

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Caracterización y modelado de celdas solares de capa
delgada basadas en semiconductores orgánicos**

por Ing. Alejandro Koffman Frischknecht

Director

**Dr. Kurt Taretto
Co-directora**

Dra. M. Dolores Pérez

Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Física

República Argentina

2018

Resumen

Los semiconductores orgánicos (SOs) permiten la fabricación de celdas solares de bajo costo con grandes ventajas asociadas a su facilidad de síntesis. La necesidad del surgimiento de nuevas industrias de módulos fotovoltaicos para poder complementar la producción en base a silicio, da lugar a la utilización de materiales novedosos como los SOs. Para lograr celdas basadas en SOs que compitan con las tradicionales se debe lograr optimizar la fabricación de las mismas, que solo será posible a partir de la caracterización y del modelado. En este trabajo se abordó la fabricación y caracterización de dos tipos de celdas basadas en SOs implementando técnicas de fabricación novedosas: las celdas híbridas orgánicas-inorgánicas de heterojuntura distribuida (BHJh) y las celdas basadas en perovskita metal-orgánica (PrC). Para aplicar el modelado se decidió trabajar con un sistema muy conocido, la celda de heterojuntura plana (PHJ), que involucra los mecanismos físicos de los SOs.

En los SOs la absorción de luz produce la generación de portadores de carga, electrones y huecos, vinculados electrostáticamente en un estado excitado denominado excitón. Para poder convertir estos portadores en corriente eléctrica es necesario disociar el excitón, lo que se puede lograr a través de una juntura entre dos SOs, generando un salto energético entre los niveles de energía a ambos lados de la juntura. Las celdas más sencillas con este principio de funcionamiento son las de heterojuntura plana (PHJ), que consisten en dos SOs preparados en capas una encima de la otra. A partir de datos de curvas tensión-corriente de celdas PHJ preparadas en un trabajo previo, se aplicó un modelo analítico con la menor cantidad de parámetros posibles, que incorpora la dependencia de la disociación de excitones con el campo eléctrico. El resultado de los ajustes de curvas tensión-corriente variando la intensidad de la luz incidente mostró una baja dependencia de la fotocorriente con el campo eléctrico, lo que a su vez indica una alta probabilidad de disociación de excitones en el grupo de celdas estudiadas. Al mismo tiempo las curvas presentaron un aumento de la pendiente para tensiones menores a 0 V, al aumentar la intensidad de la luz incidente. Los ajustes con el modelo demostraron que esta variación se puede explicar solo con un cambio en la resistencia paralelo, a partir de la presencia de *shunts* producidos por materiales fotoconductorivos.

Otra alternativa para separar los excitones es generando una heterojuntura distribuida, a partir de infiltrar un material inorgánico nanoestructurado de canales de diámetro menor a 50 nm, con un SO. En los SOs los excitones solo pueden recorrer una distancia limitada, del orden de 20 nm, antes de decaer al estado fundamental. Utilizando una geometría de juntura distribuida, estas celdas permiten generar y recolectar portadores fotogenerados en un espesor efectivo de la capa orgánica:inorgánica

de más de 100 nm, permitiendo aumentar la absorción de luz y la fotocorriente. En este trabajo se prepararon celdas híbridas basadas en dióxido de titanio (TiO_2) nanoporoso por sol-gel y el polímero (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) regio regular (P3HT). Se logró comprobar la infiltración del polímero dentro de los poros y la generación de una capa de polímero externa a la nanoestructura, la cual permite el transporte de los huecos hacia el contacto eléctrico. También se observó la dependencia de la respuesta de las celdas con los parámetros de síntesis de TiO_2 , hallando una celda funcional de eficiencia máxima de 0.12 % al utilizar un conjunto de una capa densa y otra porosa de TiO_2 . Durante los ensayos se halló que estas celdas presentan una respuesta selectiva de la fotocorriente a la composición espectral de la luz. Al irradiar previamente con luz ultravioleta (UV), aumenta el valor de corriente que genera la celda al iluminar con otras longitudes de onda, mientras que al irradiar con luz visible los valores de corriente disminuyen. Ambos efectos logran una saturación en la fotocorriente después de algún tiempo de irradiación con una única longitud de onda, siendo más rápido el efecto frente a luz UV. Estos efectos presentaron mecanismos de reversibilidad al eliminar la exposición, y mostraron una cancelación entre ellos al exponer la celda a luz blanca de espectro AM 1.5. Se propone que ambos efectos están relacionados con la presencia de defectos electrónicos en capa de TiO_2 , producto de vacancias de oxígeno.

