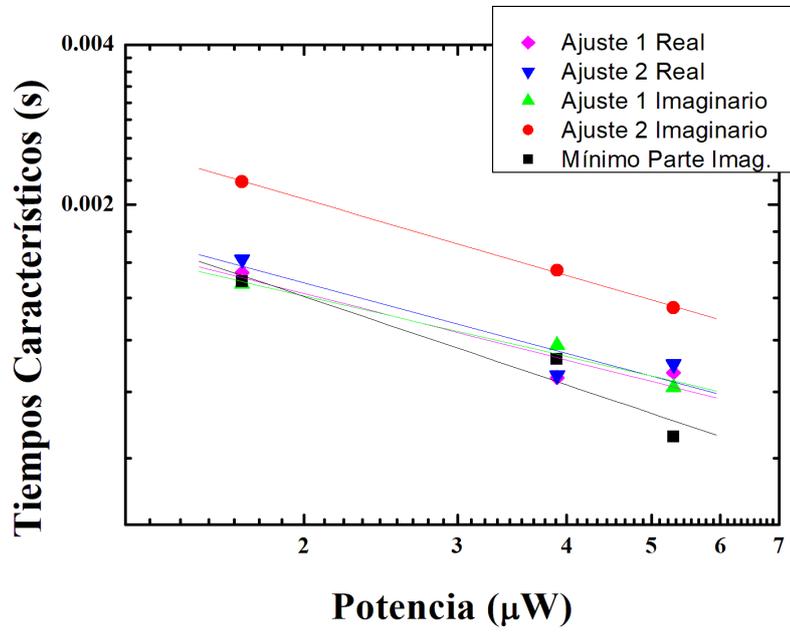
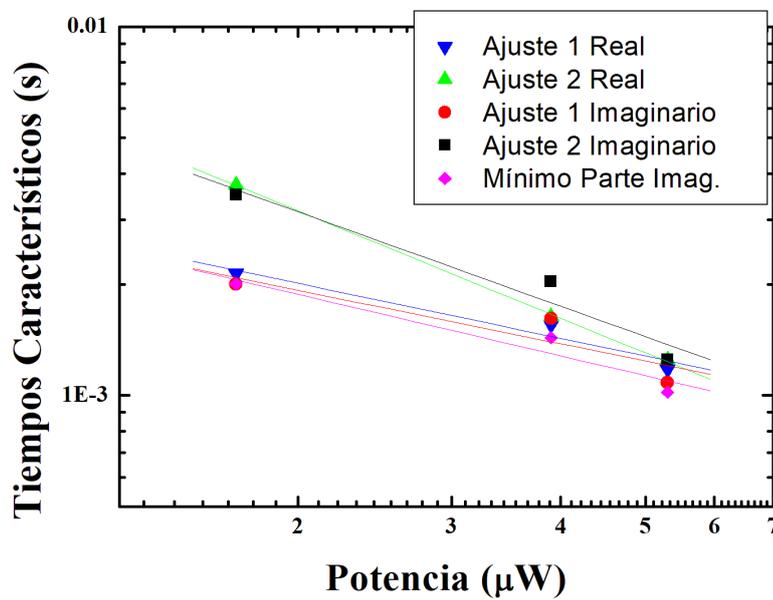


Figura 6.11: Parte real e imaginaria para la medida de IMVS a $1.7\mu W$ y los ajustes con el modelo 1 y el modelo de dos tiempos característicos. Celda T10

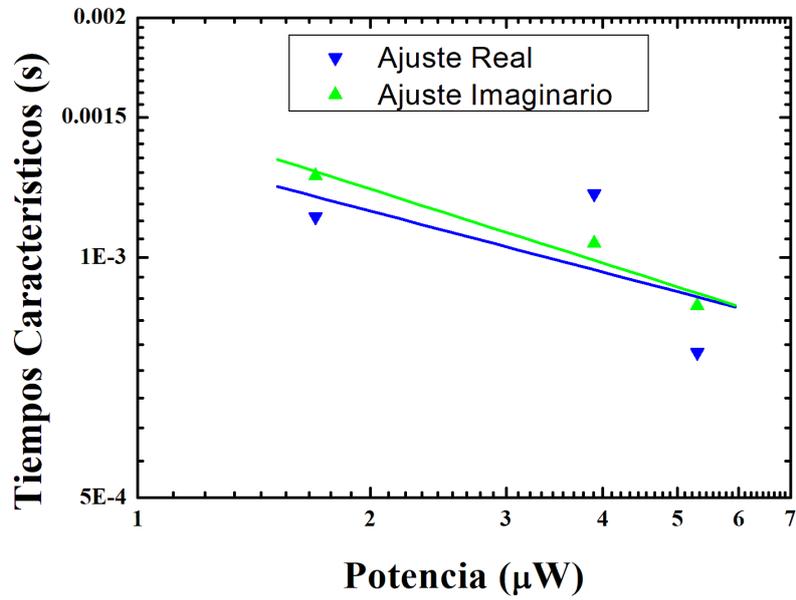


(a) Celda T3

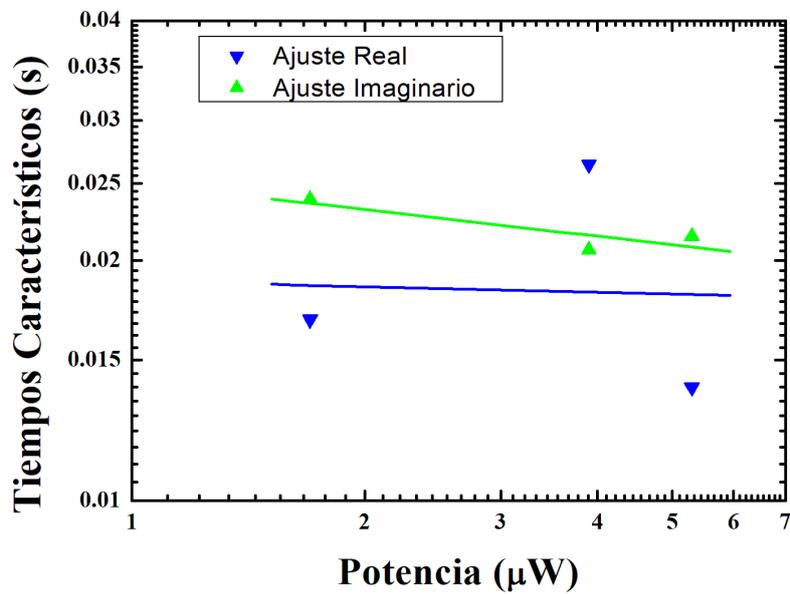


(b) Celda T5

Figura 6.12: Tiempos característicos según la intensidad del láser azul (450nm). Estimadas por cinco ajustes diferentes.



(c) Celda T10 semicírculo de baja frecuencia



(d) Celda T10 semicírculo de alta frecuencia

Figura 6.12: Tiempos característicos según la intensidad del láser azul (450nm). Estimadas por el modelo con dos tiempos característicos.

Las gráficas de partes reales e imaginarias con sus ajustes se encuentran en el apéndice A.6. Para las celdas T3 y T5 se observa una reducción de los tiempos estimados para todos los modelos con la intensidad del láser. En el caso de la muestra T10, los tiempos más largos casi no cambiaron con la intensidad. Mientras que los más cortos si mostraron una tendencia decreciente. Esto se interpreta como un mecanismo de recombinación el cual parece estar saturado por el poco cambio con la intensidad, mientras que el tiempo más largo, el que no parece cambiar con la intensidad puede ser debido a la descarga de los estados trampa cuyo tiempo medio de descarga no estaría cambiando con la concentración de portadores en el material.

También puede verse que todos los ajustes dan valores por encima del mínimo de la parte imaginaria para las celdas T3 y T5, sin embargo el mínimo graficado no es la estimación más precisa pues su precisión depende del paso en las frecuencias a las que midió. Respecto a los ajustes del modelo 2 para T3 y T5, puede verse en la tabla 6.5 que estos difieren más en el parámetro Y_6 e Y_8 respecto al valor 2 fijado en el ajuste 1 al compararlos con las medidas con el láser de 635 nm. Esto puede deberse por un lado a que estas medidas son más ruidosas pero también a una mayor influencia de las trampas, generando dispersión en los tiempos de recombinación, más visibles en este caso porque hay mayores concentraciones de portadores debido a que el láser de 450 nm genera también en el In_2S_3 . El ajuste 2 sobre estima el tiempo característico dando mayor que el ajuste 1 en todos los casos.

Muestra (Potencia)	Parámetro parte real	Parámetro parte imaginaria
T5 ($1.7\mu W$)	1.84	1.46
T5 ($3.9\mu W$)	1.77	1.51
T5 ($5.3\mu W$)	1.60	0.85
T3 ($1.7\mu W$)	1.69	1.45
T3 ($3.9\mu W$)	1.70	1.68
T3 ($5.3\mu W$)	1.64	1.35

Tabla 6.5: Parámetros Y_6 y Y_8 obtenidos del segundo ajuste en las medidas de las celdas T3 y T5.

El valor promedio de los tiempos estimados con cada modelo puede verse en la figura 6.13. Al comparar las medidas del láser de 450 nm con las del láser de 635 nm puede verse que en el caso de la celda T3, el tiempo de recombinación medio (estimado como el tiempo característico de IMVS) es menor

cuando se estimula con el láser de 450 nm, pero del mismo orden de magnitud. La muestra T5 mostró tiempos característicos estimados muy similares con ambos láseres. La celda T10 fue la que más cambió su comportamiento. Esta mostró dos tiempos que son mayores que los medidos con el láser de 635 nm. Este comportamiento en las celdas puede deberse a que al ser mucho mayor la ocupación de los estados trampa, estos intervienen menos en el proceso de recombinación. De esta forma se enlentece el tiempo medio asociado a la recombinación. El proceso de recombinación parece estar saturado, por lo que varía menos con la intensidad e incluso se enlentece en el caso de la celda T10.

El segundo tiempo observado en la medida de la celda T10 con el láser de 450nm, es más grande que todos los demás y no muestra dependencia con la intensidad. Esto indica que su origen es diferente.

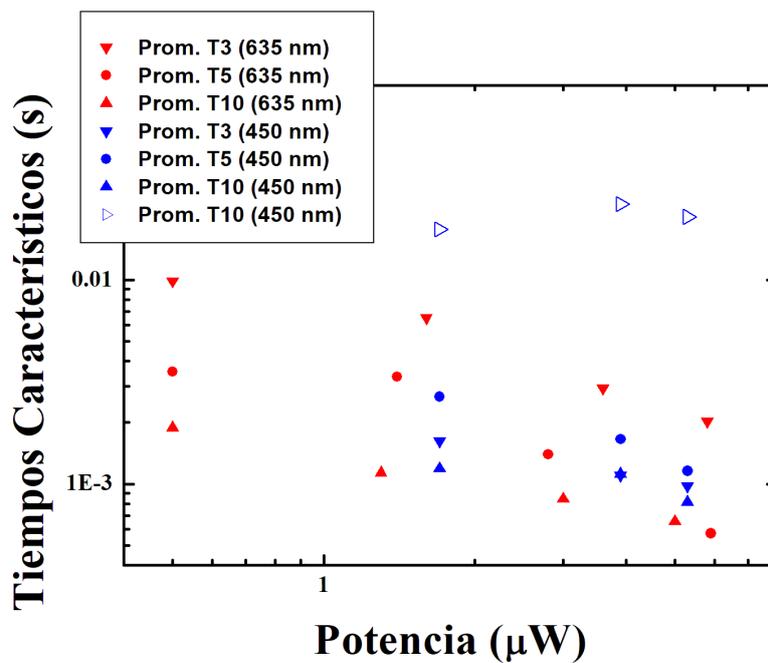


Figura 6.13: Comparación de los tiempos estimados en las medidas de IMVS con el láser de 635 nm y el de 450 nm.

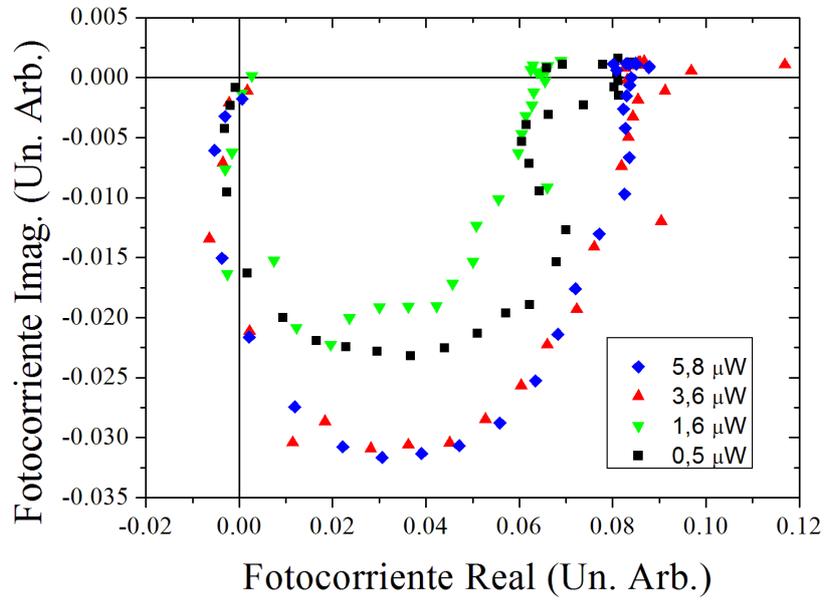
6.4. Medidas IMPS

En las mismas condiciones que se midió IMVS se midió IMPS con el láser rojo de 635 nm y el láser azul de 450 nm, las mismas intensidades para cada muestra y el mismo montaje fue usado para asegurar que las medidas sean

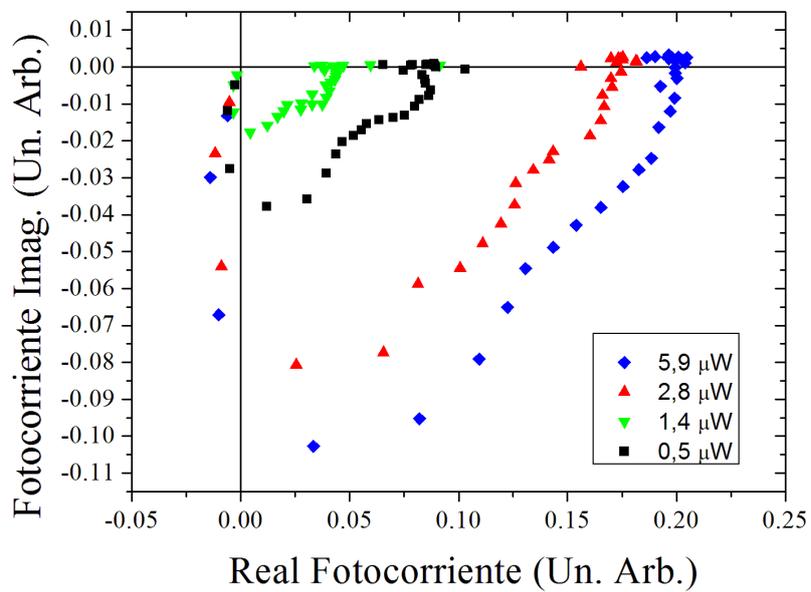
comparables con las medidas de IMVS. De hecho cada celda fue medida en un solo día (con un láser) para realizar medidas de IMPS e IMVS en cada intensidad sin cambiar el montaje ni la resistencia serie del mismo. Los barridos en frecuencia en este caso se realizaron entre 1 Hz y 100 kHz pues el tiempo característico esperado es menor al del caso de IMVS. [12, 39, 72, 73] Además, se realizaron medidas de IMPS con el láser de 450 nm a una intensidad fija aplicando voltajes para determinar la influencia del campo eléctrico en el proceso de transporte.

6.4.1. IMPS con láser de 635 nm

La figura 6.14 muestra las medidas realizadas con el láser de 635 nm. En este caso se observó que la celda T5 y la T10 mostraron dos semicírculos en el diagrama de Nyquist de la respuesta en corto circuito mientras que la T3 mostró un solo semicírculo. La presencia de dos semicírculos indica que dos efectos se están dando lugar en las muestras, uno se debe a la transferencia de cargas vía la banda de conducción y otro debido a la carga y descarga de los estados trampa. Estos estados actúan como una capacitancia acumulando y liberando cargas (ver sección 2.9.4). El aumento de la contribución del segundo semicírculo se correlaciona con el aumento del espesor de la capa de TiO_2 . Además, se puede ver que las medidas de las tres celdas entran en el tercer cuadrante en el límite de alta frecuencia cuando el diagrama tiende a cero. Este es un efecto capacitivo debido a la acumulación de carga en la interfaz con el sustrato y la resistencia en serie de todo el montaje que da lugar a este retraso temporal.

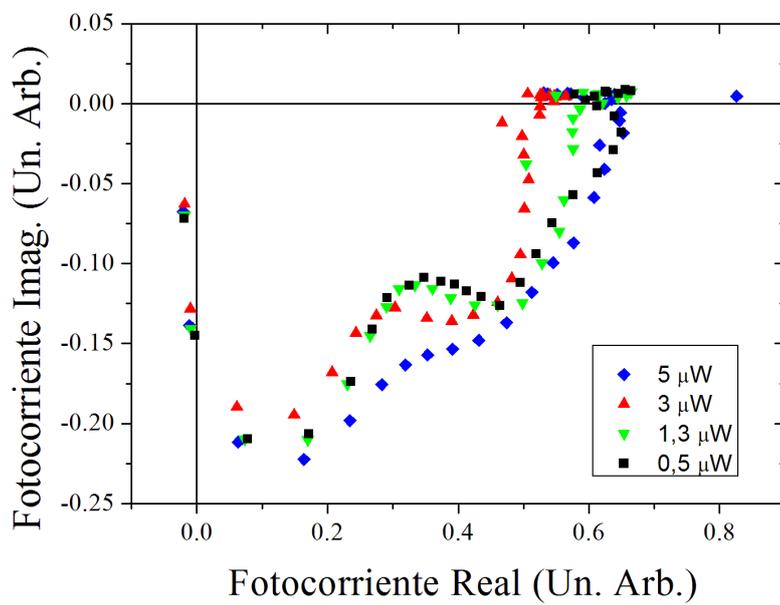


(a) Celda T3



(b) Celda T5

Figura 6.14: Medidas de IMPS para diferentes intensidades sobre las tres celdas. Divididas por la medida del fotodiodo de control.

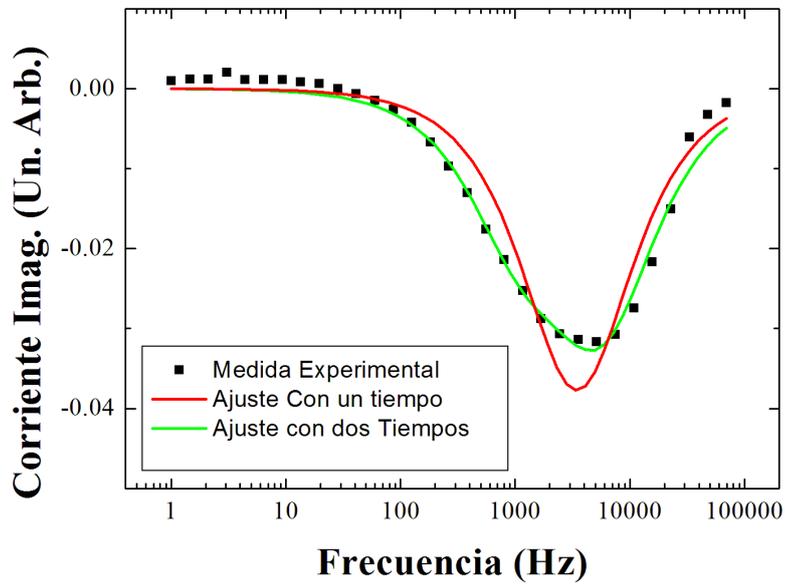


(c) Celda T10

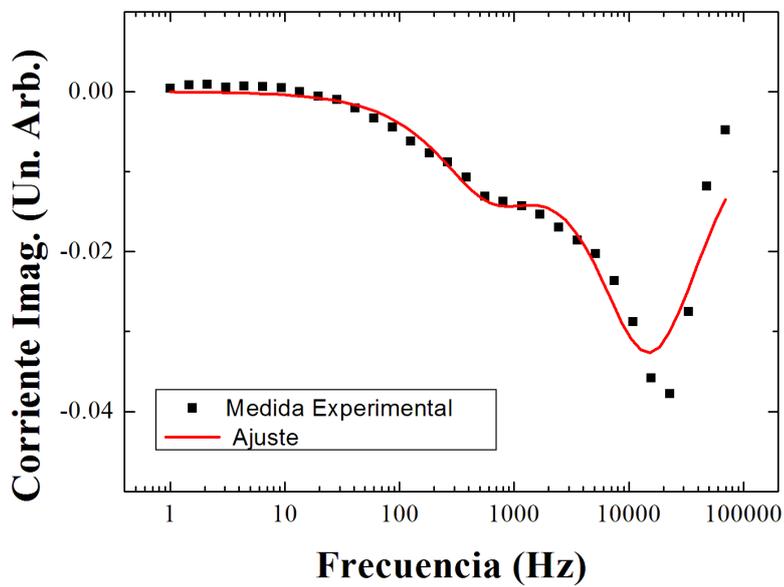
Figura 6.14: Medidas de IMPS para diferentes intensidades sobre las tres celdas. Divididas por la medida del fotodiodo de control.

Al igual que con las medidas de IMVS, se realizaron ajustes para determinar las frecuencias características de las celdas. En la muestra T3 se utilizó el modelo 1 dado por (2.119a) y (2.119b) además del modelo de la sección 2.9.4. En las celdas T5 y T10 se utilizó solamente el modelo de la sección 2.9.4 ajustando en la parte imaginaria que es donde más notorios son los efectos de los dos procesos como se ve en la figura 6.15.

En el caso de la muestra T3, si bien mostró un solo semicírculo en sus medidas, el modelo de una constante de tiempo no se ajustó muy bien y lo mismo pasó con el modelo 2 (ver sección 2.9.3). Por este motivo se utilizó también el modelo de la sección 2.9.4.

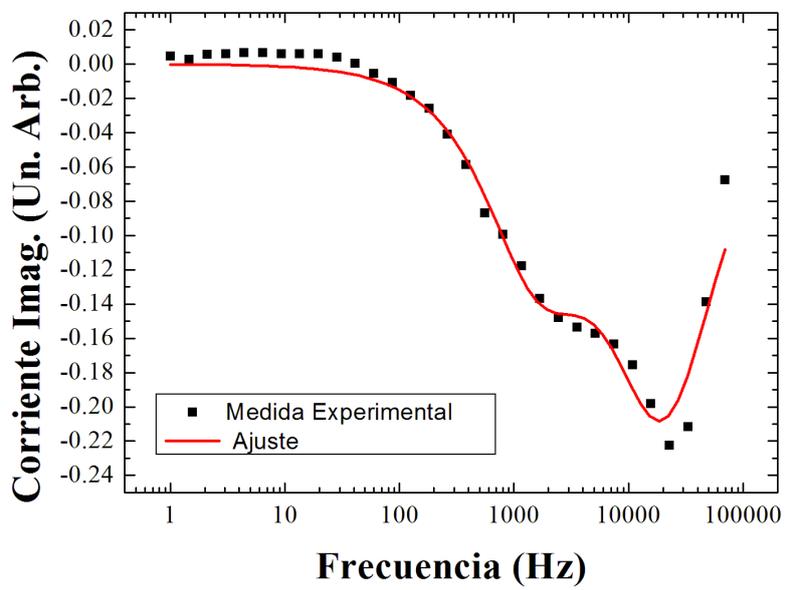


(a) Celda T3 medida a $5,8 \mu W$



(b) Celda T5 medida a $0.5 \mu W$

Figura 6.15: Medidas de IMPS para diferentes intensidades sobre las tres celdas y ajustes con los modelos de circuitos eléctricos.



(c) Celda T10 medida a $5,0 \mu W$

Figura 6.15: Medidas de IMPS para diferentes intensidades sobre las tres celdas y ajustes con los modelos de circuitos eléctricos.

A partir de estos ajustes se determinaron los valores de la tabla 6.6 para los tiempos característicos. Los resultados obtenidos son menores que los obtenidos con las medidas de IMVS como se esperaba. Con este modelo puede verse que los tiempos característicos llamados bajos (τ_{bajo}), asociado al semicírculo a mayores frecuencias, casi no tienen cambios con la intensidad. Mientras que el tiempo ajustado a el semicírculo de baja frecuencia (τ_{alto}) muestra un decrecimiento con la intensidad. Esto significa que dos cosas diferentes se están midiendo. Por un lado se está midiendo el tiempo efectivo de respuesta de la celda el cual es τ_{alto} que muestra un cambio con la intensidad debido al aumento del transporte por difusión debido al aumento en la concentración de portadores con la intensidad. Y por otro lado, se está midiendo τ_{bajo} un efecto capacitivo de las celdas, el cual no muestra grandes cambios con la intensidad como se esperaría de la capacitancia de la celda.

Muestra (Potencia)	τ_{bajo} (ms)	τ_{alto} (ms)
T10 ($0.5\mu W$)	7.05×10^{-3}	2.56×10^{-1}
T10 ($1.3\mu W$)	7.03×10^{-3}	2.01×10^{-1}
T10 ($3.0\mu W$)	7.15×10^{-3}	1.17×10^{-1}
T10 ($5.0\mu W$)	7.80×10^{-3}	9.76×10^{-2}
T5 ($0.5\mu W$)	1.04×10^{-2}	2.55×10^{-1}
T5 ($1.4\mu W$)	1.07×10^{-2}	1.86×10^{-1}
T5 ($2.8\mu W$)	1.11×10^{-2}	1.89×10^{-1}
T5 ($5.9\mu W$)	1.07×10^{-2}	1.55×10^{-1}
T3 ($0.5\mu W$)	2.86×10^{-2}	2.50×10^{-1}
T3 ($1.6\mu W$)	2.86×10^{-2}	2.53×10^{-1}
T3 ($3.6\mu W$)	2.71×10^{-2}	1.64×10^{-1}
T3 ($5.8\mu W$)	2.71×10^{-2}	1.42×10^{-1}

Tabla 6.6: Tiempos característicos para los ajustes con modelos de circuitos de las medidas IMPS sobre las celdas T3, T5 y T10.

A partir de los valores estimados para los tiempos característicos de IMVS e IMPS se calculó de acuerdo al modelo de la ecuación (2.120)[12] el tiempo de recolección de carga (τ_{cc}) y la eficiencia de recolección de cargas (η_{cc}). Esto se hizo en los tres casos utilizando los τ_{alto} , los cuales muestran una dependencia con la intensidad y por este motivo se los asoció con el proceso de transporte de portadores. En la tabla 6.7 se puede observar que el tiempo de recolección de cargas es del mismo orden de magnitud para las tres muestras y se observó una reducción con la intensidad. Los altos valores de la eficiencia de recolección

indican que los portadores son extraídos más rápido de lo que la recombinación ocurre. La eficiencia mostró un descenso con la intensidad en las tres celdas, el cual se debe a que las tasas de recombinación y de recolección no cambian igual con la intensidad.

Muestra (Potencia)	tiempo de recolección (ms)	Eficiencia de recolección
T10 ($0.5\mu W$)	2.98×10^{-1}	0,86
T10 ($1.3\mu W$)	2.44×10^{-1}	0,82
T10 ($3.0\mu W$)	1.41×10^{-1}	0,83
T10 ($5.0\mu W$)	1.16×10^{-1}	0,84
T5 ($0.5\mu W$)	2.73×10^{-1}	0,93
T5 ($1.4\mu W$)	1.98×10^{-1}	0,94
T5 ($2.8\mu W$)	2.20×10^{-1}	0,86
T5 ($5.9\mu W$)	2.13×10^{-1}	0,72
T3 ($0.5\mu W$)	2.57×10^{-1}	0,97
T3 ($1.6\mu W$)	2.67×10^{-1}	0,96
T3 ($3.6\mu W$)	1.73×10^{-1}	0,94
T3 ($5.8\mu W$)	1.52×10^{-1}	0,93

Tabla 6.7: Cálculo de tiempos de recolección de portadores y eficiencias de recolección para las celdas T3, T5 y T10 de acuerdo al modelo 2.120. Láser de 635 nm.

El la figura 6.16 puede verse tanto los tiempos estimados para las medidas de IMVS como para IMPS. En ambos casos puede verse el comportamiento decreciente con la intensidad y la diferencia entre unos y otros de casi un orden de magnitud.

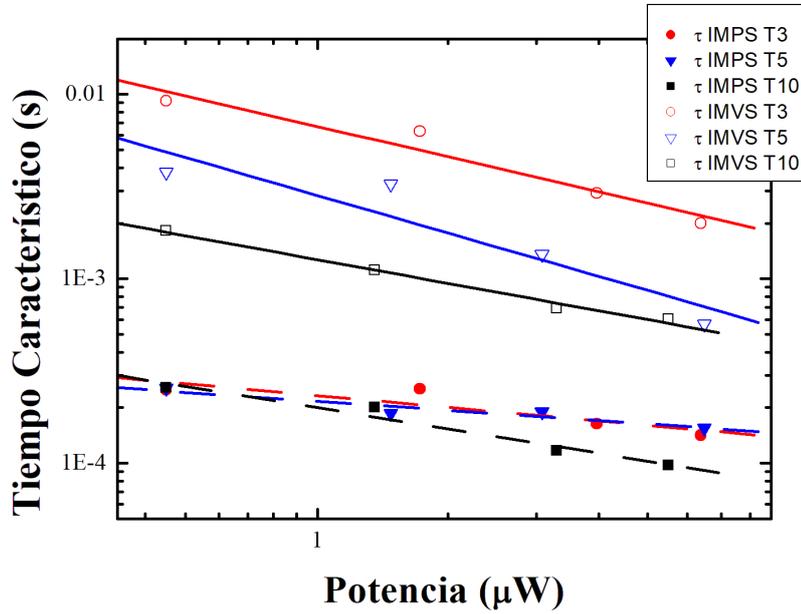


Figura 6.16: Comparación de los tiempos promedio estimados en las medidas de IMVS e IMPS con el láser de 635 nm.

Al realizar los ajustes además, se tuvo en cuenta el efecto que se observa en la gráfica de las medidas en el límite de altas frecuencias debido a la acumulación de carga en las interfaces y la resistencia externa del equipo de medida que hace que la medida entre en el tercer cuadrante. Esto fue modelado con un término multiplicando la ecuación del ajuste como se describió en la sección 2.9.2. Estos ajustes se realizaron en Matlab usando como punto de partida los ajustes anteriores. En la tabla 6.8 se puede ver que los valores obtenidos no muestran grandes cambios con la intensidad como era de esperarse pues solo depende de la estructura de la celda y de la resistencia externa la cual es la misma en todas las medidas (para cada celda).

Potencia (μW)	Celda T3: RC(ms)	Celda T5: RC(ms)	Celda T10: RC(ms)
5.8/5.9/5.0	7.6×10^{-3}	6.97×10^{-3}	5.14×10^{-3}
3.6/2.8/3.0	7.2×10^{-3}	7.3×10^{-3}	4.8×10^{-3}
1.6/1.4/1.3	7.2×10^{-3}	7.8×10^{-3}	4.8×10^{-3}
0.5/0.5/0.5	7.3×10^{-3}	6.9×10^{-3}	5.14×10^{-3}

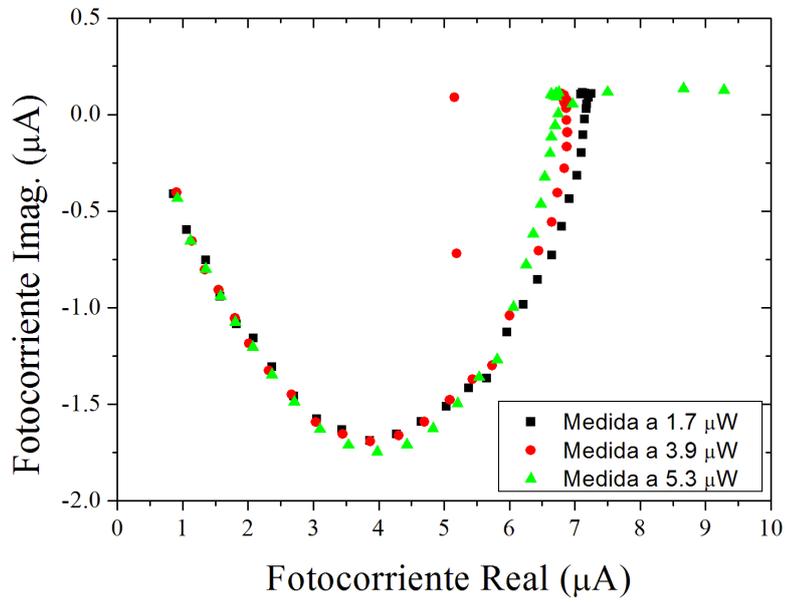
Tabla 6.8: Valores obtenidos para las constantes de tiempo por la capacitancia y el equipo de medida.

Los valores obtenidos que se muestran en esta tabla difieren de los obtenidos en los ajustes de la tabla 6.6. Por este motivo se concluye que son debidos a efectos capacitivos pero de origen diferente. Al aumentar el espesor este tiempo disminuye, lo que se condice con una capacitancia geométrica (de placas planas) que se reduce al aumentar el espesor.

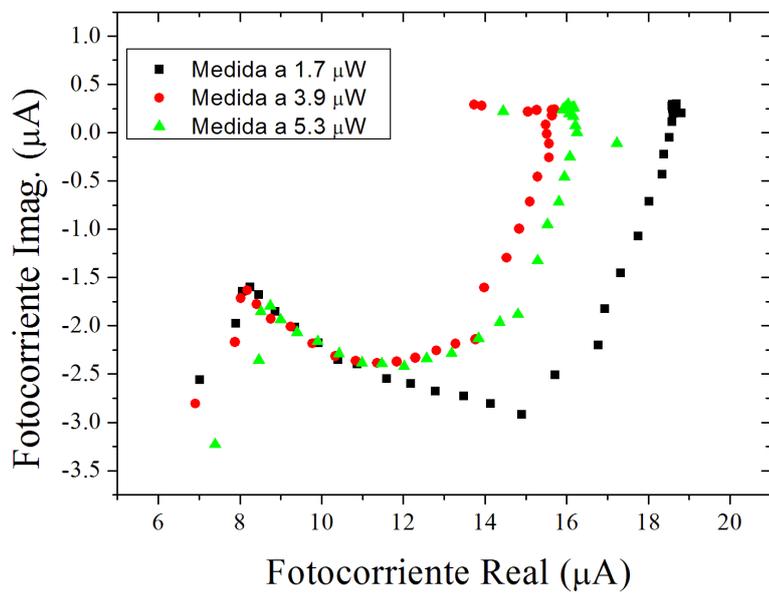
6.4.2. IMPS con láser de 450 nm

Sobre las tres celdas se realizaron medidas con tres intensidades diferentes. Utilizando el potencióstato/galvanostato además de garantizar la condición de cortocircuito para IMPS y circuito abierto para IMVS, también se realizaron medidas de IMPS a una intensidad fija aplicando voltajes de $+0.2 V$ y $-0.2 V$ con el objetivo de determinar si la influencia de un campo eléctrico afecta la velocidad de los procesos que se dan en la celda. Las medidas se realizaron variando la frecuencia entre 1 Hz y 100 kHz.

Al observar los diagramas de Nyquist de las medidas sin aplicar potencial en la figura 6.17, puede verse que el comportamiento de las celdas cambió en comparación con las medidas con el láser rojo. La celda T3 sigue mostrando un solo semicírculo, pero la celda T10 que mostraba dos claros semicírculos en las medidas con el láser rojo, ahora muestra un semicírculo claro y el comienzo de otra estructura en el límite de alta frecuencia. La frecuencia característica de este último no fue posible determinarla. La muestra T5 sigue mostrando dos estructuras pero movida la última estructura a mayor frecuencia. Si bien la medida irá a cero en el límite de alta frecuencia, fue imposible alcanzarlo pues el lock-in está limitado a realizar medidas hasta los 100 kHz, por lo que no fue posible completar el segundo semicírculo.

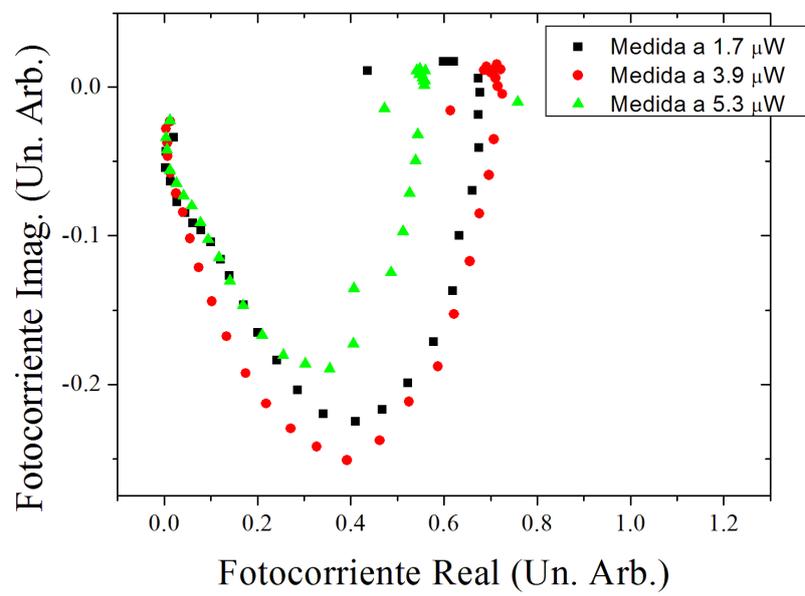


(a) Celda T3



(b) Celda T5

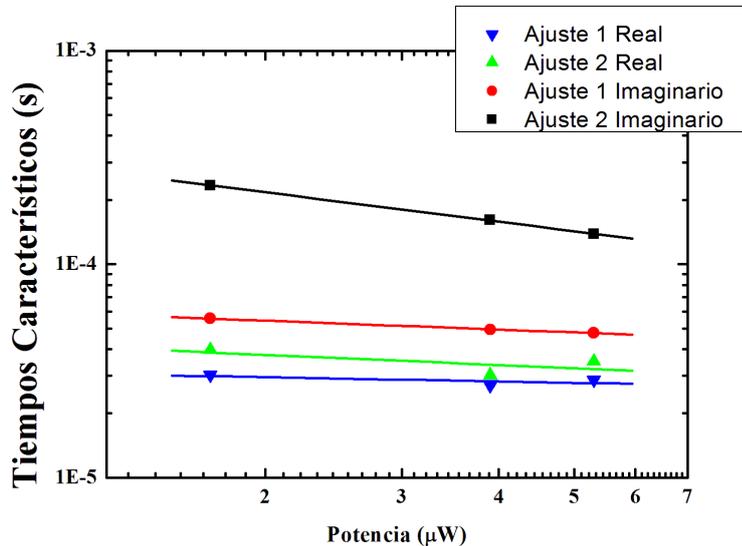
Figura 6.17: Medidas de IMPS para diferentes intensidades sobre las tres celdas con el láser azul.



(c) Celda T10

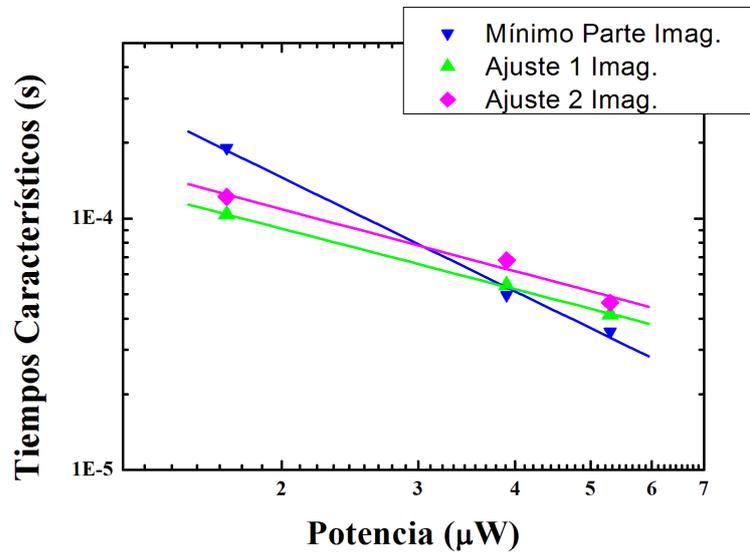
Figura 6.17: Medidas de IMPS para diferentes intensidades sobre las tres celdas con el láser azul.

Se continuó con el análisis ajustando las medidas para determinar los tiempos característicos. Estos ajustes pueden verse en el apéndice A.9, los mismos se hicieron con los modelos de una constante de tiempo que ya se vino trabajando hasta el momento. En la figura 6.18 puede verse los tiempos característicos estimados. En los ajustes para la muestra T3 puede verse dispersión en los valores estimados según el modelo pero poca variación con la intensidad. Al mirar las gráficas de las medidas también se observó esto último en el valor mínimo para la parte imaginaria, el cual se ubicó en la medida a 3200 Hz (o 3.125×10^{-4} s) para las tres intensidades. Esta es una estimación burda pues depende del paso de la frecuencia en las medidas por lo que no se incluyó en la gráfica, pero ratifica el que haya poco cambio en la frecuencia estimada. En el caso de la celda T5, mostró una forma que se alejaba del comportamiento esperado sobre todo su parte real, la cual muestra una caída al aumentar la frecuencia pero no tan abrupta como el resto de las medidas. Las componentes de las medidas pueden verse en el apéndice A.9. Los ajustes 1 y 2 sobre la parte real sobrestimaron los tiempos característicos al punto que a simple vista se concluyó que no eran resultados correctos y por este motivo no se los tuvo en cuenta para el resto del análisis. Por este motivo solo se incluye en la gráfica los ajustes realizados a la parte imaginaria de las medidas de la muestra T5.