Otra forma de incorporar SOs en celdas solares es como capas de transporte de portadores en celdas donde una perovskita metal-orgánica es la encargada de la fotogeneración. A diferencia de los semiconductores puramente orgánicos, en las perovskitas metal-orgánicas los excitones poseen una muy baja energía de ligadura, y la energía térmica presente en el material a temperatura ambiente alcanza para que los portadores puedan circular libres en el material, lo que favorece significativamente la acción fotovoltaica. En este trabajo se prepararon capas de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a partir de la reacción entre PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI). El PbI_2 fue depositado por evaporación de bajo vacío en una cámara de evaporación de diseño propio, técnica que posee un potencial elevado para la aplicación industrial en la fabricación de semiconductores de bajo punto de sublimación o evaporación (menor a 500 °C). El $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ fue incorporado tanto por evaporación de bajo vacío como a partir de una solución de MAI. Se comprobó la formación de perovskita en todas las muestras, a partir de su energía de *gap* y de difractogramas. Las capas de perovskita mostraron comportamiento fotoconductor con una longitud de difusión del orden de 50 nm. Se utilizaron capas reaccionadas con solución para obtener celdas solares, que ofrecieron una eficiencia máxima de 0.25 %. Estos resultados preliminares indican la factibilidad de preparar celdas de perovskita a partir de la evaporación de bajo vacío.

Abstract

Organic semiconductors (OSs) allow fabrication of low cost solar cells with significant advantages due to their synthesis simplicity. The need of new photovoltaic industries to complement silicon base production results in the utilization of novel materials like OSs. To obtain OSs based solar cells that can compete with traditional materials it is necessary to optimize the preparation methods, which is only possible through characterization and modeling. This work addressed the preparation and characterization of two type of OSs based solar cells using novel preparation techniques: bulk heterojunction hybrid organic-inorganic solar cells (BHJh) and metal-organic perovskite based solar cells (PrC). To model the devices under study it was chosen a well-known system, namely the planar heterojunction solar cells (PHJ) involving the OSs physical mechanisms.

Absorption of light in OSs generates charge carriers, namely electrons and holes, which are electrostatically linked in an excited state named exciton. To convert charge carriers in electric current it is critical to dissociate the exciton, what can be achieved through a heterojunction between two OSs. This originates an energy discontinuity between the energy levels in both sides of the junction. The simplest cells with this working principle are planar heterojunction cells (PHJ), which are made with two OSs adjacent layers. A model with the lowest number of needed parameters was applied to current-voltage data from PHJ cells prepared in a previous work. Current-voltage curves fit with different light intensities showed a low photocurrent vs. electric field dependence, related with a high excitons dissociation probability for the studied cells group. Simultaneously, curves showed an increase in the slope for negative voltages, produced by the increase in light intensity. Fits with the model demonstrate that this variation can be explained only by a parallel resistance change, produced by the presence of photoconductive shunts.

Another path to exciton dissociation is making a bulk heterojunction through the infiltration of an OS in a nanostructured inorganic material with channels of diameter lower than 50 nm. In OSs exciton movement is limited to a 20 nm distance, before decaying to the ground state. Using a bulk heterojunction geometry these cells allow the generation and collection of carriers in an effective thickness of the organic:inorganic layer larger than 100 nm, increasing light absorption and photocurrent. In this work, hybrid cells based on nanoporous titanium dioxide (TiO_2) produced by sol-gel and regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) polymer were prepared. Polymer infiltration inside the pores and the formation of a polymer layer external to the nanostructure were succesfully verified. The dependence of the solar cell with TiO_2 synthesis parameters was also studied, finding a functional cell of maximum efficiency of 0.12% when using a set of a dense layer

and another porous layer of TiO_2 . A selective photocurrent response to spectral composition of light was found during spectral response tests. Previous irradiation with UV light increases the current cell when other irradiation wavelengths are used, while visible light produces a decrement of current level. Both effects present photocurrent saturation times when a single wavelength is used, UV effect seems to be faster. Those effects are reversible by the end of light exposition, showing a mutual cancelation when the cell is irradiated with AM 1.5 white light. It is proposed that both effects are related to the presence of electronic defects in the TiO_2 layer, product of oxygen vacancies.