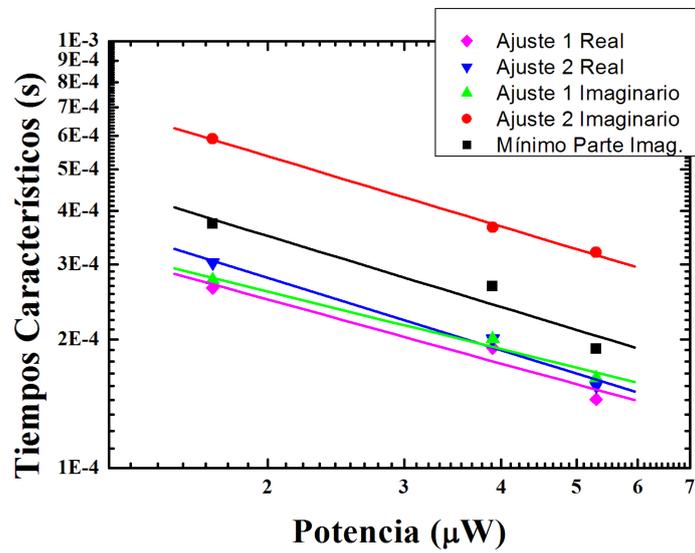


(a) Celda T3

Figura 6.18: Medidas de tiempos característicos por IMPS para diferentes intensidades sobre las tres celdas con el láser azul.



(b) Celda T5



(c) Celda T10

Figura 6.18: Medidas de tiempos característicos por IMPS para diferentes intensidades sobre las tres celdas con el láser azul.

Los tiempos estimados para IMPS resultaron en todos los casos menores a los estimados para IMVS lo que significa que la recolección de cargas se da más rápido que la recombinación como se espera en una celda solar. Al comparar los valores de los tiempos en las medidas con cada láser se observa que las celdas T3 y T5 mantuvieron valores muy similares en ambos juegos de medidas, indicando poco cambio en el mecanismo de recolección de cargas. En cambio se observa para la celda T10 los tiempos de IMPS asociados al transporte de los portadores dio valores levemente superiores con el láser azul.

En cuanto al tiempo característico asociado a efectos capacitivos internos, estos parecen haber disminuido al punto que ya no es posible estimarlos en las medidas con el láser azul. Esto puede deberse a un cambio en la capacitancia debido al aumento de la concentración de portadores que provoca doblamiento de la estructura de bandas.

Finalmente se calculó el tiempo de recolección de cargas y la eficiencia de recolección. Al hacer esto, en el caso las celdas T3 y T5 que mostraron un solo tiempo característico en IMVS, se utilizó este (promediando todos los ajustes) para el cálculo junto con el tiempo del semicírculo ajustado en las medidas de IMPS (también promediando los ajustes). En el caso de la celda T10, se calculó la tasa de recolección de cargas utilizando los tiempos más bajos del ajuste de IMVS los cuales se asociaron al proceso de recombinación y el tiempo determinado en IMPS, el cual se asoció al transporte por su dependencia con la intensidad.

Muestra (Potencia)	τ_{cc} (ms)	η_{cc}
T10 ($1.7\mu W$)	5.17×10^{-1}	0.698
T10 ($3.9\mu W$)	3.13×10^{-1}	0.781
T10 ($5.3\mu W$)	2.57×10^{-1}	0.761
T5 ($1.7\mu W$)	1.46×10^{-1}	0.948
T5 ($3.9\mu W$)	5.93×10^{-2}	0.965
T5 ($5.3\mu W$)	4.25×10^{-2}	0.964
T3 ($1.7\mu W$)	9.52×10^{-2}	0.945
T3 ($3.9\mu W$)	7.12×10^{-2}	0.939
T3 ($5.3\mu W$)	6.68×10^{-2}	0.936

Tabla 6.9: Cálculo de los tiempos de recolección (τ_{cc}) y eficiencias de recolección (η_{ext}) para las celdas T3, T5 y T10 de acuerdo al modelo de la ecuación 2.120 y utilizando el promedio de los diferentes ajustes realizados. Láser de 450 nm.

Lo primero que se observa de estos cálculos es que los tiempos de recolección decrecen con la intensidad en las tres celdas, lo que era de esperarse. No se observa gran cambio en la eficiencia de recolección de cargas al aumentar la intensidad. Esto es porque el transporte por difusión aumenta con la intensidad de la luz incidente debido al aumento de la generación pero a la vez aumenta también la recombinación al aumentar la generación. Se observa un crecimiento en los tiempos con el espesor del TiO_2 . Una capa más ancha demora más en ser atravesada.

Al comparar estos resultados con los obtenidos con el láser rojo, vemos que las tiempos de recolección para las celdas T3 y T5 mostraron una reducción. Esto estaría asociado con el aumento de la concentración de portadores por el aumento de la generación que se da al usar el láser de 450 nm el cual, como se explicó antes, estimula también el In_2S_3 . En el caso de la celda T10, el tiempo de recolección aumentó levemente, manteniéndose en el mismo orden de magnitud.

Las eficiencias de recolección de carga mostraron ser aún menores para la celda T10 con el láser de 450 nm . No hay grandes diferencias entre las medidas de cada láser para T3 y T5 a excepción de la celda T5 la cual mostró una reducción importante en su eficiencia de colección con la intensidad del láser de 635 nm , la cual en este caso no se observa.

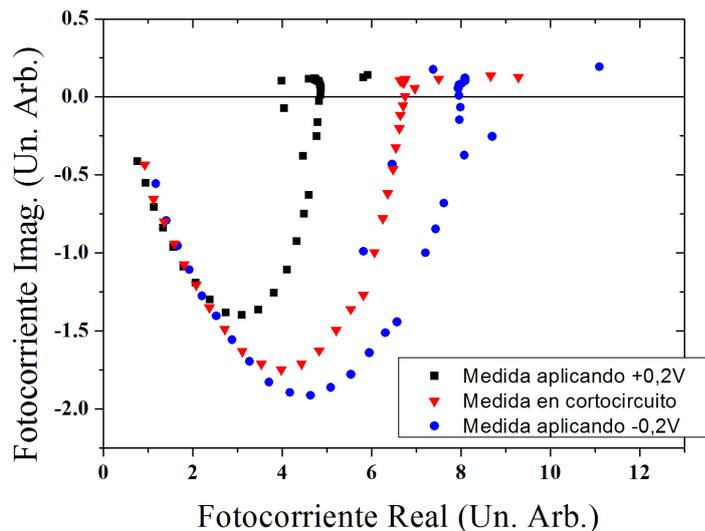
Si se compara las medidas de IMPS con ambos láseres, se observa un cambio en la forma de las medidas en el límite de alta frecuencia, el cual puede deberse a un cambio de régimen en la dinámica de recolección de portadores. Los casos en los que la principal demora para la recolección de portadores es el tiempo que estos tardan en difundir a través de la celda son llamados limitados por difusión y los casos en los que la principal demora es en atravesar una barrera de potencial en alguna interfaz son llamados limitados cinéticamente. [15] Estos casos surgen de un análisis de la ecuación (2.137) según los valores del parámetro k_{ext} (el cual se asocia a la tasa a la cual se atraviesa una interfaz). Este análisis muestra que en los casos limitados cinéticamente, las medidas muestran semicírculos completos que van a cero en el límite de alta frecuencia desde la dirección del eje imaginario negativo.[15] En cambio, los casos limitados por difusión, las medidas van a cero aproximándose a 45° de los ejes. Estos dos comportamientos diferentes son los que parece observarse al comparar las medidas de IMPS con el láser de 635 nm y el de 450 nm . Esto indicaría que hay una barrera de potencial en la interfaz del In_2S_3 y el

$CuInS_2$ que los portadores generados en el $CuInS_2$ por el láser de 635 nm deben cruzar pero no los generados en el In_2S_3 por el láser de 450 nm . Más medidas y un mayor análisis son necesarios para corroborar esta teoría.

6.4.3. Medidas de IMPS aplicando un potencial.

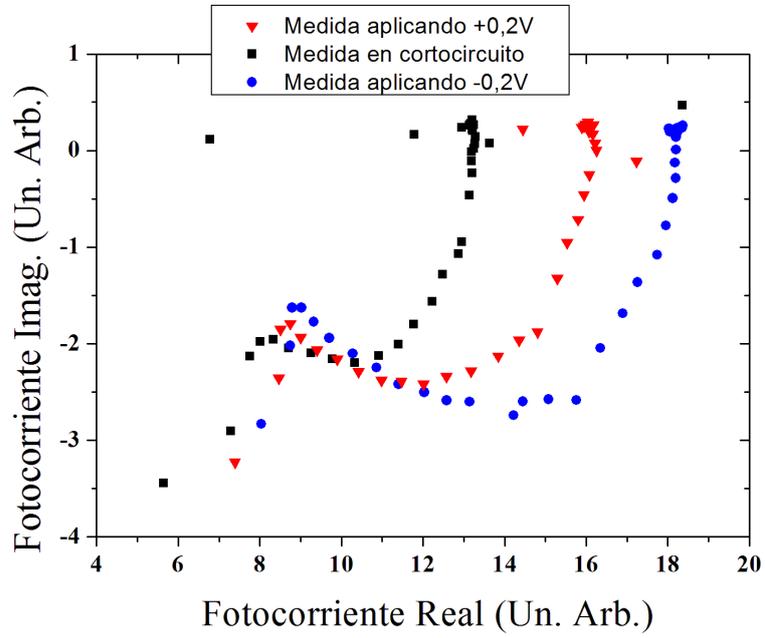
Luego de realizar las medidas de IMPS con el potencióstato conectado para garantizar la condición de voltaje cero y sin cambiar el montaje se realizaron dos medidas sobre cada celda con el láser azul. Una aplicando $+0.2\text{ V}$ y otra aplicando -0.2 V con la polaridad definida conectando el electrodo de trabajo al $CuInS_2$ (tipo p) y el electrodo de referencia al TiO_2 (tipo n). La convención del equipo utilizado establece como positivo el voltaje del electrodo de trabajo respecto del de referencia. Estas medidas se realizaron a una potencia de $5.3\ \mu\text{W}$ incidente sobre la celda y son comparadas con la medida a potencial cero.

Si bien suele suponerse que el principal mecanismo de transporte de cargas es la difusión debido al gradiente de concentración de electrones generados por la luz, con estas medidas se espera ver el efecto de un campo eléctrico macroscópico aplicado en la celda. El que, si bien no está presente en su estado normal de funcionamiento, puede o no cambiar la dinámica en el interior de la celda.

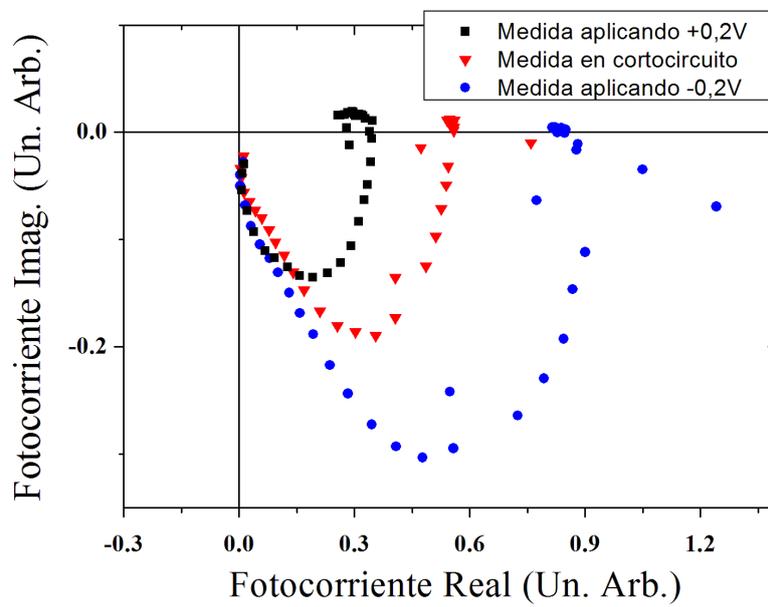


(a) Celda T3

Figura 6.19: Medidas de IMPS con voltajes aplicados de $+0.2, 0, -0.2\text{ V}$ sobre las tres celdas con el láser de 450 nm y una intensidad constante.



(b) Celda T5

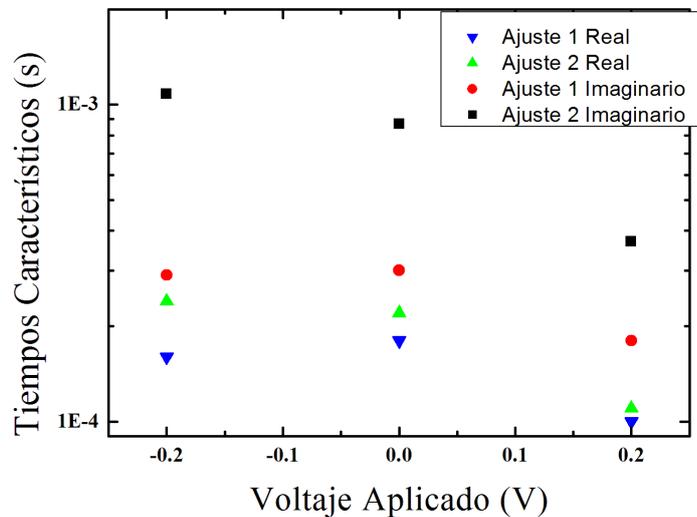


(c) Celda T10

Figura 6.19: Medidas de IMPS con voltajes aplicados de +0.2, 0, -0.2 V sobre las tres celdas con el láser de 450 nm y una intensidad constante.

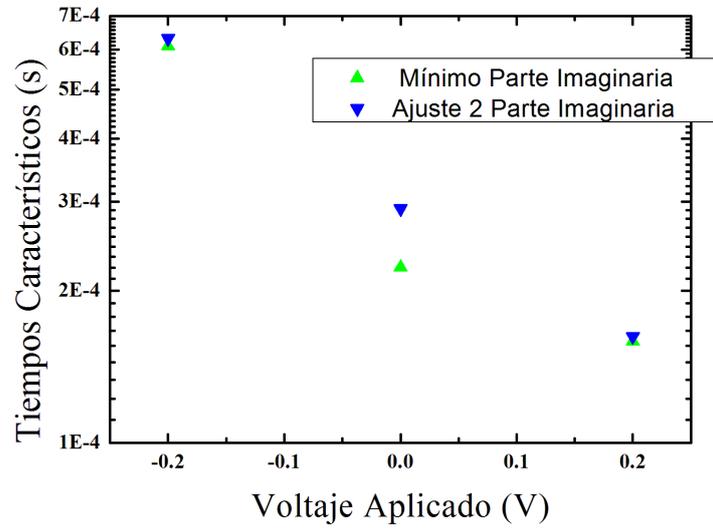
Al comparar las medidas según el voltaje aplicado, se ve un cambio en el punto inicial de la medida, el límite de baja frecuencia. El valor a baja frecuencia, donde se corta el eje real corresponde al valor de corriente de cortocircuito en continua (si no hay potencial aplicado) como se mediría en una voltamperometría como se hizo en la sección 6.2. El voltaje aplicado afecta la diferencia de potencial que se da en el espacio de cargas de la celda, lo que facilita o dificulta el pasaje de cargas a través de esta barrera. Esto explica las medidas observadas pues además de la corriente fotogenerada por la luz, al aplicar un potencial la corriente cambia a través de la celda como ocurriría con un diodo. En la figura 6.6 puede verse este efecto en la corriente en función del potencial aplicado al hacer una voltamperometría.

En cuanto al resto de las curvas, no muestran grandes cambios en su forma o en la cantidad de ciclos que puedan indicar grandes cambios en la dinámica de cargas. En el límite de alta frecuencia, para las celdas que lo alcanzan, se ve que las tres medidas convergen y tienden a cero de la misma forma.

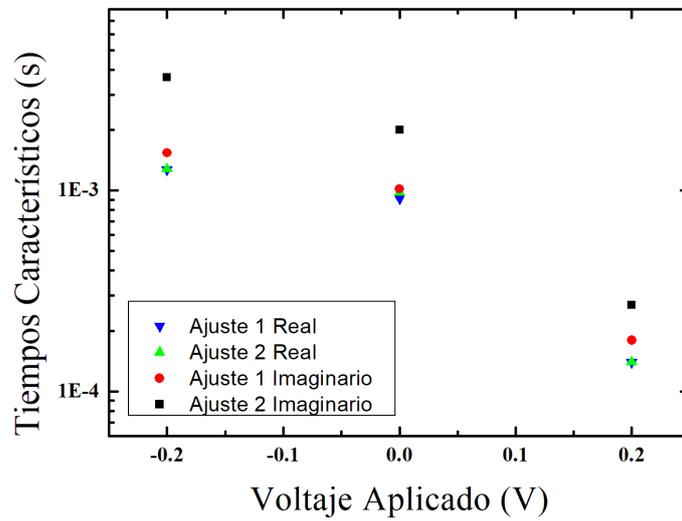


(a) Celda T3

Figura 6.20: Tiempos característicos estimados para las medidas aplicando potencial a una intensidad fija de $5.3\mu W$



(b) Celda T5



(c) Celda T10

Figura 6.20: Tiempos característicos estimados para las medidas aplicando potencial a una intensidad fija de $5.3\mu W$

Al ver los tiempos característicos estimados con los modelos 1 y 2 para estas medidas en la figura 6.20, se ve que no hay cambio entre 0 y -0.2 V para la celda T3 y T10. Esto apoya la idea de que el campo eléctrico interno no afecta el transporte de carga por el material y solo aumenta el alto de la barrera potencial en el espacio de cargas. En cambio, al aplicar un potencial de +0.2 V el cual disminuye esta barrera, se ve una reducción del tiempo característico. Si se supone que la tasa de recombinación no cambió, la cual solo depende de la concentración de portadores excitados, a su vez relacionado solo con la intensidad de la iluminación. Sería entonces el tiempo de recolección el que disminuyó. Ahora bien, si el campo eléctrico interno estuviera afectando el transporte de cargas, los tiempos de transporte deberían aumentar cuando el potencial aplicado es positivo y no disminuir como se observa. Por lo tanto el efecto del campo eléctrico aplicado no es visible y el transporte es gobernado por el efecto de difusión.

Al analizar los tiempos característicos estimados para la celda T5 nuevamente se observa, más pronunciado en este caso, una reducción de los tiempos cuanto más positivo es el potencial aplicado. Esto es contrario al efecto que tendría una fuerza eléctrica sobre los portadores.

Este comportamiento, contrario al que generaría una fuerza eléctrica, ya ha sido observado en celdas de $CuInS_3$ al aplicar potenciales en las medidas. [17] Más estudio de este comportamiento en el futuro es necesario para comprender en detalle los mecanismos de transporte.

6.5. Conclusiones y Discusión

El análisis de las muestras comenzó por las propiedades ópticas, las muestras mostraron absorber muy bien teniendo una transmitancia menor al 15 % en toda la región visible del espectro electromagnético. La absorbancia de las muestras indicó la existencia de fases amorfas y un gran número de portadores debido a defectos en la banda de conducción que provocan absorción de fotones con energías menores al bandgap. Esto se concluyó por el aumento de la absorbancia al comienzo de la región infrarroja del espectro. Estos fenómenos fueron modelados con una absorbancia de fondo de acuerdo al modelo de portadores libres para las tres celdas [25]. Luego de que se corrigieron las medidas, se estimaron los bordes de absorción de las celdas. Los mismos mostraron el borde de absorción directo del $CuInS_2$ en 1.58 eV [77–81] y otro borde tam-

bién directo en 1.9 eV. Pero la absorción debido a estos bordes no resultó ser la mayor parte de la absorción del material. Sino que un borde de absorción indirecto de 2.0 eV mostró estar realizando la mayor parte de la absorción. Este borde indirecto se asoció a la fase $\beta - In_2S_3$. [82, 83] Este material se encuentra en la capa buffer de la celda pero parece ser donde ocurre la mayor parte de la absorción y no en el $CuInS_2$ como se esperaba. Por esto se concluye que la capa absorbidora, el $CuInS_2$, es más delgada de lo necesario. Y, que la muestra T10, la que tiene más ciclos de deposición del TiO_2 , es la que tiene más defectos asociados al espesor de la capa que actúan como un dopante. Esto añade electrones a la banda de conducción y deja estados localizados ionizados próximos a la banda de conducción, en la región prohibida del TiO_2 . Esto genera la disminución observada en la transmitancia en la región infrarroja.

Los cálculos de la absorptancia efectiva por dos métodos mostraron que si bien las muestras son muy buenas absorbedoras en la región visible, gran parte de esta absorción se da por fases amorfas y electrones libres por lo que no contribuye a la obtención de portadores que puedan ser extraídos contribuyendo con una corriente útil. Esto fue corroborado al hacer las votamperometrías de las celdas, obteniéndose muy bajas corrientes de cortocircuito y muy bajas eficiencias para las celdas. El fill factor (FF) de las celdas también resultó bajo, menor al 50 %, lo que indica que la forma de curva I-V tampoco es ideal, lo que va en detrimento de la eficiencia.

Las medidas de IMVS permitieron estimar los tiempos de recombinación, mostrando una disminución del mismo con el aumento de la concentración de portadores debido al aumento de la intensidad del láser. Se observaron comportamientos diferentes en las medidas según la energía de los fotones aún cuando se utilizó intensidades similares. Claramente la energía de los fotones afecta cómo se da la carga y descarga de los estados localizados en la región del bandgap y la recombinación desde la banda de conducción. La celda T10 mostró además un tiempo característico que no cambia con la intensidad, este tiempo fue asociado a la descarga de estados trampa, más visible al ser medido con el láser de 450 nm debido al aumento en la concentración de portadores.

Las medidas de IMPS mostraron en todos los casos tiempos característicos considerablemente menores a los de IMVS lo que indica que la recolección de carga se da más rápido que la recombinación. Los diferentes láseres mostraron tener también efectos sobre las fotocorrientes generadas. Hubo una reducción en los tiempos de recolección de cargas para dos de las tres muestras, mos-

trando un leve aumento para la celda T10. Además se evidenció un segundo semicírculo en alta frecuencia, el cual se asoció con efectos capacitivos de la celda pues no mostraron dependencia con la intensidad del láser. Este efecto probablemente este asociado a la capacitancia del espacio de cargas C_{sc} y la resistencia serie de la celda. Finalmente, en el límite de alta frecuencia se ajustó un término capacitivo más, debido a que las muestras entraban en el tercer cuadrante. Este ajuste mostro tiempos constantes con la intensidad como se esperaría y se asoció a la capacitancia geométrica de todo el dispositivo y la resistencia del equipo de medida.

El cambio en la forma de las medidas en el límite de alta frecuencia parece indicar un cambio en la dinámica de transporte. Probablemente una barrera de potencial entre la capa de $CuInS_2$ y la capa de In_2S_3 sea responsable del cambio de limitado cinéticamente a limitado por difusión al pasar del láser de 635 nm al de 450 nm.

Una celda en funcionamiento recibirá luz de todos los colores por eso es importante conocer su respuesta a cada uno. En ese sentido y tratando de maximizar la absorción, la capa de $CuInS_2$ debería engrosarse y la capa buffer afinarse para lograr una mejor absorción en los bordes directos de la celda. La capa de TiO_2 mostró aumentar su concentración de portadores libres con la cantidad de ciclos de deposición. La cantidad adecuada de ciclos debe determinarse realizando más muestras pero ese número será menor a 10 por la alta concentración de portadores libres que ya muestra la celda T10. Con el láser de 635 nm se ve una leve disminución de la eficiencia de recolección de carga con la intensidad, más pronunciada en la muestra T5. No mostró variaciones importantes con el láser de 450 nm. Esto debe ser tenido en cuenta para un buen funcionamiento frente a la radiación solar. Reducir los defectos puede reducir la tasa de recombinación y, mejorar las interfaces acelerar la recolección de cargas.

Más medidas para observar el comportamiento de las celdas ante intensidades similares a las solares en estas longitudes de onda ayudarían a predecir su funcionamiento en condiciones de trabajo normales. Alcanzar mayores frecuencias permitiría conocer más de la dinámica en la celda T5, la cual parece ser la más rápida y puede ser prometedora. Aunque precisan refinamiento, los materiales empleados en estas celdas mostraron resultados positivos y prometedores a la hora de diseñar celdas económicas y con eficiencias considerables. El análisis puede continuarse y mejorarse aplicando modelos que ajusten con la

solución de la ecuación de continuidad obteniéndose de ellos información sobre la movilidad y los tiempos de atrapado y liberación de los estados localizados.

Capítulo 7

Conclusiones, Discusión y Perspectivas

7.1. Hematita

La Hematita ($\alpha - Fe_2O_3$) es un material fuertemente estudiado como catalizador en celdas fotoelectroquímicas para la producción de hidrógeno a partir de agua. Sin embargo, no hay acuerdo en la bibliografía sobre la naturaleza de su borde de absorción.[55–68] El juego de muestras fue estudiado por transmitancia total.

Se observó que la distancia al precursor influye en el espesor de las muestras aumentando con la distancia al mismo. Con el aumento del espesor se observó un corrimiento del bandgap a menor energía. Este comportamiento ya ha sido observado en otros óxidos semiconductores.[69]

Con el fin de estudiar la naturaleza del borde de absorción, se aplicaron dos modelos al análisis de las medidas. Un modelo de absorciones directas y uno de absorciones indirectas. Lo primero que se hizo fue corregir las medidas restándoles una absorbancia de fondo (α_{back}). De esta forma se eliminan contribuciones a la absorbancia debido a fases amorfas que absorben luz sin generar portadores útiles además de generar incertidumbre en la medida del bandgap.

Luego se determinó el valor del bandgap realizando los gráficos de Tauc. Esto se hizo tanto con el modelo de absorciones directas como con el de indirectas. Los valores obtenidos son similares a los reportados en bibliografía, entre 2 y 2.3 eV, siempre menores los valores estimados como indirectos. A partir

de estos ajustes se observó que si bien ambos gráficos mostraban una región lineal donde ajustar, en el caso indirecto un cambio en la concavidad luego de la región del ajuste parece indicar que este no es el tipo de transición que esta ocurriendo (al menos a partir de esas energías). A partir de estos ajustes se construyó una absorbancia directa y una indirecta para comparar con la medida experimental. Al hacer esto se observó que el modelo indirecto sobre estima la absorbancia a energías superiores al bandgap. En cambio el modelo directo se comportó de forma muy similar a la medida experimental. De esto se concluye que el borde de absorción se comporta como de tipo directo. El desacuerdo en la bibliografía podría explicarse a partir de los cálculos *ab initio* realizados por [70] donde se observa un borde de absorción indirecto para la Hematita y otro borde de tipo directo decenas de meV por encima. Si bien el material sería indirecto, el borde directo domina la absorción por tratarse de un proceso de interacción de dos partículas (mucho más probable) a diferencia de la absorción indirecta que es la interacción de tres partículas.

7.1.1. Perspectivas

Los resultados hasta el momento han dado lugar a una publicación actualmente en redacción. Mientras tanto, más cálculos numéricos que corroboren los resultados de [70] así como un estudio detallado variando los parámetros de deposición son necesarios antes de concluir exactamente que esto es lo que está ocurriendo en la hematita. Este comportamiento aquí observado en películas delgadas podría estudiarse también en nanopartículas donde también fue observado ya el comportamiento de tipo directo en el borde de absorción (tanto en bulk como en nanopartículas) y un comportamiento indirecto en espectroscopías de emisión de rayos X (sobre bulk).[61] Más tareas para estudiar este material ya están previstas con los colegas de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

7.2. Celdas Fotoelectrolíticas de $ZnO/CdTe$

Se ensamblaron celdas fotoelectrolíticas formadas por nanohilos de ZnO sensibilizados por electroforesis con nanopartículas de $CdTe$ e inmersas en una solución de I_3^-/I^- . Se realizaron medidas de IMPS e IMVS sobre muestras con y sin sensibilizar. Al realizar las medidas con el láser UV de 375 nm se

observó tiempos característicos de IMVS entre 1.0 *s* y 0.01 *s* reduciéndose con el aumento de la intensidad del láser tanto en las muestras sensibilizadas como en las sin sensibilizar. Mientras que las medidas de IMPS mostraron tiempos del orden de 0.01 *s* reduciéndose mucho menos con la intensidad en este caso. Tampoco se observó cambio al sensibilizar las muestras. Como resultado, los tiempos de IMVS e IMPS se igualan al aumentar la intensidad. De esto se deduce que la recolección de los portadores es extremadamente lenta e ineficiente y probablemente solo se observa los cambios en los tiempos de recombinación, los cuales se reducen con el aumento de la intensidad del láser.

Al comparar las medidas en muestras sin sensibilizar con las sensibilizadas no se observan cambios importantes, esto, más el hecho de que las muestras presentaron poca fluorescencia luego de sensibilizar, indica que el proceso no fue muy eficiente y deben probarse nuevas estrategias para este proceso.

Las medidas realizadas con el láser de 450 *nm* mostraron que los fotones menos energéticos que no estimulan el borde de absorción del *ZnO*, provocan un aumento del tiempo medio de recombinación asociado al de IMVS, al punto que ya no fue posible obtener una medida sobre la cual realizar ajustes. Esto ha de deberse a una disminución de la generación de portadores, pues solo se estimula el sensibilizador en este caso y el mismo parece indicar que no se adhiere correctamente a los nanohilos de *ZnO*.

Las medidas de IMPS muestran tiempos superiores a los medidos con el láser de 375 *nm* con una muy leve reducción con la intensidad. Esto apoya la idea de los tiempos de recolección y recombinación son similares.

7.2.1. Perspectivas

Al analizar los resultados de estas medidas, estas parecen indicar que las nanopartículas de *CdTe* no se adhieren adecuadamente a los nanohilos de *ZnO*. Esto reduce la generación de portadores y su transferencia desde las nanopartículas al material de transporte. Puede ser este también un motivo de la mala recolección de portadores. Para mejorar este aspecto, se continuará probando otras técnicas de sensibilización, como puede ser por SpinCoating. Más trabajo se realizará en el futuro para mejorar el mecanismo de recolección de cargas de estas celdas, así como se pretende publicar los resultados de este estudio.

Por otro lado, el modelo empleado se ajusta a los resultados obtenidos. Por

lo que se espera a partir de realizar ajustes con las expresiones obtenidas del análisis teórico, tomando como base estos resultados, obtener más información de los mecanismos de transferencia de carga en el trabajo futuro. Así mismo esta técnica ha mostrado ser válida y útil para caracterizar celdas fotoelectrolíticas en general.

7.3. Celdas Sólidas de $TiO_2/In_2S_3/CuInS_2$

Las celdas de películas delgadas estudiadas primero por transmitancia total mostraron absorber la mayor parte del espectro visible. La absorbancia de las muestras indicó la existencia de un gran número de portadores debido a defectos en la banda de conducción de las celdas que provocan absorción de fotones con energías menores al bandgap. Esto se concluyó por el aumento de la absorbancia al comienzo de la región infrarroja del espectro. Este efecto es visible en la transmitancia de la muestra T10 por ser la que tiene el espesor mayor en la capa de TiO_2 haciendo que el efecto de los portadores libres en la banda de conducción sea más visible.

Las medidas fueron corregidas, teniendo en cuenta estos efectos para eliminar su influencia. Luego se realizaron los gráficos de Tauc para determinar la naturaleza y el valor de los bordes de absorción de las muestras. Al hacer esto se observó el borde de absorción directo del $CuInS_2$ en 1.58 eV [77–81] pero solo en las celdas con menos ciclos de TiO_2 y en solo uno de los puntos medidos. De esto se concluye que por un lado, la capa de $CuInS_2$ es muy delgada pues el borde mostró una absorción muy baja. Por otro lado el hecho de que no fuera visible en todas las medidas puede deberse al efecto de los portadores libres en la banda de conducción de TiO_2 los cuales absorben los fotones que absorbería este borde. Además indica que la capa de TiO_2 no es muy uniforme.

También fueron observados en las tres celdas un borde de absorción directo de 1.9 eV, el cual probablemente sea un borde de absorción de mayor energía del $CuInS_2$ pues también muestra poca absorción. Finalmente se observó el borde de absorción indirecto de 2.0 eV asociado a la fase $\beta - In_2S_3$ de la capa buffer. [82, 83] Este borde mostró estar absorbiendo una parte mayor de luz que los bordes directos, indicando que la capa buffer parece tener un espesor mayor que la capa de $CuInS_2$.

Los cálculos de la absorbancia efectiva por dos métodos mostraron que si

bien las muestras son muy buenas absorbedoras en la región visible, gran parte de esta absorción se da por fases amorfas y electrones libres por lo que no contribuye a la obtención de portadores que puedan ser extraídos contribuyendo con una corriente útil. Esto fue corroborado al hacer las votamperometrías de las celdas, obteniéndose muy bajas corrientes de cortocircuito y muy bajas eficiencias para las celdas. El fill factor (FF) de las celdas también resultó bajo, menor al 50 %, lo que indica que la forma de curva I-V tampoco es ideal, esto va en detrimento de la eficiencia.

Las medidas de IMVS permitieron estimar los tiempos medios de recombinación, mostrando una disminución de los mismos con el aumento de la concentración de portadores debido al aumento de la intensidad del láser. Estos tiempos resultaron ser un orden de magnitud menores que los de las celdas fotoelectrolíticas para las medidas con el láser de 635 *nm* y casi dos órdenes de magnitud menores en las medidas con el láser de 450 *nm*. Esto se debe a que en este caso la recombinación de los portadores se da por un mecanismo que no es la reducción de una solución electrolítica. Además las medidas de IMVS mostraron un segundo ciclo en el diagrama de Nyquist para la celda T10 con el láser de 450 *nm*. El tiempo característico asociado a este ciclo no mostró dependencia con la intensidad por lo que se lo asoció a la descarga de los estados trampa del TiO_2 , más visible en la celda con más trampas (de acuerdo con las medidas ópticas) al ser medida con el láser de 450 *nm* debido al aumento en la concentración de portadores.

Las medidas de IMPS mostraron en todos los casos tiempos característicos considerablemente menores a los de IMVS lo que indica que la recolección de carga se da más rápido que la recombinación. Estos tiempos asociados a la recolección de portadores, son tres órdenes de magnitud menores a los de las celdas fotoelectrolíticas y mostraron un reducción con la intensidad del láser. Las medidas de las tres celdas con el láser de 635 *nm* fueron ajustadas con el modelo de dos tiempos característicos. Aún en el caso de la celda T3, la cual a simple vista no mostraba un segundo semicírculo en la medida, el ajuste permitió estimar un segundo tiempo al igual que para las celdas T5 y T10, el cual resultó más bajo que el de recolección y no mostró dependencia con la intensidad, por lo que se lo asoció a los efectos capacitivos de la celda en los tres casos.

7.3.1. Perspectivas

Las medias de IMPS e IMVS mostraron resultados inesperados. Hasta el momento no se habían observado medidas con más de un semicírculo en el diagrama de Nyquist. La influencia de los estados de defecto y de las capacitancias del sistema son importantes y se sigue trabajando en la interpretación de los resultados. Los modelos más complejos, desarrollados en la sección 2.9.4 se deberán implementar en estas medidas y en las próximas a realizar para comprender mejor su funcionamiento.

El cambio en la forma de las medidas de IMPS en el límite de alta frecuencia puede deberse a un cambio de régimen en la dinámica de recolección de portadores. Los casos en los que la principal demora para la recolección de portadores el tiempo que estos tardan en difundir a través de la celda son llamados limitados por difusión y los casos en los que la principal demora es en atravesar una barrera de potencial en alguna interfaz son llamados limitados cinéticamente. [15] Estos casos surgen de un análisis de la ecuación (2.137) según los valores del parámetro k_{ext} (el cual se asocia a la tasa a la cual se atraviesa una interfaz). Este análisis muestra que en los casos limitados cinéticamente, las medidas muestran semicírculos completos que van a cero en el límite de alta frecuencia desde la dirección del eje imaginario negativo. [15] En cambio, los casos limitados por difusión las medidas van a cero aproximándose a 45° de los ejes.

Estos dos comportamientos diferentes son los que parece observarse al comparar las medidas de IMPS con el láser de 635 nm y el de 450 nm . Esto indicaría que hay una barrera de potencial en la interfaz del In_2S_3 y el $CuInS_2$ que los portadores generados en el $CuInS_2$ por el láser de 635 nm deben cruzar pero no los generados en el In_2S_3 por el láser de 450 nm . Más medidas y un mayor análisis son necesarios para corroborar esta teoría.

Con el fin de identificar claramente qué efectos observados se deben a la dinámica de los portadores en las celda y cuáles a los efectos capacitivos, series de medidas, variando las impedancias eléctricas conectadas en paralelo podrían realizarse en el futuro. De esta forma se pretende modificar los efectos de las capacitancias y separarlos de los efectos de la dinámica de los portadores.

Por otro lado, modelos de circuitos eléctricos equivalentes, están siendo analizados para modelar el comportamiento de las celdas. Se espera que estos modelos permitan relacionar los tiempos medidos con las resistencias R_s y

R_{sh} del modelo para celdas de la figura 2.13 y a partir de esto estimar las capacidades de las celdas.

Se espera que estas medidas den lugar a publicaciones en el corto plazo y el trabajo a futuro aquí planteado será parte de lo que se implementará para el plan de doctorado. Muchas gracias.

Referencias bibliográficas

- [1] G. Conibeer. Third-generation photovoltaics. *Materials Today*, 10:42–50, 2007.
- [2] W. Shockley and H. J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of $p - n$ junction solar cells. *J. Appl. Phys.*, 32:510, 1961.
- [3] S. Siebentritt. Advanced inorganic materials for photovoltaics. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 95:1471, 2011.
- [4] A. Slaoui and R. T. Collins. Advanced inorganic materials for photovoltaics. *MRS Bulletin*, 32(3):211–218, 2007.
- [5] M.A.Green. *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*. Springer, 2006.
- [6] P. Bermel. Photon management modeling and beyond for photovoltaics. *Optics Comm.*, 314:66–70, 2014.
- [7] M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith, M. Simmons, and B. Raguse. *Nanotechnology: Basic Science and Emerging Technologies*. CRC Press, 2002.
- [8] P.N. Prasad. *Nanophotonics*. Wiley-Interscience, 2004.
- [9] V. V. Mitin, V. A. Kochelap, and M. A. Stroscio. *Introduction to Nanoelectronics: Science, Nanotechnology, Engineering, and Applications*. Cambridge University Press, 2008.
- [10] J. Wu and Z. M. Wang. *Quantum Dot Solar Cells*. Springer, 2014.
- [11] F. Davoine, P. A. Galione, J.R.Ramos-Barrado, D.Leinen, F.Martín, E.A.Dalchiele, and R.E.Marotti. Modeling of gradient index solar se-

- lective surfaces for solar thermal applications. *Solar Energy*, 91:316–326, 2013.
- [12] G. Schlichthörl, N. G. Park, and J. Frank. Evaluation of the charge-collection efficiency of dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 103:782–791, 1999.
- [13] G. Schlichthörl, S. Y. Huang, J. Sprague, and A. J. Frank. Band edge movement and recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells: A study by intensity modulated photovoltage spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 101:8141–8155, 1991.
- [14] E.A. Ponomarev and L.M. Peter. A generalized theory of intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 396:219–226, 1995.
- [15] L. Dloczik, O. Ileperuma, I. Lauermann, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, G. Redmond, N. J. Shaw, and I. Uhlendorf. Dynamic response of dye-sensitized nanocrystalline solar cells: Characterization by intensity-modulated photocurrent spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 101:8141–8155, 1991.
- [16] G. Franco, L.M. Peter, and E.A. Ponomarev. Detection of inhomogeneous dye distribution in dye sensitised nanocrystalline solar cells by intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS). *Electrochemistry Communications*, 1:61–64, 1999.
- [17] C. Grasso, M. Nanu, A. Goossens, and M. Burgelman. Electron transport in $CuInS_2$ – based nanostructured solar cells. *Thin Solid Films*, 480–481:87–91, 2005.
- [18] F. Wang, Y. Chen, G. Han, Q. Zhang, and Q. Ma. The interface and its role in carrier transfer/recombination dynamics for the planar perovskite solar cells prepared under fully open air conditions. *Current Applied Physics*, 16:1353–1363, 2016.
- [19] H. Ibach and H. Lüth. *Solid State Physics An Introduction to Principles of Materials Science*. Springer, 2009.
- [20] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2005.

- [21] B. Sapoval and C. Hermann. *Physics of Semiconductors*. New York : Springer-Verlag, 1993.
- [22] M. Cardona and P. Y. Yu. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, 2010.
- [23] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Quantum Mechanics*. Wiley-VCH, 1991.
- [24] J. I. Pankove. *Optical processes in semiconductors*. Dover Publications, 1971.
- [25] Mark Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford, 2010.
- [26] O. Stenzel. *The Physics of Thin Film Optical Spectra*. Springer, 2016.
- [27] K. F. Branann. *The Physics Of Semiconductors*. Cambridge University Press, 1999.
- [28] J. P. Colinge and C. A. Colinge. *Physics Of Semiconductor Devices*. Springer, 2002.
- [29] W. Mönch. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Springer, 2001.
- [30] A. Kitai. *Principles Of Solar Cells, LEDs and Diodes*. Wiley, 2011.
- [31] M. Parans Paranthaman, Winnie Wong-Ng, and Raghu N. Bhattacharya. *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells*. Springer, 2016.
- [32] C. Zhang, J. Zhang, Y. Hao, Z. Lin, and C. Zhu. A simple and efficient solar cell parameter extraction method from a single current voltage curve. *Journal of Applied Physics*, 110:064504, 2011.
- [33] R. Tamrakar and A. Gupta. A review: extraction of solar cell modelling parameters. *Ijireeice*, 3:55–60, 2015.
- [34] C. Sah, R. Noyce, and W. Shockley. Carrier generation and recombination in p-n junctions and p-n junction characteristics. *IEEE*, 45:1228–1243, 1957.
- [35] J. Shah, Y. L. Li, T. Gessmann, and E. F. Schubert. Experimental analysis and theoretical model for anomalously high ideality factors ($n \gg 2$) in

- AlGaIn/GaN* p-n junction diodes. *Journal of Applied Physics*, 94:2627–2630, 2003.
- [36] L. Banyai and S.W. Koch. *Semiconductor Quantum Dots*. World Scientific Singapore, 1993.
- [37] L. Brus. Chemical approaches to semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 59:459–465, 1998.
- [38] Gerrit Boschloo, Leif Hagfeldt, and Anders Hagfeldt. Quantification of the effect of 4-tert-butylpyridine addition to I^-/I_3^- redox electrolytes in dye-sensitized nanostructured TiO_2 solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 110:13144–13150, 2006.
- [39] A. B. F. Martinson, J. E. McGarrah, M. O. K. Parpia, and J. T. Hupp. Dynamics of charge transport and recombination in ZnO nanorod array dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:4655–4659, 2006.
- [40] J. O’M. Bockris, A. K. N. Reddy, and M. Gamboa-Aldeco. *Modern Electrochemistry*. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [41] Gariné Guerguerian, Fernando Elhordoy, Carlos J Pereyra, Ricardo E Marotti, Francisco Martín, Dietmar Leinen, José R Ramos-Barrado, and Enrique A Dalchiele. ZnO nanorod, CdS nanocrystal core/shell-type heterostructures for solar cell applications. *Nanotechnology*, 22:505401, 2011.
- [42] Gariné Guerguerian, Fernando Elhordoy, Carlos J Pereyra, Ricardo E Marotti, Francisco Martín, Dietmar Leinen, José R Ramos-Barrado, and Enrique A Dalchiele. ZnO/Cu₂O heterostructure nanopillar arrays: synthesis, structural and optical properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45:245301, 2012.
- [43] Y. Di Iorio, M. Berruet, D. L. Gau, E. L. Spera, C. J. Pereyra, R. E. Marotti, and M. Vázquez. Efficiency improvements in solution-based *cuins*₂ solar cells incorporating a Cl-doped ZnO nanopillars array. *Phys. Status Solidi A*, 214:1700191, 2017.
- [44] M. Berruet, D. L. Gau, Y. Di Iorio, C. J. Pereyra, R. E. Marotti, and M. Vázquez. Optical, electrical and structural characterization of chloride-doped ZnO nanopillars obtained by electrodeposition. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 49:215103, 2016.