Yet another path to fabricate solar cells with OSs is using them as carrier transport layers in cells where photogeneration takes place in a metal-organic perovskite. Unlike purely organic semiconductors, excitons in perovskites have a very low binding energy. Thus, thermal energy present in the material at room temperature is enough to provide free circulation of carriers, which favours significantly photovoltaic action. In this work, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite layers were prepared from the reaction between PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI). PbI_2 was deposited by low vacuum evaporation in an evaporation chamber designed and built in-house. This technique has a great potential for industrial application for low sublimation or evaporation temperature semiconductors (less than 500°C). $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ was incorporated either by low vacuum evaporation or from a MAI solution. The perovskite formation was verified in all samples, from its gap energy and diffractograms. Perovskite layers showed photoconductive behaviour with diffusion lengths on the order of 50 nm. Solution reacted layers were used to obtain solar cells, which yield a maximum efficiency of 0.25 %. These preliminary results indicate the feasibility of preparing perovskite cells from low vacuum evaporation.

Agradecimientos

Para poder llevar a cabo este trabajo fue necesaria y prácticamente imprescindible la participación de muchas personas, desde una participación técnica, consejos, palabras de aliento, ensayos. A todos ellos les estoy muy agradecido, y espero en estas palabras que continúan no olvidar a ninguno.

En primer lugar quiero agradecer a mis directores, principalmente por darme la oportunidad de seguir el camino de la actividad científica, que no hubiese sido tan sencillo si no fuera por ellos. A Kurt Taretto, quiero agradecer el tiempo dedicado en mis tareas, por transferirme parte de su gran conocimiento en la fotovoltaica y por escucharme en todas mis propuestas. A Dolores Pérez le debo todos mis conocimientos experimentales, y estoy enormemente agradecido por tomarse el trabajo de dirigir a un ingeniero electrónico como yo en el mundo de la preparación de los semiconductores. A los dos les tengo que agradecer la paciencia que me tuvieron durante los 5 años de doctorado, y la capacidad de conducir mi ansiedad por resultados en lograr los objetivos que fuimos planteando.

También quiero agradecer a las instituciones que permitieron llevar a cabo este trabajo. Al CONICET por proveer la beca que me permitió dedicarme a la realización de esta tesis. A la Universidad Nacional del Comahue, el instituto PROBIEN, la Comisión de Energía Atómica y la Agencia de Promoción Científica, por proveer los recursos necesarios para poder llevar a cabo todos los experimentos. Y por último a los departamentos de Física de la Facultad de Ingeniería y Matemáticas de la Facultad de Economía y Administración, por permitirme desempeñar mis tareas docentes y ausentarme con fue necesario.

Quiero agradecer a todas las personas que hicieron una colaboración directa con este trabajo:

A Marcos Soldera por el diseño de la cámara de evaporación, y por transferir todos sus conocimientos sobre la preparación de materiales en ella. Además del tiempo invertido en discutir ideas para lograr resolver los no pocos inconvenientes que fueron surgiendo, reviviendo la cámara todas las veces que fue necesario.

A Fernando González por la preparación de muestras de TiO_2 y la caracterización. A él y a Jorge Caram les agradezco las muy productivas discusiones en torno al mundo de la preparación de perovskitas, que me permitió consolidar ideas que no tenía forma de comprobar.

A Ianina Violi por la preparación de muestras de TiO_2 y por compartir sus resultados.

A Mauricio Troviano por las mediciones en muestras de PbI_2 y perovskitas, y a las innumerables veces que salvó la vida de la evaporadora.