- [45] Y. Di Iorio and M. Vázquez. Inexpensive methodology to prepare $TiO_2/CuInS_2$ hetero-junctions for photovoltaic applications. *Mater. Res. Express.*, 4, 2017.
- [46] M. Burruet, Y. Di Iorio, C. J. Pereyra, R. E. Marotti, and M. Vázquez. Highly-efficient superstrate Cu_2ZnSnS_4 solar cell fabricated by low-cost methods. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, 11:1700144, 2017.
- [47] R. Henríquez, P. Grez, E. Muñoz, H. Gómez, J. A. Badán, R. E. Marotti, and E. A. Dalchiale. Optical properties of CdSe and CdO thin films electrochemically prepared. *Thin Solid Films*, 518:1774–1778, 2010.
- [48] J. Tauc. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. *Mat. Res. Bull.*, 5:721–730, 1970.
- [49] C. D. Bojorge, V. R. Kent, E. Teliz, H. R. Cánepa, R. Henríquez, H. Gómez, R. E. Marotti, and E. A. Dalchiale. Zinc oxide nanowires electrochemically grown onto sol-gel spin coated seed layers. *Physica Status Solidi A*, 208:1662—1669, 2011.
- [50] G. Guerguerian, F. Elhordoy, C. J. Pereyra, R. E. Marotti, F. Martín, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, and E. A. Dalchiale. ZnO Nanorods/CdS nanocrystals core/shell-type heterostructures for solar cell applications. *Nanotechnology*, 22:505401–1–9, 2011.
- [51] G. Guerguerian, F. Elhordoy, C. J. Pereyra, R. E. Marotti, F. Martín, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, and E. A. Dalchiale. ZnO/Cu_2O heterostructure nanopillar arrays: synthesis, structural and optical properties. *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, 45:245301–1–10, 2012.
- [52] L. Campo, C. J. Pereyra, L. Amy, F. Elhordoy, R. E. Marotti, F. Martín, J. R. Ramos-Barrado, and E. A. Dalchiale. 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. of Solid State Science and Technology*, 2:151–158, 2013.
- [53] Claude Lévy-Clément and Jamil Elias. Optimization of the design of extremely thin absorber solar cells based on electrodeposited ZnO nanowires. *ChemPhysChem*, 14:2321–2330, 2013.

- [54] B. van der Zanden and A. Goossens. The nature of electron migration in dye-sensitized nanostructured TiO_2 . *J. Phys. Chem. B*, 104:7171–7178, 2000.
- [55] A. A. Akl. Optical properties of crystalline and non-crystalline iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis. *Appl. Surf. Sci.*, 233:307–319, 2004.
- [56] M.F. Al-Kuhaili, M. Saleem, and S.M.A. Durrani. Optical properties of iron oxide ($\alpha - Fe_2O_3$) thin films deposited by the reactive evaporation of iron. *J. Alloys Compounds*, 521:178–182, 2012.
- [57] N. J. Cherepy, D. B. Liston, J. A. Lovejoy, H. Deng, and J. J. Z. Zhang. Ultrafast studies of photoexcited electron dynamics in γ - and $\alpha - Fe_2O_3$ semiconductor nanoparticles. *Phys. Chem. B*, 103:770–776, 1998.
- [58] H. Choi, Y. Hong, H. Ryu, and W.-J. Lee. Photoelectrochemical properties of hematite thin films grown by MW-CBD. *Surface & Coatings Technology*, 333:259–266, 2018.
- [59] A. Duret and M. Grätzel. Visible light-induced water oxidation on mesoscopic $\alpha - Fe_2O_3$ films made by ultrasonic spray pyrolysis. *J. Phys. Chem. B*, 109:17184–17191, 2005.
- [60] C. S. Enache, Y. Q. Liang, and R. van de Krol. Characterization of structured $\alpha - Fe_2O_3$ photoanodes prepared via electrodeposition and thermal oxidation of iron. *Thin Solid Films*, 520:1034–1040, 2011.
- [61] B. Gilbert, C. Frandsen, E. R. Maxey, and D. M. Sherman. Band-gap measurements of bulk and nanoscale hematite by soft x-ray spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 79:035108, 2009.
- [62] J. A. Glasscock, P. R. F. Barnes, I. C. Plumb, A. Bendavid, and P. J. Martin. Structural, optical and electrical properties of undoped polycrystalline hematite thin films produced using filtered arc deposition. *Thin Solid Films*, 516:1716–1724, 2008.
- [63] W. B. Ingler Jr. and S. U. M. Khan. Photoresponse of spray pyrolytically synthesized copper-doped $\alpha - Fe_2O_3$ thin films electrodes in water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy*, 30:821–827, 2005.

- [64] A. Lassoued, M. S. Lassoued, B. Dkhil, S. Ammar, and A. Gadri. Synthesis, structural, morphological, optical and magnetic characterization of iron oxide ($\alpha - Fe_2O_3$) nanoparticles by precipitation method: Effect of varying the nature of precursor. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 97:328–334, 2018.
- [65] Y. Liu, Y.X. Yu, and W.D. Zhang. Photoelectrochemical properties of Ni-doped Fe_2O_3 thin films prepared by electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 59:121—127, 2012.
- [66] H. Mansour, H. Letifi, R. Bargougui, S. De Almeida-Didry, B. Negulescu, C. Autret-Lambert, A. Gadri, and S. Ammar. Optical, magnetic and electrical properties of hematite ($\alpha - Fe_2O_3$) nanoparticles synthesized by two methods: polyol and precipitation. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 123:787, 2017.
- [67] S. Rühle, A. Y. Anderson, H.-N. Barad, B. Kupfer, Y. Bouhadana, E. R.-Hodesh, and A. Zaban. All-oxide photovoltaics. *J. Phys. Chem.*, 3:3755–3764, 2012.
- [68] S. S. Shinde, R. A. Bansode, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure. Physical properties of hematite $\alpha - Fe_2O_3$ thin films: application to photoelectrochemical solar cells. *J. of Semiconductors*, 32:013001, 2011.
- [69] R. E. Marotti, D. N. Guerra, C. Bello, G. Machado, and E. A. Dalchiele. Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 82:85–103, 2004.
- [70] S. Piccinin. The band structure and optical absorption of hematite ($\alpha - Fe_2O_3$): a first-principles gw-bse study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21:2957–2967, 2019.
- [71] Nacional Renewable Energy Laboratory. Solar spectra, 2019.
- [72] J. Qu, Y. Yang, Q. Wu, P. R. Coxon, b Y. Liu, X. He, K. Xi, N. Yuana, and J. Ding. Hedgehog-like hierarchical ZnO needle-clusters with superior electron transfer kinetics for dyesensitized solar cells. *RSC. Adv.*, 4:11430—11437, 2014.

- [73] J. Qu, Y. Zhu, Z. Chen, N. Yuan, and J. Ding. Synthesis of ZnO nanomaterials with controlled morphology and their photoelectrochemical properties. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 904:1621—1627, 2016.
- [74] Emy Marlina Samsudin and Sharifah Bee Abd Hamid. Effect of band gap engineering in anionic-doped TiO_2 photocatalyst. *Applied Surface Science*, 391:326–336, 2017.
- [75] Heechae Choi and Sovann Khan, Junghyun Choi, Duong T.T. Dinh, Seung Yong Lee, Ungyu Paik, So-Hye Cho, and Seungchul Kim. Synergetic control of band gap and structural transformation for optimizing TiO_2 photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 210:513–521, 2017.
- [76] Manil Kang, Sok Won Kim, and Hyo Yeol Park. Optical properties of TiO_2 thin films with crystal structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 123:266–270, 2018.
- [77] G. Rongfeng, W. Xiaoxue, and S. Qian. Structural and optical properties of $CuInS_2$ thin films prepared by magnetron sputtering and sulfurization heat treatment., 2015.
- [78] Zhaomin Hao, Yong Cui, and Gang Wang. Colloidal synthesis of wurtzite $CuInS_2$ nanocrystals and their photovoltaic application. *Materials Letters*, 146:77–80, 2015.
- [79] C. Guillén, J. Herrero, M.T. Gutiérrez, and F. Briones. Structure, morphology and optical properties of $CuInS_2$ thin films prepared by modulated flux deposition. *Thin Solid Films*, 480-481:19–23, 2005.
- [80] Yiming Ren, Yonghong Hu, Haibo Zeng, and Li Xue. Prediction on the physical properties of $CuInS_2$ with various anion positions. *Current Applied Physics*, 18:304–309, 2018.
- [81] Wang Ligang, Wang Yanlai, Yao Wei, Zhu Jun, and Xu Jingang. Effect of sulfurization time on the formation of $CuInS_2$ thin films. *Rare Metal Materials and Engineering*, 44:805–807, 2015.

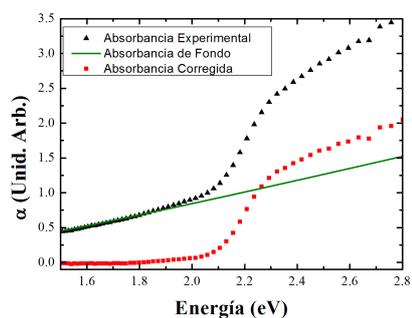
- [82] N. Barreau, A. Mokrani, F. Couzinié-Devy, and J. Kessler. Bandgap properties of the indium sulfide thin-films grown by co-evaporation. *Thin Solid Films*, 517:2316—2319, 2009.
- [83] Z. Zhao, Y. Cao, J. Yi, X. He, C. Ma, and J. Qiu. Band-edge electronic structure of $\beta - \text{In}_2\text{S}_3$: The role of s or p orbitals of atoms at different lattice positions. *ChemPhysChem*, 12:1551—1556, 2012.
- [84] C. J. Pereyra, Y Di Yorio, M. Berruet, M. Vazquez, and R. E. Marotti. Carrier recombination and transport dynamics in superstrate solar cells analyzed by modeling the intensity modulated photoresponses. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21:20360–20371, 2019.

APÉNDICES

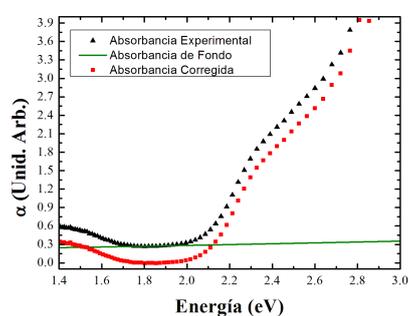
Apéndice A

Otros Resultados de la Caracterización

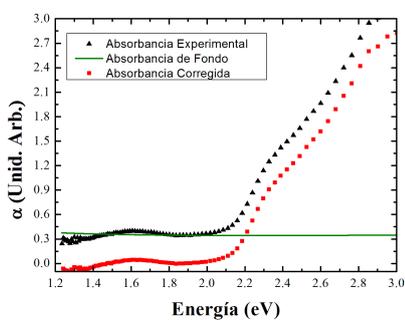
A.1. Absorbancias de la Hematita



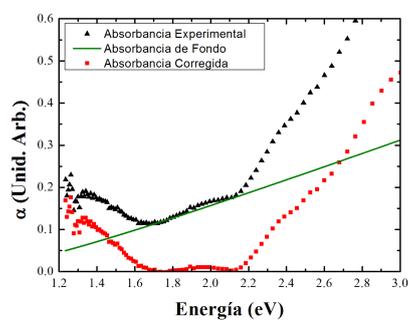
(a) Absorbancia de la muestra 22 antes y después de ser corregida.



(b) Absorbancia de la muestra 18 antes y después de ser corregida.

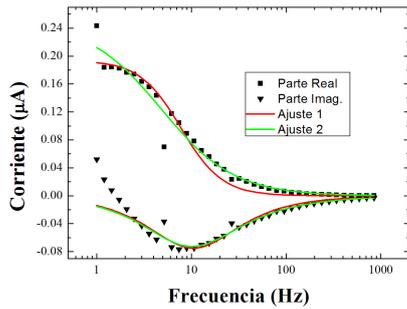


(c) Absorbancia de la muestra 14 antes y después de ser corregida.

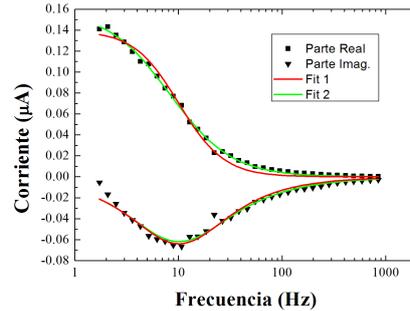


(d) Absorbancia de la muestra 10 antes y después de ser corregida.

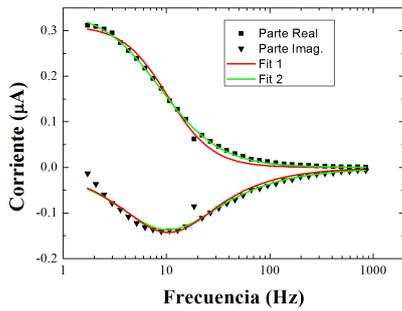
A.2. Ajustes 1 y 2 para las Medidas de IMPS en las Celdas electrolíticas con el Láser UV.



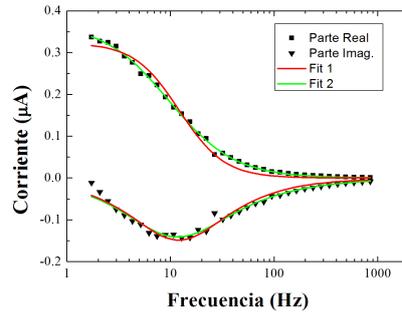
(e) Medida de IMPS de la celda electrolítica g13 con potencia de $6 \mu W$



(f) Medida de IMPS de la celda electrolítica g13 con potencia de $24.1 \mu W$

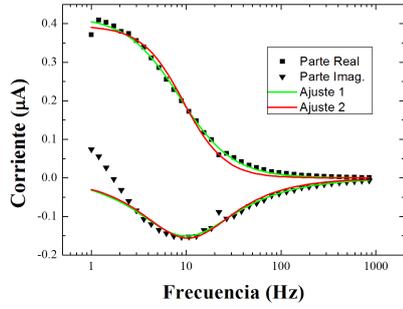


(g) Medida de IMPS de la celda electrolítica g13 con potencia de $47.8 \mu W$

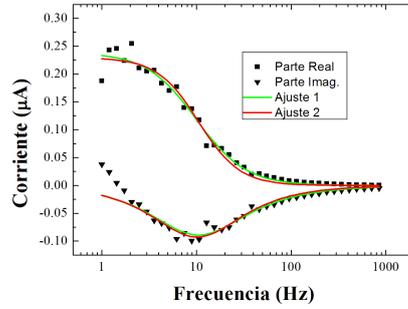


(h) Medida de IMPS de la celda electrolítica g13 con potencia de $71.0 \mu W$

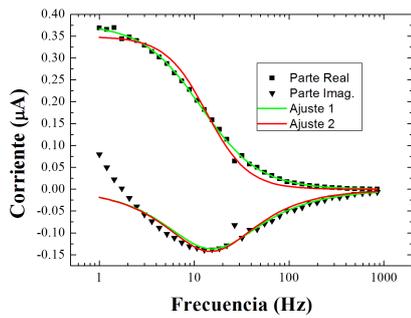
Figura A.1: Componentes de las medidas de IMPS de la electrolítica sin sensibilizar ajustadas con el modelo 1 y el 2. Láser UV.



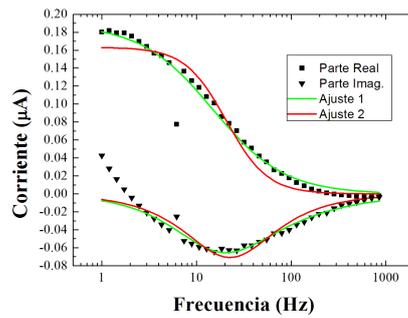
(a) Medida de IMPS de la celda electrolítica B31 con potencia de $6.4 \mu W$



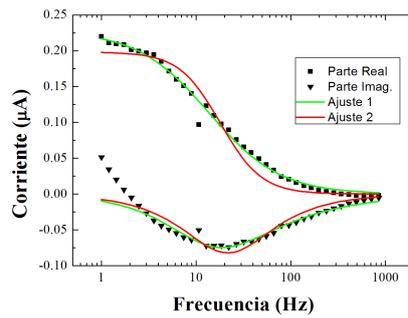
(b) Medida de IMPS de la celda electrolítica B31 con potencia de $12.8 \mu W$



(c) Medida de IMPS de la celda electrolítica B31 con potencia de $25.7 \mu W$

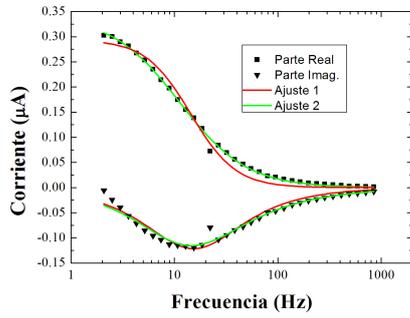


(d) Medida de IMPS de la celda electrolítica B31 con potencia de $27.3 \mu W$

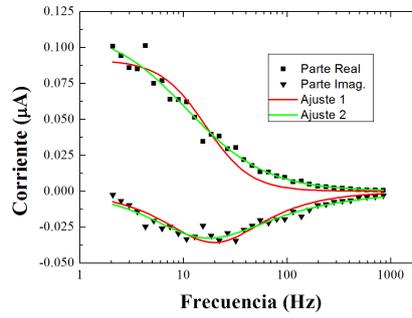


(e) Medida de IMPS de la celda electrolítica B31 con potencia de $35.8 \mu W$

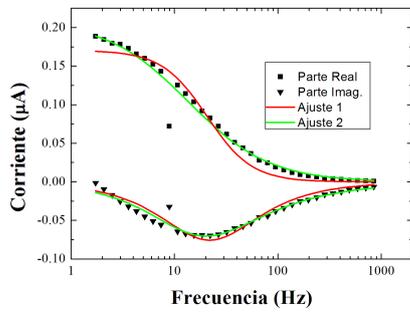
Figura A.2: Componentes de las medidas de IMPS de la electrolítica sensibilizada con QD-CdTe. Ajustadas con el modelo 1 y el 2. Láser UV.



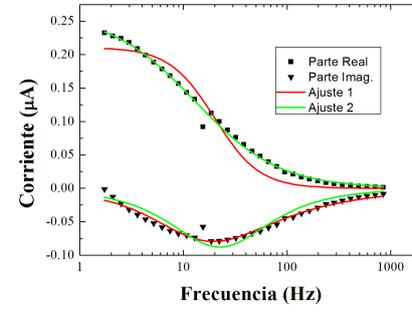
(a) Medida de IMPS de la celda electrolítica B32 con potencia de $5.8 \mu W$



(b) Medida de IMPS de la celda electrolítica B32 con potencia de $11.5 \mu W$



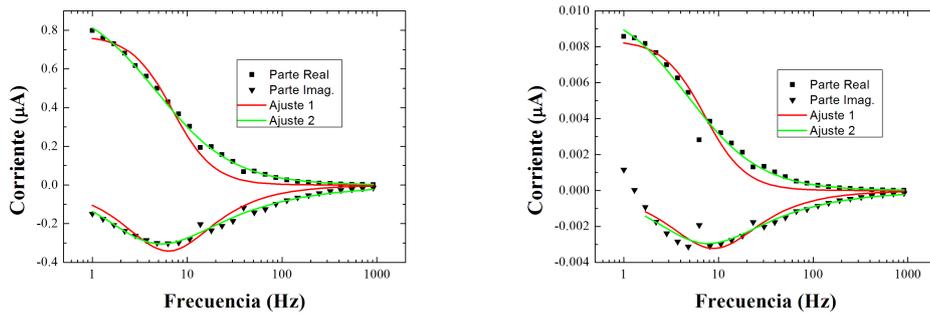
(c) Medida de IMPS de la celda electrolítica B32 con potencia de $23.2 \mu W$



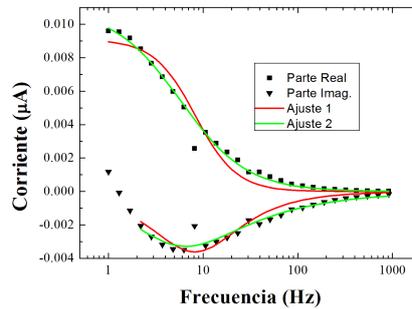
(d) Medida de IMPS de la celda electrolítica B32 con potencia de $45.9 \mu W$

Figura A.3: Componentes de las medidas de IMPS de la electrolítica sensibilizada con QD-CdTe. Ajustadas con el modelo 1 y el 2. Láser UV.