A Matías Córdoba por sus mediciones de SSPG, y por las discusiones y palabras de aliento cuando fueron muy necesarios.

A Exequiel Yacuzzi por compartir la emoción por la investigación, permitiendo aprovechar el descubrimiento de la respuesta espectral de celdas híbridas que solo fue posible por compartir el mismo entusiasmo.

A Fernando Pérez Quintian por prestarme su laboratorio y su equipamiento para poder armar el ensayo de SSPG, además de transmitir sus conocimientos para la alineación y puesta a punto del mismo.

A Javier Schmidt por la discusión de métodos de caracterización y por proveernos la muestra que utilizamos para calibrar el *setup* de SSPG.

A Luciano Carlos por la ayuda para lograr poner a punto las técnicas de preparación de ioduro de plomo y perovskita.

A Flavio Soldera por la buena predisposición y por todas las mediciones de SEM y FIB realizadas, que forman una parte fundamental de esta tesis.

También quiero agradecer a los otros miembros del Grupo de Energía Solar, con los que compartimos charlas, almuerzos e ideas, siempre con un muy buen clima de trabajo. Sin ningún tipo de orden, Javier, Daniel, Hernán, Luján, Laura, Walter, Natalia y Seba, ¡gracias!

También quiero agradecer a toda esa otra gente que influyó positivamente para que yo pueda terminar este trabajo:

A mis amigos de la facultad, de los juegos, de la música y de siempre, gracias por siempre contagiar su energía y permitirme liberar la cabeza por lo menos por ratos.

A mi familia, Alicia, Martín y Juan por todo el apoyo, cariño y paciencia que siempre me brindaron.

A Laura y a Vilma, por abrirme las puertas de su casa y tratarme como a un hijo.

A Emi, gracias por todo el apoyo, cariño y paciencia que me brindaste. Una gran parte de esto fue gracias a ella.

Por último, posiblemente por ser la más joven, a Emma, gracias por hacer todo mejor.

Símbolos y abreviaturas

A	Absorbancia	
CT	Estado de transferencia de carga	
CuPc	Ftalocianina de cobre	
E_b	Energía de enlace del excitón	[eV]
E_C	Energía de la banda de conducción	[eV]
E_g	Energía de <i>gap</i>	[eV]
EQE	Eficiencia cuántica externa	
ETL	Capa de transporte de electrones	
E_U	Energía de Urbach	[eV]
E_V	Energía de la banda de valencia	[eV]
F	Campo eléctrico	[V/cm]
FF	Factor de llenado	
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor	
FWHM	Ancho del pico principal de difracción a media altura	
h	Constante de Planck	[eV.s]
HOMO	Orbital de mayor energía ocupado	[eV]
HTL	Capa de transporte de huecos	
I_0	Intensidad de luz incidente	[mW/cm ²]
ICCD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>	
ITO	Óxido de indio estaño	
J	Densidad de corriente	[mA/cm ²]
J_{SC}	Densidad de corriente de cortocircuito	[mA/cm ²]
J-V	Curva tensión-densidad de corriente	
k	Constante de Boltzman	eV/K
$k(\lambda)$	Coeficiente de extinción	
k_{dis}	Tasa de disociación de excitones	
k_r	Tasa de generación de excitones a partir de portadores libres	
k_{rec}	Tasa de recombinación de excitones	
L_{amb}	Longitud de difusión ambipolar	[nm]
LP-VPD	Preparación de capas desde fase gaseosa en bajo vacío	
LUMO	Orbital de menor energía desocupado	[eV]
MAI	Ioduro de metilamonio CH ₃ NH ₃ I	
MAPI	Perovskita CH ₃ NH ₃ PbI ₃	
n	Densidad de electrones	[1/cm ⁻³]
$n(\lambda)$	Coeficiente de refracción	
OCD	<i>Crystallography Open Database</i>	

OVPD	Preparación de capas orgánicas desde fase gaseosa	
p	Densidad de huecos	[1/cm ⁻³]
P3HT	(poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) regio regular	
P_{dis}	Probabilidad de disociación de un excitón	
PHJ	Celda de heterojuntura plana	
pmp	Punto de máxima potencia entregada	
PtTPBP	Pt- <i>Tetraphenylbenzoporphyrin</i>	
PVK	Perovskita	
q	Carga del electrón	[C]
R	Reflectividad	
R_p	Resistencia paralelo	[Ω .cm ²]
R_s	Resistencia serie	[Ω .cm ²]
sccm	<i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i>	
SCLC	Corriente limitada por cargas espaciales	
SEM	Microscopía electrónica de barrido	
SSPG	Patrón de portadores fotogenerados en estado estacionario	
T	Transmitancia, temperatura	-,[K]
t	Tiempo	
T_{evap}	Temperatura en la que se evapora el material	[°C]
T_{sus}	Temperatura del sustrato	[°C]
V	Tensión aplicada	[V]
V_{bi}	Potencial interno	[V]
V_{OC}	Tensión de circuito abierto	[V]
V_t	Tensión térmica	[V]
VTE	Evaporación térmica de alto vacío	
XRD	Difracción de rayos-x	
α	Coeficiente de absorción	
ϵ_0	Permitividad del vacío	[F/m]
ϵ_r	Permitividad relativa	
η	Eficiencia de conversión de energía	
λ	Longitud de onda de la luz incidente	[nm]
$\mu_{n(p)}$	Movilidad de electrones (huecos)	[cm ² /V.s]
ν	Frecuencia de la luz incidente	[s]
σ	Conductividad	[S/m]

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	1
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	8
2.1	Semiconductores inorgánicos	8
2.2	Semiconductores orgánicos	12
2.3	Perovskitas metal-orgánicas.....	14
2.4	Funcionamiento de celdas solares	14
2.5	Celdas solares de perovskita.....	17
2.6	Celdas solares orgánicas e híbridas	17
3	MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	22
3.1	Preparación de sustratos	22
3.2	Métodos de preparación de capas utilizados en este trabajo	22
3.2.1	Centrifugado	22
3.2.2	Inmersión	23
3.2.3	Pulverizado pirolítico	24
3.2.4	Sol-gel	25
3.2.5	Evaporación térmica de alto vacío	26
3.2.6	Evaporación térmica en bajo vacío	26
3.3	Métodos de caracterización de capas semiconductoras	28
3.3.1	Caracterización estructural	28
3.3.2	Transmitancia, absorbancia y reflectividad	29
3.3.3	Corriente limitada por cargas espaciales	31
3.3.4	Fotoconductividad resuelta espectralmente	32
3.3.5	Patrón de portadores fotogenerados en estado estacionario	33
3.4	Métodos de caracterización de celdas solares	38

3.4.1	Curva tensión-corriente	38
3.4.2	Eficiencia cuántica externa	38
4	PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS SEMICONDUCTORAS	
	INORGÁNICAS.....	40
4.1	TiO₂ preparado por pulverizado pirolítico (<i>spray pyrolysis</i>)	40
4.1.1	Condiciones de la preparación.....	40
4.1.2	Caracterización de los depósitos	40
4.2	TiO₂ denso y mesoporoso preparado por el método sol-gel	42
4.2.1	Condiciones de preparación	42
4.2.2	Caracterización electrónica de los depósitos.....	44
4.3	Preparación de capas de PbI₂ por evaporación en bajo vacío (LP-VPD)	47
4.3.1	Condiciones de preparación	47
4.3.2	Efectos de los parámetros de preparación de las capas sobre sus propiedades estructurales.....	48
4.3.3	Efecto del sustrato sobre las propiedades estructurales de las capas.....	54
4.3.4	Caracterización óptica.....	58
5	PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS SEMICONDUCTORAS	
	ORGÁNICAS	61
5.1	Preparación por centrifugado (<i>spin-coating</i>) de P3HT sobre sustratos de TiO₂	
	mesoporoso.....	61
5.1.1	Condiciones de preparación	61
5.1.2	Efectos de la cantidad de depósitos en las propiedades de la capa	62
6	PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS DE PEROVSKITA	
	METAL-ORGÁNICA.....	67
6.1	Preparación de PVK en dos pasos mediante técnica mixta: PbI₂ por LP-VPD/ MAI	
	desde fase líquida.....	67
6.1.1	Condiciones de preparación	67
6.1.2	Caracterización de capas.....	68