A.3. Ajustes 1 y 2 para las Medidas de IMPS en las Celdas electrolíticas con el Láser de 450 nm.



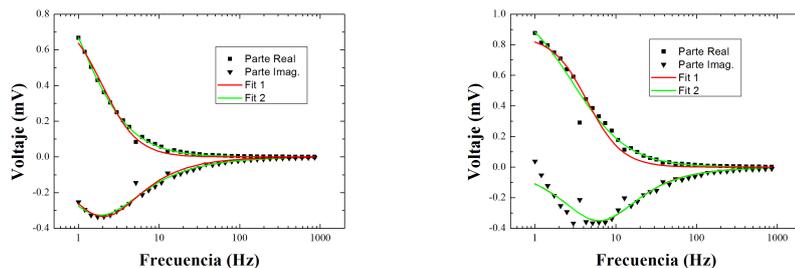
(a) Medida de IMPS de la celda electrolítica B37 con potencia de $3.5 \mu W$ (b) Medida de IMPS de la celda electrolítica B37 con potencia de $6.7 \mu W$



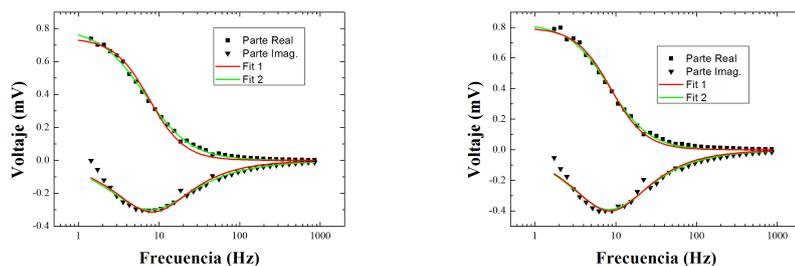
(c) Medida de IMPS de la celda electrolítica B37 con potencia de $8.9 \mu W$

Figura A.4: Componentes de las medidas de IMPS de la electrolítica sensibilizada con QD-CdTe. Ajustadas con el modelo 1 y el 2. Láser de 450 nm.

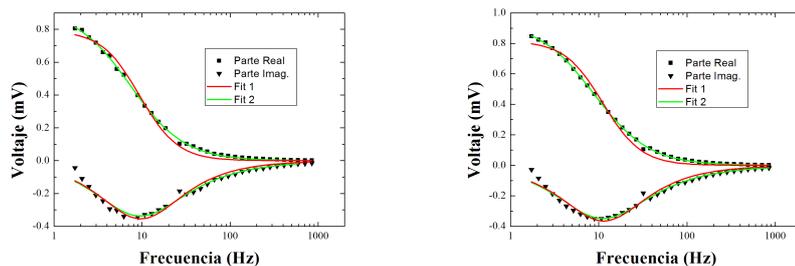
A.4. Ajustes 1 y 2 para las Medidas de IMVS en las Celdas electrolíticas con el Láser UV.



(a) Medida de IMVS de la celda electrolítica g13 con potencia de $6 \mu W$ (b) Medida de IMVS de la celda electrolítica g13 con potencia de $36.1 \mu W$

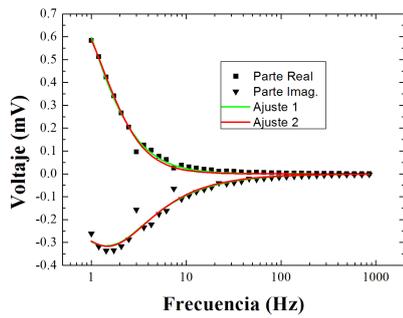


(c) Medida de IMVS de la celda electrolítica g13 con potencia de $65.1 \mu W$ (d) Medida de IMVS de la celda electrolítica g13 con potencia de $71.0 \mu W$

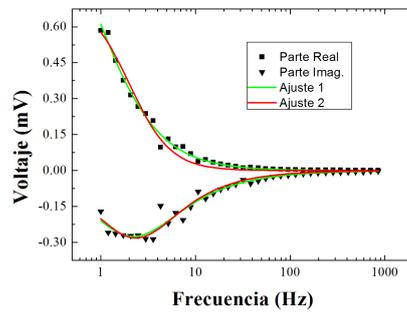


(e) Medida de IMVS de la celda electrolítica g13 con potencia de $77.0 \mu W$ (f) Medida de IMVS de la celda electrolítica g13 con potencia de $88.7 \mu W$

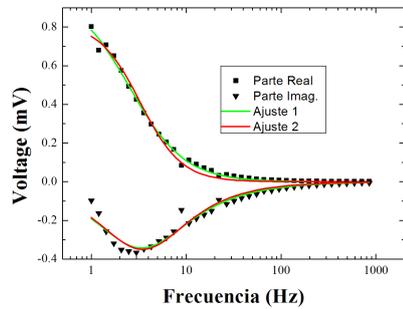
Figura A.5: Componentes de las medidas de IMVS de la electrolítica sin sensibilizar ajustadas con el modelo 1 y el 2. Láser UV.



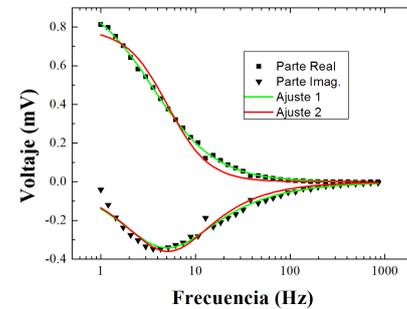
(a) Medida de IMVS de la celda electrolítica B31 con potencia de $6.4 \mu W$



(b) Medida de IMVS de la celda electrolítica B31 con potencia de $12.8 \mu W$

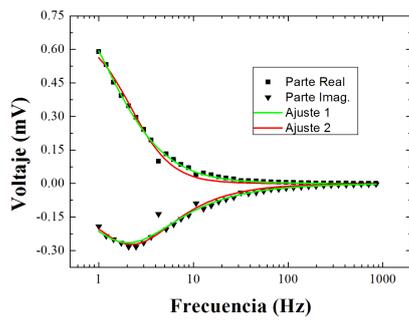


(c) Medida de IMVS de la celda electrolítica B31 con potencia de $25.7 \mu W$

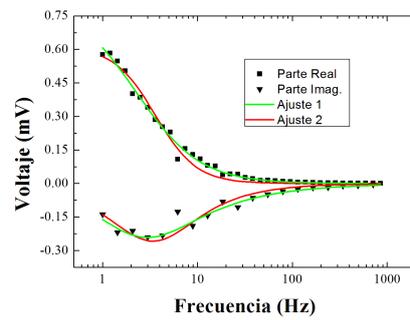


(d) Medida de IMVS de la celda electrolítica B31 con potencia de $27.3 \mu W$

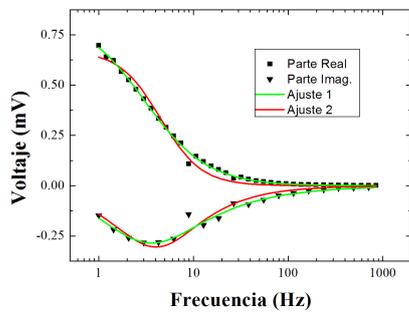
Figura A.6: Componentes de las medidas de IMVS de la electrolítica sensibilizada con QD-CdTe. Ajustadas con el modelo 1 y el 2. Láser UV.



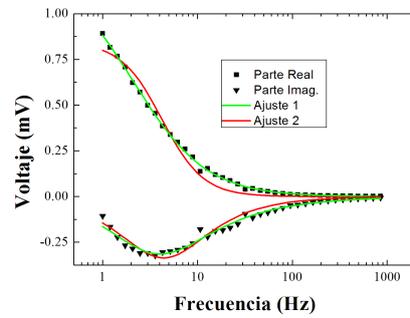
(a) Medida de IMVS de la celda electrolítica B32 con potencia de $5.8 \mu W$



(b) Medida de IMVS de la celda electrolítica B32 con potencia de $11.5 \mu W$



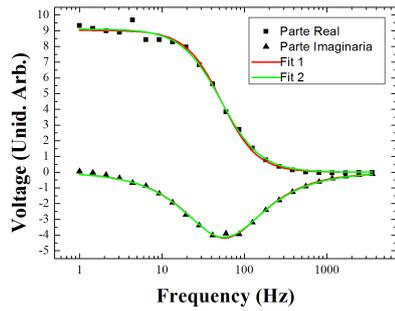
(c) Medida de IMVS de la celda electrolítica B32 con potencia de $23.2 \mu W$



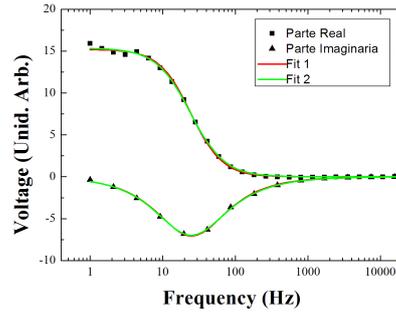
(d) Medida de IMVS de la celda electrolítica B32 con potencia de $45.9 \mu W$

Figura A.7: Componentes de las medidas de IMVS de la electrolítica sensibilizada con QD-CdTe. Ajustadas con el modelo 1 y el 2. Láser UV.

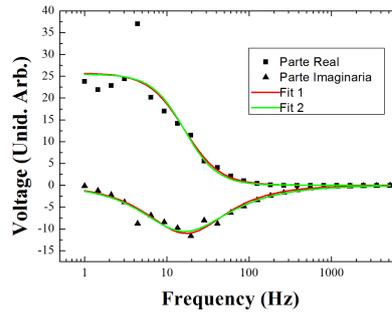
A.5. Ajustes 1 y 2 para las Medidas de IMVS en las Celdas T3, T5 y T10 con el Láser de 635 nm.



(a) Medida de IMVS de la celda T3 con una potencia de $3,6 \mu W$

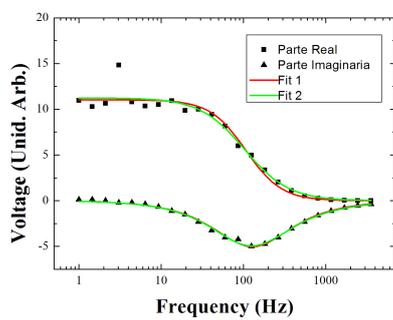


(b) Medida de IMVS de la celda T3 con una potencia de $1,6 \mu W$

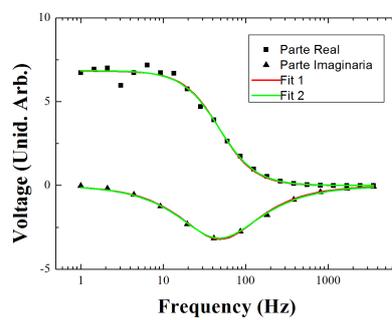


(c) Medida de IMVS de la celda T3 con una potencia de $0,5 \mu W$

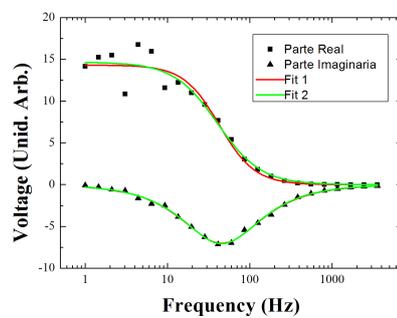
Figura A.8: Medidas de IMVS y ajustes de la celda T3 con diferentes intensidades. Láser de 635 nm.



(a) Medida de IMVS de la celda T5 con una potencia de $2,8 \mu W$

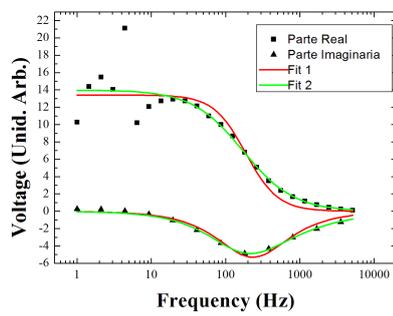


(b) Medida de IMVS de la celda T5 con una potencia de $1,4 \mu W$

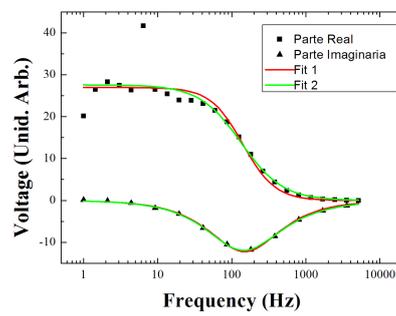


(c) Medida de IMVS de la celda T5 con una potencia de $0,5 \mu W$

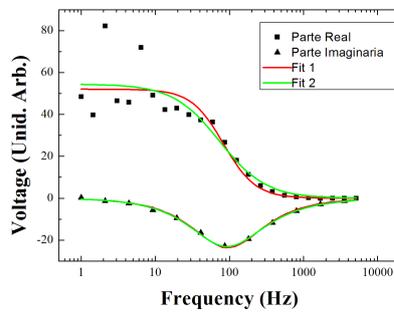
Figura A.9: Medidas de IMVS y ajustes de la celda T5 con diferentes intensidades.



(a) Medida de IMVS de la celda T10 con una potencia de $3,0 \mu W$



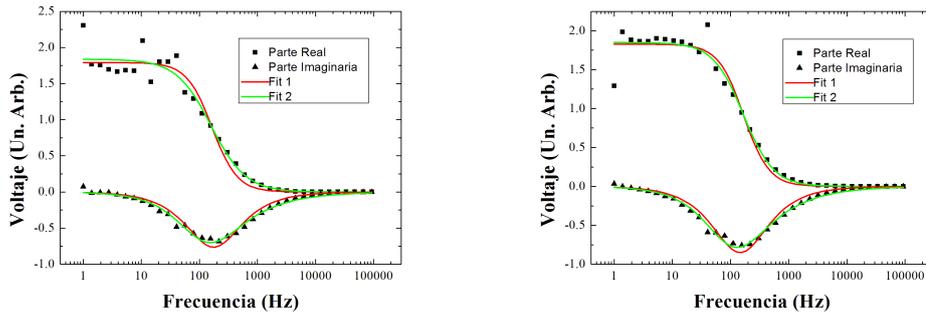
(b) Medida de IMVS de la celda T10 con una potencia de $1,3 \mu W$



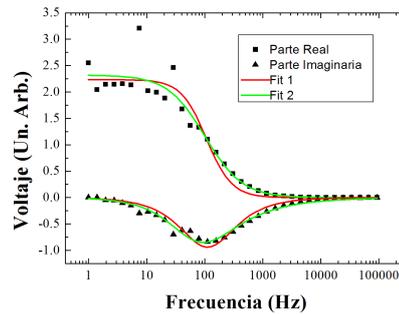
(c) Medida de IMVS de la celda T10 con una potencia de $0,5 \mu W$

Figura A.10: Medidas de IMVS y ajustes de la celda T10 con diferentes intensidades.

A.6. Ajustes 1 y 2 para las Medidas de IMVS en las Celdas T3, T5 y T10 con el Láser de 450 nm.

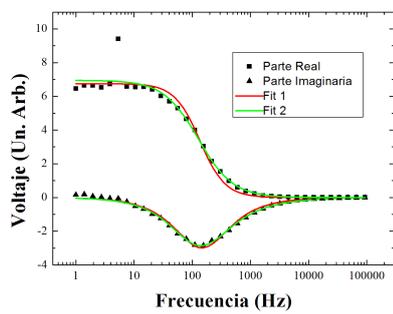


(a) Medida de IMVS de la celda T3 con potencia de $5.3 \mu W$ (b) Medida de IMVS de la celda T3 con potencia de $3.9 \mu W$

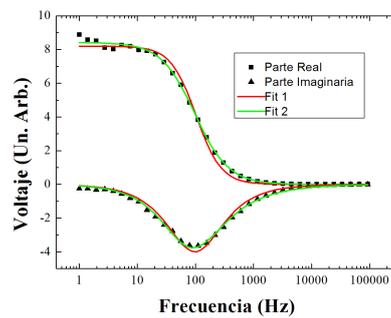


(c) Medida de IMVS de la celda T3 con potencia de $1.7 \mu W$

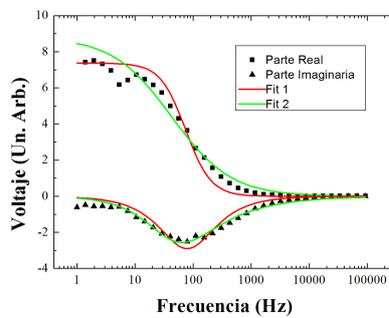
Figura A.11: Medidas de IMVS y ajustes de la celda T3 con diferentes intensidades. Láser de 450 nm.



(a) Medida de IMVS de la celda T5 con potencia de $5.3 \mu W$

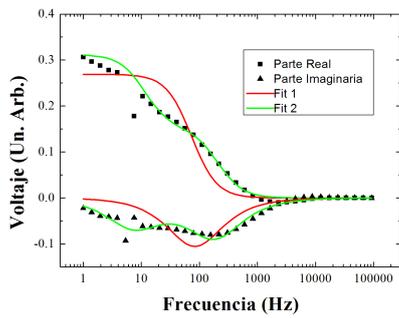


(b) Medida de IMVS de la celda T5 con potencia de $3.9 \mu W$

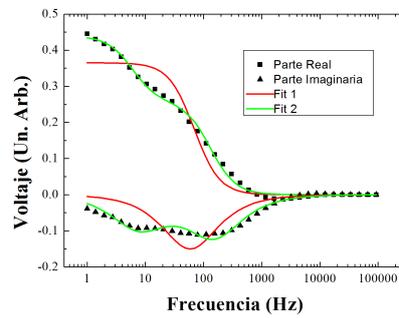


(c) Medida de IMVS de la celda T5 con potencia de $1.7 \mu W$

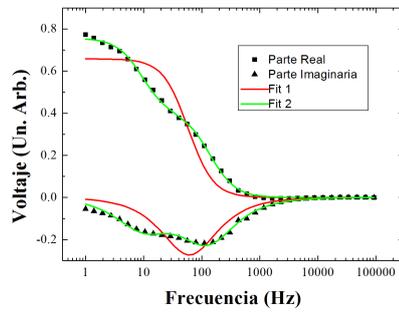
Figura A.12: Medidas de IMVS y ajustes de la celda T5 con diferentes intensidades. Láser de 450 nm .



(a) Medida de IMVS de la celda T10 con potencia de $5.3 \mu W$



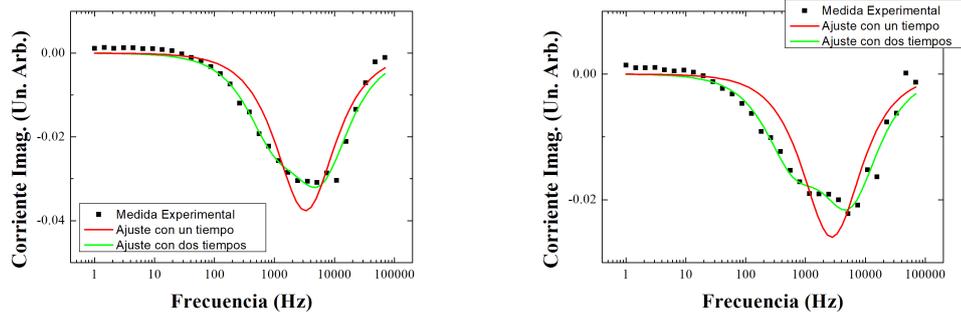
(b) Medida de IMVS de la celda T10 con potencia de $3.9 \mu W$



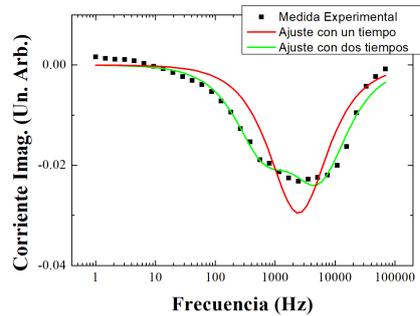
(c) Medida de IMVS de la celda T10 con potencia de $1.7 \mu W$

Figura A.13: Medidas de IMVS y ajustes de la celda T10 con diferentes intensidades. Láser de 450 nm .

A.7. Ajustes de las Medidas de IMPS en las Celdas T3, T5 y T10 con el Láser de 635 nm .