6.2	Preparación de PVK en dos pasos mediante técnica LP-VPD	73
6.2.1	Condiciones de preparación	73
6.2.2	Caracterización de capas.....	74
6.3	Caracterización electrónica de capas de perovskita.....	79
6.3.1	Descripción de ensayos.....	79
6.3.2	Análisis de resultados	80
7	PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y MODELADO DE CELDAS SOLARES.....	83
7.1	Celdas híbridas	83
7.1.1	Descripción de las celdas	83
7.1.2	Impacto de la cantidad de depósitos de P3HT en el funcionamiento de las celdas	84
7.1.3	Efecto de la capa inorgánica sobre el funcionamiento de las celdas híbridas	86
7.1.4	Comportamiento anómalo de la respuesta espectral de las celdas	89
7.2	Celdas de perovskita	95
7.2.1	Preparación de celdas	95
7.2.2	Caracterización de celdas.....	96
7.3	Celdas orgánicas de heterojuntura plana	99
7.3.1	Celdas caracterizadas.....	100
7.3.2	Modelo para la curva tensión-corriente	102
7.3.3	Ajustes de curvas tensión-corriente y obtención de parámetros.....	108
7.3.4	Análisis de la dependencia de la fotocorriente y la resistencia paralelo con la irradiancia.....	112
8	CONCLUSIONES	114
9	BIBLIOGRAFÍA	118
10	PUBLICACIONES	128

1 Introducción

El consumo de energía eléctrica se encuentra en el orden de los 17 TW dentro de los cuales alrededor del 85 % corresponden a derivados de combustibles fósiles [1]. Se espera que esta demanda mundial aumente un 28 % para el año 2040 [2], sin considerar en este análisis que todavía existe un porcentaje de la población mundial mayor al 10 % que no tiene acceso a la energía eléctrica [3]. Este panorama indica que si se respeta la matriz de consumo mundial actual, será necesario seguir aumentando el consumo total de combustibles fósiles. Existe consenso en la comunidad científica de que las emisiones derivadas de estos combustibles tienen una importante participación en el calentamiento global del planeta, que se estima es de 2 °C desde la aparición de la actividad industrial. Si no se aplica ningún tipo de acción para modificar la matriz de consumo energético, el nivel de calentamiento puede provocar cambios irreparables en el comportamiento climático del planeta, que afectarán la vida humana [4]. Para lograr un cambio en esta tendencia es necesario el aumento de la participación de las energías renovables de bajo impacto ambiental, que en la actualidad representa un valor muy bajo de sólo el 2.5 % [5]. El aumento de este porcentaje está vinculado mayormente con políticas de estado, pero también podría ser acelerado con el crecimiento considerable de la producción de energías renovables y con el control de sus costos.

La radiación solar es una de la fuentes de energía renovables más importante debido a que a la atmósfera terrestre llega una radiación de alrededor del 175000 TW, lo que representa unas 10000 veces el consumo de energía medio en todo el planeta [6]. Para convertir la energía proveniente del Sol en forma de radiación en energía eléctrica se pueden utilizar dos enfoques: la energía termosolar, que consiste en calentar un fluido para movilizar una turbina asociada a un generador, y la energía fotovoltaica. Este trabajo se encuentra enfocado en la tecnología fotovoltaica, cuyo principal beneficio es la conversión de energía directa de radiación a electricidad, eliminando la necesidad de utilizar fluidos o partes móviles. Esta diferencia minimiza considerablemente los costos de mantenimiento de los dispositivos fotovoltaicos, haciéndolos factibles tanto para grandes plantas solares como para instalaciones domiciliarias.

Los paneles fotovoltaicos que dominan el mercado y la producción mundial son aquellos basados en silicio. El silicio tiene la ventaja de ser uno de los materiales más abundantes en la corteza terrestre y al mismo tiempo permite obtener celdas solares con una eficiencia de conversión energética alta del 26.7 % y paneles de hasta 24.4 % (para silicio monocristalino [7]). La madurez de la industria alrededor de las celdas solares de silicio permitió el aumento y optimización de los métodos de fabricación a gran escala, lo que llevó a una reducción considerable de los costos de fabricación en

los últimos años [8]. Aun así los procesos involucrados son intrínsecamente costosos a nivel económico y energético, involucrando el uso de altas temperaturas y largos tiempos de duración, para lograr la pureza necesaria. Esto dificulta la aparición de nuevas empresas que puedan competir comercialmente con las existentes, para lograr un aumento considerable en la producción.

Según un informe del *Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems* (ISE) [9], la potencia fotovoltaica mundial instalada en 2016 fue de 320 GW pico por hora mientras que la potencia pico por hora total de todos los paneles producidos durante ese año fue de 77.3 GW. Considerando que la potencia promedio generada es cercana al 25% del máximo [10] y manteniendo la tasa de producción de 2016, se necesitarían más de doscientos años para poder cubrir la demanda mundial actual de potencia consumida total. Sin embargo, si se considera que el aumento de producción anual es del 30 %, como en 2016 y 2017 [11], ese tiempo se reduce solo a 20 años. Este lapso resulta mucho más aceptable para el cumplimiento de los objetivos acordados por la mayor parte de las naciones del mundo para frenar el cambio climático global. Sin embargo, depende fuertemente de que se mantenga el crecimiento de las industrias de producción de paneles, mayormente vinculado a la expansión de las fábricas de paneles de silicio. En este escenario, parece necesario considerar la incorporación de otras tecnologías fotovoltaicas que permitan acompañar la transformación masiva hacia un sistema de generación basado en energías renovables, especialmente tecnologías que resulten en un menor costo de fabricación y eficiencias comparables a las alcanzadas con silicio. Con los esfuerzos científicos y tecnológicos, en parte, algunas tecnologías novedosas están demostrando un potencial importante para complementar la fotovoltaica de silicio.

Los costos de las celdas altamente eficientes en base a silicio, tanto mono como policristalino, están fuertemente dominados por la obtención de obleas de silicio con grosores mayores a 100 μm , necesarios para poder absorber la mayor parte de la luz incidente. Una estrategia para reducir los costos de las celdas solares es a partir de la utilización de materiales y métodos de preparación de menor costo. Existe una particular atención a la implementación de materiales que requieren espesores muy reducidos para asegurar la absorción de luz y que además se pueden preparar de diversos métodos y sobre sustratos de bajo costo como el vidrio. Estos materiales dan lugar a la tecnología denominada como de lámina delgada. Dos tipos de celdas de lámina delgada, la de CuInGaSe y la de CdTe, compiten comercialmente con el silicio, y poseen récords de eficiencia cercanos [7]. En el año 2016 los paneles de lámina delgada producidos representaron sólo el 6 % de la capacidad de energía producida a partir de paneles solares [9].

Otra alternativa para la fabricación de celdas de lámina delgada es a través de los semiconductores orgánicos (SOs). Se definen como orgánicos ya que están compuestos principalmente por carbono e hidrógeno, presentando enlaces de tipo carbono-carbono y carbono-hidrógeno. Presentan un comportamiento electrónico similar al de los semiconductores inorgánicos como el silicio, con la principal diferencia de que al absorber fotones no se generan portadores libres, sino un estado energéticamente ligado entre el electrón y el hueco, denominado excitón. Para poder extraer estos portadores es necesario generar alguna estrategia, que puede implicar una pérdida de energía. Los compuestos orgánicos utilizados consisten en cadenas poliméricas o moléculas que pueden producir el efecto fotovoltaico, presentando absorción dentro del espectro visible.