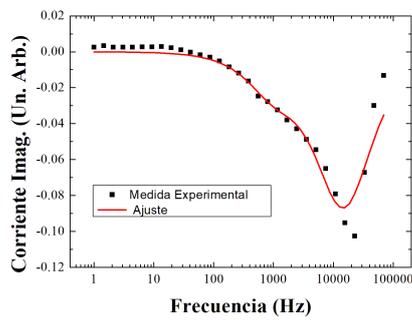


(a) Medida de IMPS de la celda T3 con potencia de $3.6 \mu W$ (b) Medida de IMPS de la celda T3 con potencia de $1.6 \mu W$

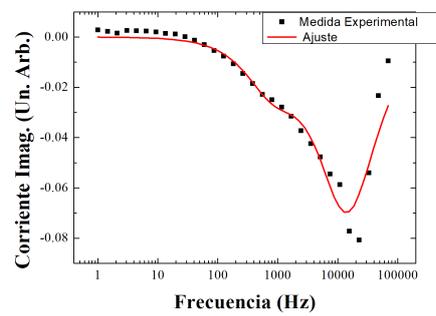


(c) Medida de IMPS de la celda T3 con potencia de $0.5 \mu W$

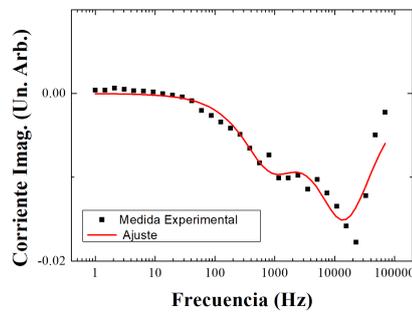
Figura A.14: Componente imaginaria de las medidas de IMPS de la celda T3 con diferentes intensidades y los ajustes realizados. Láser de 635 nm .



(a) Medida de IMPS de la celda T5 con potencia de $5.8 \mu W$

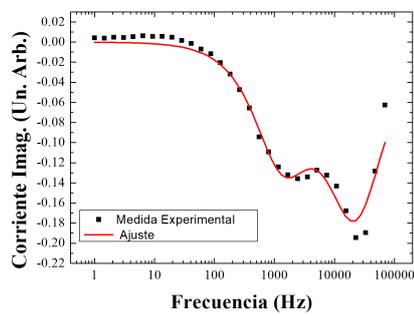


(b) Medida de IMPS de la celda T5 con potencia de $2.8 \mu W$

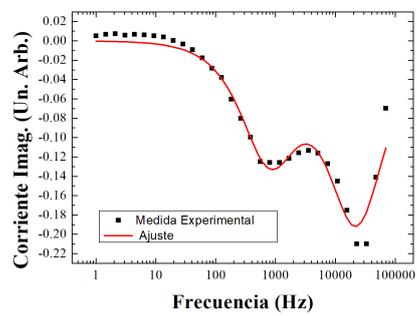


(c) Medida de IMPS de la celda T5 con potencia de $1.4 \mu W$

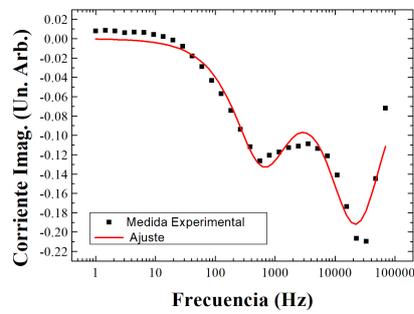
Figura A.15: Componente imaginaria de las medidas de IMPS de la celda T5 con diferentes intensidades y los ajustes realizados. Láser de 635 nm .



(a) Medida de IMPS de la celda T10 con potencia de $3.0 \mu W$



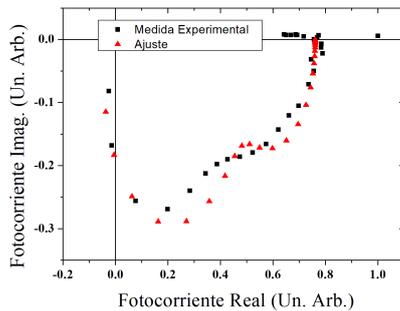
(b) Medida de IMPS de la celda T10 con potencia de $1.3 \mu W$



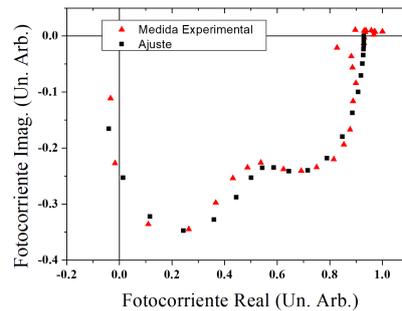
(c) Medida de IMPS de la celda T10 con potencia de $0.5 \mu W$

Figura A.16: Componente imaginaria de las medidas de IMPS de la celda T10 con diferentes intensidades y los ajustes realizados. Láser de 635 nm .

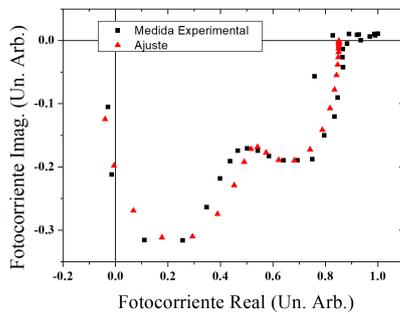
A.8. Ajustes de las Medidas de IMPS en las Celdas T3, T5 y T10 con el Láser de 635 nm para determinar la constante de tiempo capacitiva.



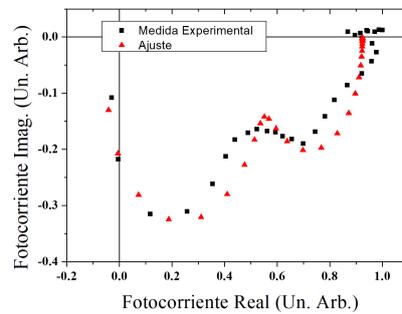
(a) Medida de IMPS de la celda T10 con potencia de $5.0 \mu W$



(b) Medida de IMPS de la celda T10 con potencia de $3.0 \mu W$

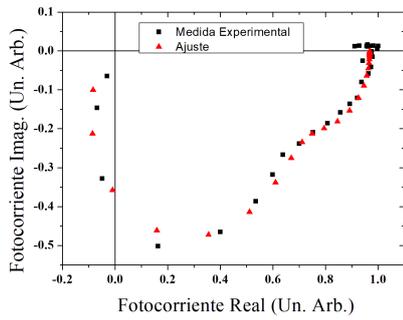


(c) Medida de IMPS de la celda T10 con potencia de $1.3 \mu W$

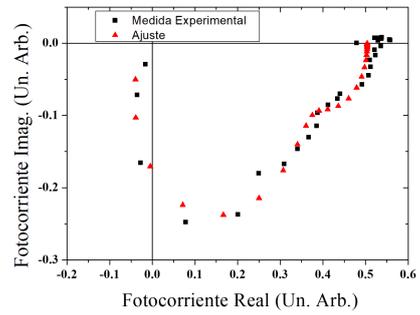


(d) Medida de IMPS de la celda T10 con potencia de $0.5 \mu W$

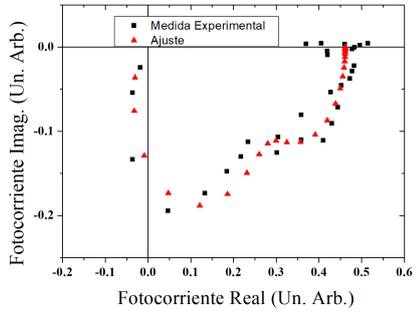
Figura A.17: Ajuste de las medidas de IMPS de la celda T10 con diferentes intensidades usando el modelo 3. Láser de 635 nm.



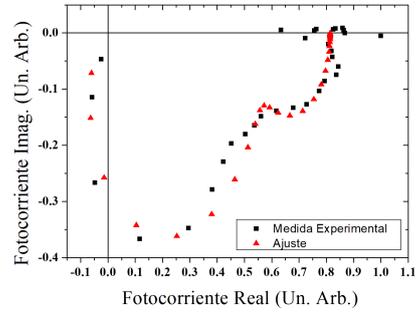
(a) Medida de IMPS de la celda T15 con potencia de $5.9 \mu W$



(b) Medida de IMPS de la celda T5 con potencia de $2.8 \mu W$

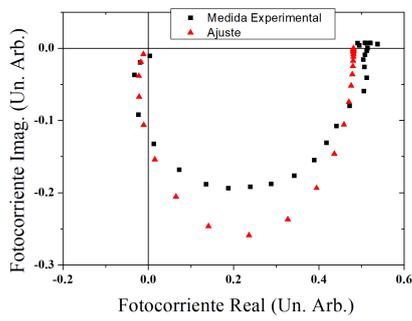


(c) Medida de IMPS de la celda T5 con potencia de $1.4 \mu W$

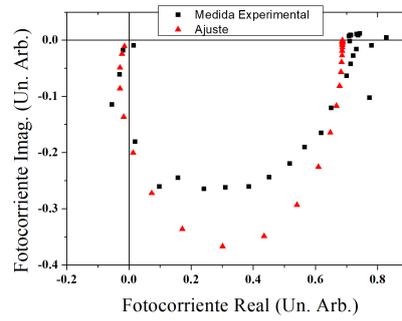


(d) Medida de IMPS de la celda T5 con potencia de $0.5 \mu W$

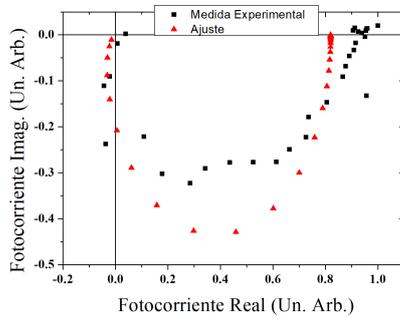
Figura A.18: Ajuste de las medidas de IMPS de la celda T5 con diferentes intensidades usando el modelo 3. Láser de 635 nm .



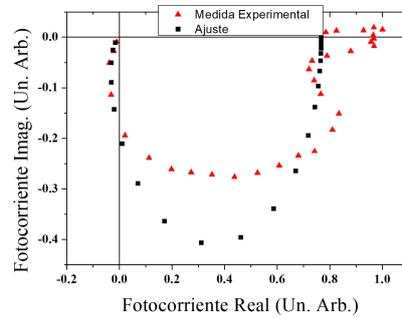
(a) Medida de IMPS de la celda T3 con potencia de $5.8 \mu W$



(b) Medida de IMPS de la celda T3 con potencia de $3.6 \mu W$



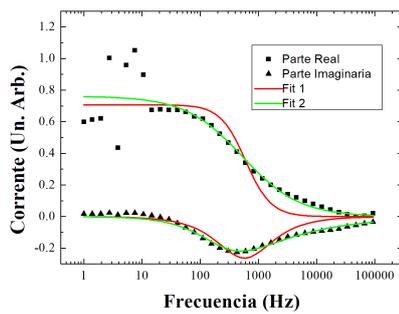
(c) Medida de IMPS de la celda T3 con potencia de $1.6 \mu W$



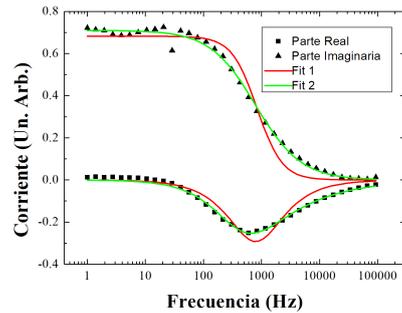
(d) Medida de IMPS de la celda T3 con potencia de $0.5 \mu W$

Figura A.19: Ajuste de las medidas de IMPS de la celda T3 con diferentes intensidades usando el modelo 3 sin incluir el término debido a los defectos. Láser de 635 nm .

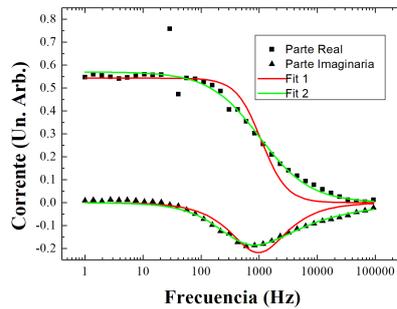
A.9. Ajustes 1 y 2 para las Medidas de IMPS en las Celdas T3, T5 y T10 con el Láser de 450 nm.



(a) Medida de IMPS de la celda T10 con potencia de $5.3 \mu W$

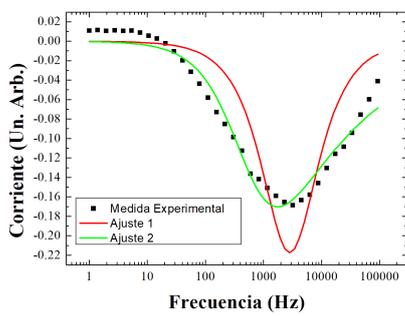


(b) Medida de IMPS de la celda T10 con potencia de $3.9 \mu W$

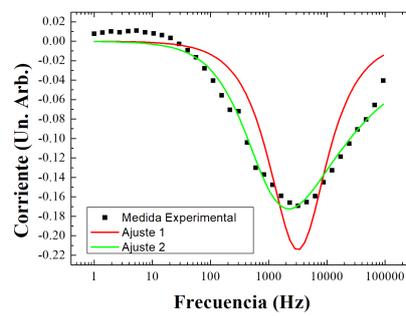


(c) Medida de IMPS de la celda T10 con potencia de $1.7 \mu W$

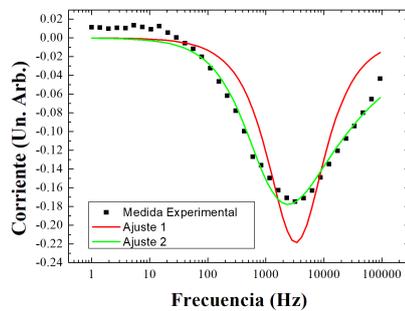
Figura A.20: Componentes de las medidas de IMPS de la celda T10 ajustadas con el modelo 1 y el 2. Láser de 450 nm.



(a) Medida de IMPS de la celda T3 con potencia de $5.3 \mu W$

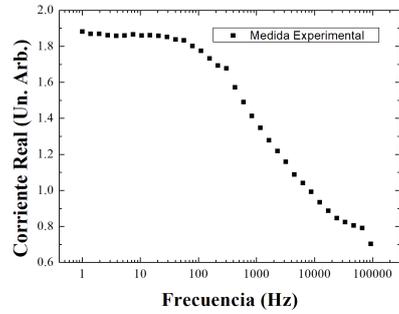
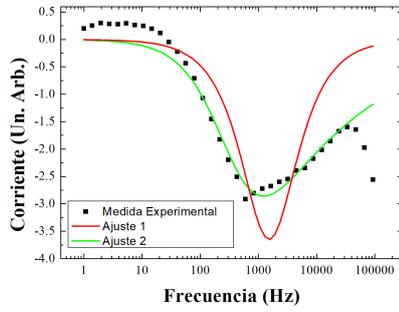


(b) Medida de IMPS de la celda T3 con potencia de $3.9 \mu W$



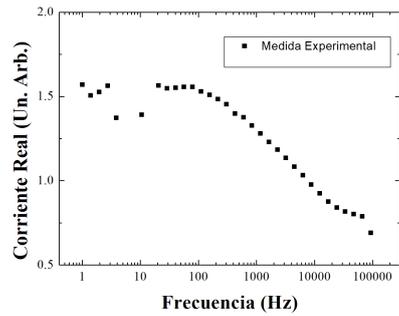
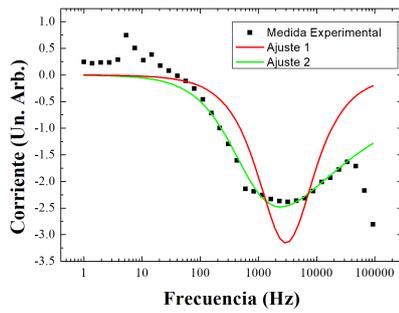
(c) Medida de IMPS de la celda T3 con potencia de $1.7 \mu W$

Figura A.21: Componentes de las medidas de IMPS de la celda T3 ajustadas con el modelo 1 y el 2. Láser de 450 nm .



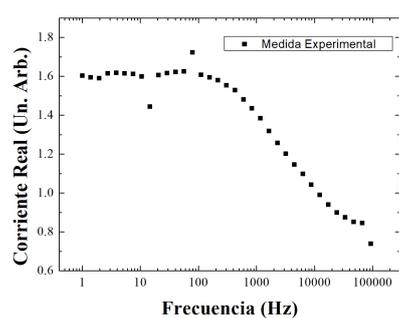
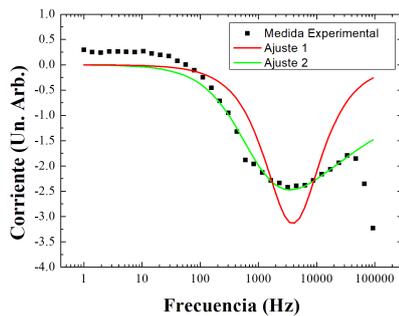
(a) Medida de IMPS (parte imaginaria) de la celda T5 con potencia de $5.3 \mu W$

(b) Medida de IMPS (parte real) de la celda T5 con potencia de $5.3 \mu W$



(c) Medida de IMPS (parte imaginaria) de la celda T5 con potencia de $3.9 \mu W$

(d) Medida de IMPS (parte real) de la celda T5 con potencia de $3.9 \mu W$



(e) Medida de IMPS (parte imaginaria) de la celda T5 con potencia de $1.7 \mu W$

(f) Medida de IMPS (parte real) de la celda T5 con potencia de $1.7 \mu W$

Figura A.22: Componentes de las medidas de IMPS de la celda T5 ajustadas con el modelo 1 y el 2. Láser de 450 nm .

ANEXOS

Anexo A

Desarrollos Matemáticos

Cada sección es independiente de las demás.

A.1. Aproximación de Masa Efectiva

La aproximación de masa efectiva hace uso de las funciones de Wannier. Estas funciones son la transformada de Fourier de las funciones de Bloch. Las funciones de Bloch son las soluciones a la ecuación de Schrödinger para los electrones teniendo en cuenta el potencial del cristal. Estas funciones tienen la forma:

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,k}(\vec{r}) \quad (\text{A.1})$$

Donde la función $u_{n,k}(\vec{r})$ tiene la periodicidad de la red directa:

$$u_{n,k}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{n,k}(\vec{r}) \quad (\text{A.2})$$

Las relaciones entre las funciones de Wannier $a_n(\vec{r}, \vec{R}_i)$ y las funciones de Bloch $\psi_{nk}(\vec{r})$ son

$$a_n(\vec{r}, \vec{R}_i) = N^{-1/2} \sum_k e^{-j\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \psi_{nk}(\vec{r}) \quad (\text{A.3a})$$

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = N^{-1/2} \sum_{R_i} e^{j\vec{k}\cdot\vec{R}_i} a_n(\vec{r}, \vec{R}_i) \quad (\text{A.3b})$$

Donde \vec{R}_i es un vector de la red, n es el índice de la banda, \vec{k} es el vector de onda y N es la cantidad de celdas unitarias en el cristal. Mientras las funciones de Bloch están indexadas por los vectores de onda en el espacio

reciproco, las funciones de Wannier están indexadas por los vectores de red en el espacio real. Las funciones de Bloch son mas convenientes para representar estados extendidos por el cristal, mientras que las funciones de Wannier son mas apropiadas para estados localizados.

Algunas propiedades de las funciones de Wannier son:

- $a_n(\vec{r}, \vec{R}_i)$ son funciones solo de $\vec{r} - \vec{R}_i$. Esto se ve fácil notando que $a_n(\vec{r}, \vec{R}_i) = a_n(\vec{r} + \vec{s}, \vec{R}_i + \vec{s})$ para cualquier vector \vec{s} . De ahora en más se usará $a_n(\vec{r} - \vec{R}_i)$.
- $a_n(\vec{r} - \vec{R}_i)$ con \vec{R}_i variando por todos los vectores de red del cristal forman un conjunto completo y ortonormal como las funciones de Bloch.
- Las funciones de Wannier son autofunciones de el operador vector de red $\hat{\mathbf{R}}_{op}$ definido como: $\hat{\mathbf{R}}_{op} a_n(\vec{r} - \vec{R}_i) = \vec{R}_i a_n(\vec{r} - \vec{R}_i)$.

El operador $\hat{\mathbf{R}}_{op}$ que actúa sobre funciones $\Psi(\vec{r}) = \sum_{n,k} A_n(\vec{k}) \psi_{n,k}(\vec{r})$ puede representarse aproximadamente como

$$\hat{\mathbf{R}}_{op} \Psi(\vec{r}) \approx \sum_{n,k} \left(j \frac{\partial A_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right) \psi_{n,k}(\vec{r}) \quad (\text{A.4})$$

Para ver esto se empieza expandiendo $\Psi(\vec{r})$ en funciones de Bloch y luego en funciones de Wannier:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &= \sum_{n,k} A_n(\vec{k}) \psi_{n,k}(\vec{r}) \\ &= \sum_{n,k} A_n(\vec{k}) \sum_{R_i} (N^{-1/2}) e^{j\vec{k} \cdot \vec{R}_i} a_n(\vec{r} - \vec{R}_i) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Aplicamos el operador

$$\hat{\mathbf{R}}_{op} = \sum_{n,k} A_n(\vec{k}) \sum_{R_i} (N^{-1/2}) e^{j\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \vec{R}_i a_n(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (\text{A.6})$$

Reescribimos

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &= \sum_{n,k} A_n(\vec{k}) \sum_{R_i} (N^{-1/2}) \left(-j \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \right) e^{j\vec{k} \cdot \vec{R}_i} a_n(\vec{r} - \vec{R}_i) \\ &= \sum_{n,k} \left(-j \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \right) \left[A_n(\vec{k}) \psi_{n,k}(\vec{r}) \right] - \sum_{n,k} \left[\left(-j \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \right) A_n(\vec{k}) \right] \psi_{n,k}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

La suma en \vec{k} puede aproximarse por la integral en \vec{k} en el límite que el cristal sea infinito. haciendo la integral en el primer término se obtiene

$$A_n(\vec{k}_2)\psi_{n,k_2}(\vec{r}) - A_n(\vec{k}_1)\psi_{n,k_1}(\vec{r})$$

donde \vec{k}_2 y \vec{k}_1 son vectores de dos puntos equivalentes en superficies opuestas de la PZB. Por la simetría de las funciones de Bloch, este término desaparece. El signo \approx en (A.4) es un recordatorio de la aproximación hecha sobre los vectores \vec{k} que en verdad son discretos. Análogamente a esto puede verse que el operador para \vec{k} será $(-j\frac{\partial}{\partial\vec{R}})$

Con el objetivo de simplificar la ecuación de Schödinger (2.3), primero se expande $\Psi(\vec{r})$ como combinación lineal de las funciones de Wannier.

$$\Psi(\vec{r}) = N^{-1/2} \sum_{n,i} C_n(\vec{R}_i) a_n(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (\text{A.8})$$

Los coeficientes $C_n(\vec{R}_i)$ se verá que son funciones de onda envolventes y n sigue siendo el sub índice de la banda.

Se representará los autovalores del hamiltoniano sin perturbar H_0 como $W_n(\vec{k})$:

$$\langle n, \vec{R}_i | H_0 | n', \vec{R}_j \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ij} W_n(-j\frac{\partial}{\partial\vec{R}}) \quad (\text{A.9})$$

El ket $|n, \vec{R}_i\rangle$ denota el estado asociado a las función de onda $a_n(\vec{r} - \vec{R}_i)$. Para calcular el operador $U(\vec{r})$ se asume que este varia lentamente con \vec{r} lo cual es equivalente a la hipótesis $a^* \gg a_0$ (el radio de Bohr para la impureza debe ser mucho mayor a la constante de red) o

$$a_0 |\nabla U(\vec{r})| \ll U(\vec{r}) \quad (\text{A.10})$$

Expandiendo U

$$U(\vec{r}) = U(\vec{R}) + (\vec{r} - \vec{R}) \cdot \nabla_{\vec{R}} U(\vec{R}) \quad (\text{A.11})$$

Calculamos el autovalor para el desarrollo

$$\begin{aligned} \langle n, \vec{R}_i | U(\vec{r}) | n', \vec{R}_j \rangle &= U(\vec{R}) \delta_{nn'} \delta_{ij} \\ &+ \nabla_{\vec{R}} U(\vec{r}) \int a_n^*(\vec{r} - \vec{R}_i) (\vec{r} - \vec{R}) a_{n'}(\vec{r} - \vec{R}_j) dr \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

El segundo término puede despreciarse frente al primero por la hipótesis

(A.10).

Con este resultado entonces

$$\langle n, \vec{R}_i | H_0 + U(\vec{r}) | n', \vec{R}_j \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ij} \left[W_n \left(-j \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \right) + U(\vec{R}) \right] \quad (\text{A.13})$$

Debe notarse que los vectores de red del lado izquierdo son discretos pero los del lado derecho son tratados como continuos. Modelando el mínimo de la banda de conducción como parabólica

$$W_n(\vec{k}) = E_c(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (\text{A.14})$$

Y ahora sustituyendo en la ec. de Schödinger (??)

$$\left[- \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right) \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U(\vec{R}) \right] C_n(\vec{R}) = [E - E_c(0)] C_n(\vec{R}) \quad (\text{A.15})$$

Esta ecuación es equivalente a la ecuación de Schödinger para una partícula con masa efectiva m^* en un potencial $U(\vec{r})$. Debe recordarse que esta ecuación permite calcular las funciones de onda envolventes $C_n(\vec{R})$, la cual debe multiplicarse por $a_n(\vec{r} - \vec{R})$ para llegar a la función de onda del electrón $\Psi(\vec{r})$. La función de onda de este estado será

$$\Psi(\vec{r}) = N^{-1/2} \sum_i C(\vec{R}_i) a(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (\text{A.16})$$

que puede escribirse usando funciones de Bloch de la forma $\psi_k(\vec{r}) = e^{j\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r})$

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i C(\vec{R}_i) N^{-1/2} \sum_k e^{-j\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{r})} u_k(\vec{r}) \quad (\text{A.17})$$

Recordando que a^* es grande comparado con la constante de red, puede restringirse la suma en \vec{k} a una pequeña región cerca de mínimo de la banda de conducción. Así se puede asumir que $u_k(\vec{r})$ es independiente de \vec{k} e igual a

su valor en $\vec{k} = 0$ obteniéndose,

$$\begin{aligned}
\Psi(\vec{r}) &\approx u_0(\vec{r}) \sum_i C(\vec{R}_i) N^{-1/2} \sum_k e^{-j\vec{k}\cdot(\vec{R}_i-\vec{r})} \\
&= u_0(\vec{r}) \sum_i C(\vec{R}_i) \delta(\vec{R}_i - \vec{r}) \\
&= u_0(\vec{r}) C(\vec{r})
\end{aligned} \tag{A.18}$$

Aunque una aproximación, este resultado permite calcular bien los niveles de energía y trazar una analogía con los electrones en la banda de conducción cuya función de onda está construida por una función con la periodicidad de la red, multiplicada por una onda plana. Mientras para los donores es la misma función con la periodicidad de la red pero multiplicada por una función localizada entorno al defecto: la función envolvente.

A.2. Absorción entre Bandas

La interacción radiación materia puede estudiarse mediante teoría de perturbaciones.[21–23] El Hamiltoniano sin perturbar es el de un electrón libre sometido al potencial del cristal cuyas soluciones ya son conocidas y se añade un término debido al campo electromagnético. Dicho campo puede modelarse con un potencial vector \vec{A} para el cual puede elegirse el gauge de Coulomb tal que:

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0 \tag{A.19a}$$

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \tag{A.19b}$$

$$\vec{B} = \nabla \wedge \vec{A} \tag{A.19c}$$

Para este potencial, el Hamiltoniano de todo el sistema es de la forma

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A})^2 + V(\vec{r}) \tag{A.20}$$

Siendo $V(\vec{r})$ el potencial del cristal. Al desarrollar el cuadrado Se obtienen cuatro términos:

$$\frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A})^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{2mc} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e}{2mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} \tag{A.21}$$

Con el objetivo de calcular propiedades ópticas lineales puede despreciarse el cuarto término. Además, si bien en general los operadores \vec{p} y \vec{A} no conmutan, gracias al gauge elegido si lo harán en este caso. Como resultado de esto se obtiene el Hamiltoniano debido a la interacción con el campo electromagnético de la forma

$$H_{eR} = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (\text{A.22})$$

El potencial vector será de la forma

$$\vec{A} = A \vec{a}_0 \cos(\omega t - \vec{K} \cdot \vec{r}) \quad (\text{A.23})$$

Siendo \vec{K} el vector de onda de la luz, ortogonal a \vec{a}_0 . El Hamiltoniano asociado a este potencial puede escribirse como

$$H_{eR} = C^- e^{i\omega t} + C^+ e^{-i\omega t} \quad (\text{A.24})$$

Con los coeficientes

$$C^- = \frac{eA}{2mc} (\vec{a}_0 \cdot \vec{p}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (\text{A.25a})$$

$$C^+ = \frac{eA}{2mc} (\vec{a}_0 \cdot \vec{p}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (\text{A.25b})$$

Aplicando teoría de perturbaciones dependientes del tiempo es posible llegar a la probabilidad de transición desde un estado $|v\rangle$ a otro de mayor energía $|c\rangle$. [21] Para eso debe calcularse el elemento de matriz:

$$|\langle c | H_{eR} | v \rangle|^2 = \left(\frac{e}{mc} \right)^2 \left| \langle c | \vec{A} \cdot \vec{p} | v \rangle \right|^2 \quad (\text{A.26})$$

Este elemento de matriz tiene dos términos de acuerdo con (A.24), e involucra integrales en el espacio y el tiempo. La parte temporal, teniendo en cuenta que las funciones de Bloch tienen una componente sinusoidal en el tiempo, lleva las integrales

$$\langle c | e^{-i\omega t} | v \rangle \propto \int e^{iE_c t/\hbar} e^{-i\omega t} e^{-iE_v t/\hbar} dt \propto \delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega) \quad (\text{A.27})$$

y

$$\langle c | e^{i\omega t} | v \rangle \propto \int e^{iE_c t/\hbar} e^{i\omega t} e^{-iE_v t/\hbar} dt \propto \delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) + \hbar\omega) \quad (\text{A.28})$$

siendo $E_c(\vec{k}_c)$ la energía del mínimo de la banda de conducción y $E_v(\vec{k}_v)$ la del máximo de la banda de valencia. El primer término está asociado al proceso de absorción mientras que el segundo al proceso de emisión estimulada. A partir de ahora solo se continuará trabajando con el término de absorción. Entonces la parte espacial será

$$|\langle f|C^+|i\rangle|^2 = \left(\frac{e}{mc}\right)^2 A^2 \left| \int u_{c,k_c}^* e^{i(\vec{K}-\vec{k}_c)\cdot\vec{r}} (\vec{a}_0 \cdot \vec{p}) u_{v,k_v} e^{i\vec{k}_v\cdot\vec{r}} d^3r \right|^2 \quad (\text{A.29})$$

El operador momento actuando sobre la exponencial $e^{i\vec{k}_v\cdot\vec{r}}$ da un término igual a cero por la ortogonalidad de las funciones de Bloch. Entonces la integral queda

$$\int u_{c,k_c}^* e^{i(\vec{K}-\vec{k}_c+\vec{k}_v)\cdot\vec{r}} (\vec{a}_0 \cdot \vec{p}) u_{v,k_v} d^3r \quad (\text{A.30})$$

Teniendo en cuenta la simetría del cristal es posible re escribir $\vec{r} = \vec{R}_j + \vec{r}'$ siendo \vec{r}' las coordenadas dentro de la celda primitiva y \vec{R}_j un vector de red. El término anterior quedaría:

$$\left(\sum_j e^{i(\vec{K}-\vec{k}_c+\vec{k}_v)\cdot\vec{R}_j} \right) \int_{cell} u_{c,k_c}^* e^{i(\vec{K}-\vec{k}_c+\vec{k}_v)\cdot\vec{r}'} (\vec{a}_0 \cdot \vec{p}) u_{v,k_v} d^3r' \quad (\text{A.31})$$

La sumatoria en los vectores de red da lugar a una delta de Dirac que garantiza la conservación del vector de onda. Por lo que la integral queda

$$\int_{cell} u_{c,k_v+q}^* (\vec{a}_0 \cdot \vec{p}) u_{v,k_v} d^3r' \quad (\text{A.32})$$

Esta expresión puede simplificarse más aún si se asume que \vec{K} es mucho menor que el ancho de la zona de Brillouin, situación válida pues la luz visible tiene una longitud de onda del entorno de los 500 nm. Expandiendo u_{c,k_v+K}^* en una serie de Taylor en K se obtiene:

$$u_{c,k_v+K}^* = u_{c,k_v}^* + \vec{K} \cdot \nabla_k u_{c,k_v}^* + \dots \quad (\text{A.33})$$

Con esta expansión, al sustituir en la integral, el primer término será de la forma

$$\int_{cell} u_{c,k}^* (\vec{a}_0 \cdot \vec{p}) u_{v,k} d^3r' \quad (\text{A.34})$$

Este es el término conocido como la interacción de dipolo eléctrico. En este caso se tiene que $\vec{k}_c = \vec{k}_v$ por lo que se dice que esta transición es directa. Estos elementos de matriz los representemos como $|P_{cv}|^2$ pues la dependencia con \vec{k} es suave. La parte espacial de la ecuación (A.26) se reduce en este caso a

$$|\langle c|H_{eR}|v\rangle|^2 = (e/mc)^2 |A|^2 |P_{cv}|^2 \quad (\text{A.35})$$

Se debe recordar que este es el término de la interacción que da lugar a las absorciones solamente. El término de las emisiones estimuladas fue dejado de lado en este análisis. Añadiendo la parte temporal calculada en (A.27) y sumando en todos los vectores de onda se obtiene la probabilidad de transición de dipolo eléctrico por absorción de un fotón por unidad de tiempo, la **Regla de Oro de Fermi**, que en este caso tiene la forma:

$$R = (2\pi/\hbar) \sum_{k_c, k_v} |\langle c|H_{eR}|v\rangle|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \quad (\text{A.36})$$

lo cual sustituyendo da

$$R = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \left(\frac{e}{m\omega}\right)^2 \left|\frac{E(\omega)}{2}\right|^2 \sum_k |P_{cv}|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \quad (\text{A.37})$$

Si se restringe la suma a los \vec{k} correspondientes a una unidad de volumen, se obtiene la tasa de absorción por unidad de volumen. Las pérdidas de energía del campo pueden calcularse simplemente como la probabilidad de absorción por la energía del fotón absorbido.

$$\text{Perdida} = R\hbar\omega \quad (\text{A.38})$$

La pérdida de energía también puede ponerse en función del coeficiente de absorción α notando que la pérdida de energía por unidad de volumen es $-dI/dx$, siendo I la intensidad del haz.

$$-\frac{dI}{dx} = \alpha I \quad (\text{A.39})$$

La intensidad está relacionada con el campo eléctrico de la forma

$$I = \frac{\varepsilon_0 n^2 c}{2} |E(\omega)|^2 \quad (\text{A.40})$$

Sustituyendo puede determinarse el coeficiente de absorción.

$$\alpha = \frac{\pi}{c\varepsilon_0 n^2 \omega} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \sum_k |P_{cv}|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \quad (\text{A.41})$$

A.2.1. Densidad Conjunta de Estados

La densidad de estados describe la distribución de estados en las bandas. La densidad Conjunta de estados explica el hecho de que los estados electrónicos iniciales y finales se encuentran dentro de bandas continuas con un región prohibida, sin estados, separando en dos regiones permitidas. La densidad de estados por unidad de energía puede escribirse según la densidad de estados en el espacio de momentos.

$$g(E)dE = 2g(\vec{k})d\vec{k} \quad (\text{A.42})$$

El factor 2 es por la degeneración de spin. Re ordenando

$$g(E) = \frac{2g(\vec{k})}{|\nabla_k E|} \quad (\text{A.43})$$

$g(\vec{k})$ es calculado contando la cantidad de estados \vec{k} que hay en una superficie de energía constante y dividiendo por el número de estados por unidad de volumen $1/(2\pi)^3$. [19, 22] Por eso puede calcularse como una integral llegando a la densidad de estados (por unidad de volumen):

$$g(E) = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{dS_k}{|\nabla_k E|} \quad (\text{A.44})$$

Evaluando la densidad de estados en $E_{cv} = E_c - E_v$ se obtiene la densidad conjunta de estados. Utilizando la densidad conjunta de estados, puede hacerse el siguiente cambio en (A.41).

$$\sum_k \rightarrow \int D(E_{cv})dE_{cv} \quad (\text{A.45})$$

Fue demostrado por Van Hove y puede verse en [22] que cuando $|\nabla_k E|$ alcanza un mínimo, la densidad de estados posee una singularidad y fácilmente puede demostrarse que para un cristal tridimensional es de la forma [19, 21, 22]

$$D(E_{cv}) \propto \begin{cases} (E_{cv} - E_0)^{1/2}, & E_{cv} > E_0 \\ 0, & E_{cv} < E_0 \end{cases} \quad (\text{A.46})$$

A.2.2. Bordes de Absorción Directos

Para calcular el coeficiente de absorción en el caso de transiciones directas, llamemos m_c y m_v a las masas efectivas en cada banda (las que se asumen esféricas por simplicidad) y E_g a la energía del gap directo. La energía E_{cv} cerca de la energía del gap puede expandirse como

$$E_{cv} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (\text{A.47})$$

Donde μ es la masa reducida definida como $\mu^{-1} = m_c^{-1} + m_v^{-1}$. Usando la densidad conjunta de estados

$$D(E_{cv}) \propto \begin{cases} (E_{cv} - E_g)^{1/2}, & E_{cv} > E_g \\ 0, & E_{cv} < E_g \end{cases} \quad (\text{A.48})$$

Sustituyendo en el coeficiente de absorción (A.41) se obtiene

$$\alpha(\omega) \propto \begin{cases} (\hbar\omega)^{-1}(\hbar\omega - E_g)^{1/2}, & \hbar\omega > E_g \\ 0, & \hbar\omega < E_g \end{cases} \quad (\text{A.49})$$

De acuerdo con esta ecuación, el coeficiente de absorción multiplicado por la energía de los fotones y elevando todo al cuadrado debería mostrar una recta cuando se lo grafica contra la energía de los fotones. Esta es la técnica originalmente empleada por Tauc para determinar el valor del gap como el punto de corte de esta recta con el eje de la abscisa (que corresponde a cero absorción).

A.2.3. Bordes de Absorción Indirectos

Si la energía de bandgap más baja es indirecta, un fotón puede excitar un electrón de la banda de valencia a la de conducción con la mediación de un fonón. La diferencia en los vectores de onda es saldada por el fonón. Si E_q y \vec{Q} son la energía y el vector de onda del fonón entonces la conservación de la energía y el momento será de la forma

$$\hbar\omega = E_{cv} \pm E_q \quad (\text{A.50a})$$

$$\vec{k}_c - \vec{k}_v = \mp \vec{Q} \quad (\text{A.50b})$$

Aquí el + y el - corresponden a la emisión y absorción de un fonón respectivamente. Este proceso se separa en dos partes, la interacción electrón-fotón con el operador H_{eR} y la interacción electrón-fonón con el operador H_{ef} . En este proceso se pasa por un estado virtual $|i\rangle$ entre cada interacción. Asumiendo que ambas etapas son lo suficientemente débiles como para usar teoría de perturbaciones de segundo orden, es posible calcular la probabilidad de transición. Se recurre entonces a la regla de oro de Fermi (A.36) con perturbaciones de segundo orden.

$$R_{ind} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k_c, k_v} \left| \sum_i \frac{\langle c|H_{eR}|i\rangle \langle i|H_{ef}|v\rangle}{E_{iv} - \hbar\omega} \right|^2 \delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega \pm E_q) \quad (\text{A.51})$$

En muchos semiconductores, los elementos de matriz suelen ser casi constantes cerca de la zona del gap indirecto. Así que la dependencia de R_{ind} con la energía de los fotones puede obtenerse convirtiendo las sumas en \vec{k}_c y \vec{k}_v en integrales usando las densidades de estados.

$$R_{ind} \propto \int \int D_v(E_v) D_c(E_c) \delta(E_c - E_v - \hbar\omega \pm E_q) dE_c dE_v \quad (\text{A.52})$$

Asumiendo que las bandas son parabólicas y tridimensionales, las densidades de estados serán

$$D_v \propto \begin{cases} (-E_v)^{1/2}, E_v < 0 \\ 0, E_v > 0 \end{cases} \quad (\text{A.53})$$

y

$$D_c \propto \begin{cases} (E_c - E_{ig})^{1/2}, E_c > E_{ig} \\ 0, E_c < E_{ig} \end{cases} \quad (\text{A.54})$$

El valor cero está definido en el máximo de la banda de valencia y E_{ig} es el valor del gap indirecto. Sustituyendo e integrando en E_v

$$R_{ind} \propto \int_{E_{ig}}^{\hbar\omega \mp E_q - E_{ig}} (E_c - E_{ig})^{1/2} (\hbar\omega \mp E_q - E_c)^{1/2} dE_c \quad (\text{A.55})$$

Utilizando el cambio de variable

$$x = \frac{E_c - E_{ig}}{\hbar\omega \pm E_q - E_{ig}} \quad (\text{A.56})$$

La probabilidad queda

$$R_{ind} \propto (\hbar\omega \mp E_q - E_{ig})^2 \int_0^1 x^{1/2} (1-x)^{1/2} dx \quad (\text{A.57})$$

De esta forma entonces el coeficiente de absorción queda

$$\alpha(\omega) \propto \begin{cases} (\hbar\omega)^{-1} (\hbar\omega \mp E_q - E_{ig})^2, \hbar\omega > E_{ig} \pm E_q \\ 0, \hbar\omega < E_{ig} \pm E_q \end{cases} \quad (\text{A.58})$$

Entonces es posible distinguir un borde de absorción directo de uno indirecto por la dependencia del coeficiente de absorción con la energía de los fotones incidentes. Además, un gap indirecto da lugar a dos bordes de absorción, $E_{ig} - E_q$ y $E_{ig} + E_q$ para cada fonón que pueda mediar en la interacción. La matriz de interacción electrón-fonón $|\langle i|H_{ef}|v\rangle|^2$ depende N_q el número de ocupación de fonones por lo que el borde de absorción indirecto desaparece a bajas temperaturas.