En 1986, Tang desarrolló la primera celda solar orgánica [12], donde los materiales orgánicos cumplían la función de absorber la radiación generando cargas, y luego transportar estas cargas a contactos metálicos. Esta celda se basaba en una juntura plana entre dos semiconductores orgánicos donde se formaba una diferencia de energía suficiente para lograr separar los excitones fotogenerados. Esta primera celda tenía una eficiencia del 1 %. La baja eficiencia estaba mayormente relacionada con la limitación de los excitones a recorrer distancias mayores a 20 nm, lo que limita los espesores de las capas y de esa forma la absorción de luz y la fotocorriente. Una forma de aumentar la absorción, y de esa forma aumentar la fotocorriente, es implementando una mezcla sólida entre dos semiconductores orgánicos, generando una heterojuntura distribuida que eleva la superficie de la juntura, y al mismo tiempo permite aumentar el espesor de esta capa mixta a espesores mayores a 100 nm [13]. Al aplicar una heterojuntura distribuida con semiconductores orgánicos es difícil tener control sobre la definición de la capa mixta, una forma de controlar esto es utilizando un semiconductor inorgánico con una estructura de canales de diámetro menor a 20 nm, infiltrada con un semiconductor orgánico [14,15]. Gracias a este tipo de estrategias, al desarrollo de nuevos materiales, y luego del esfuerzo continuo de la comunidad científica y de algunas empresas de desarrollo, se ha logrado obtener celdas de eficiencias mayores al 11 % [7].

Las celdas orgánicas ofrecen grandes ventajas ya que se pueden preparar por métodos de fabricación muy variados y poco costosos, pasando de la evaporación de alto vacío a la preparación por métodos desde la fase líquida o de pastas. En la mayoría de los casos la preparación no involucra temperaturas elevadas, lo que permite la utilización de múltiples tipos de sustratos, como vidrio o sustratos de plástico flexible.

Una de las ventajas de utilizar sustratos flexibles, a diferencia de otros frágiles como el silicio, es la posibilidad de aplicar métodos de fabricación de tipo *roll-to-roll*, en los que un rollo del material de

sustrato flexible alimenta en forma continua el proceso de fabricación del panel, que es bobinado en el extremo final de la cadena de producción. Estos métodos permiten la producción en gran escala, a partir de procesos de baja complejidad. Al mismo tiempo permiten aprovechar la posibilidad de realizar paneles monolíticos, efectuando la separación de las celdas con corte láser, para luego incorporar los contactos metálicos de forma integrada en el proceso, evitando la utilización de soldaduras.

Por otro lado, los semiconductores orgánicos poseen la capacidad de modificar sus propiedades a partir de la síntesis química. Esto da lugar a la posibilidad de obtener celdas solares semitransparentes o de diferentes colores. Estas cualidades abren la puerta a usos funcionales específicos y al mismo tiempo estéticos. Por último, la factibilidad de preparar estos materiales desde soluciones abre la posibilidad de desarrollar pinturas fotovoltaicas para realizar aplicaciones directas en superficies como ventanas o techos.

A partir del trabajo en celdas solares orgánicas y celdas sensibilizadas por colorante [16,17], que también se basan en semiconductores orgánicos, una cantidad creciente de investigadores empezaron a trabajar en celdas basadas en una familia de semiconductores de naturaleza híbrida metal-orgánica. Se trata de las perovskitas metal-orgánicas de fórmula ABX_3 donde A es una molécula orgánica (CH_3NH_3 o $CH(NH_2)_2$) o un elemento (Cs o Rb), B un metal pesado (Pb o Sn) y X un halógeno (I, Cl o Br). También existen perovskitas basadas en combinaciones de los elementos mencionados [18]. Estos materiales fueron incorporados en una celda solar exitosa en 2009 con una eficiencia mayor al 3 % [19] y en tan solo 8 años lograron eficiencias mayores al 20 % [20–23], una escalada sin precedentes en otras tecnologías fotovoltaicas. Las celdas de perovskita poseen las mismas ventajas que las celdas orgánicas, con respecto a sus bajos costos de procesamiento, posibilidades de ajustar parámetros a través de su composición y la capacidad de llevar a métodos de producción de gran escala de tipo *roll-to-roll*. Y, a diferencia de los semiconductores orgánicos, la absorción de fotones produce la generación de portadores de carga libres, sin requerir estrategias específicas para la separación de excitones, de forma similar a lo que ocurren en silicio.

Aunque ya han aparecido algunas empresas tratando de llevar módulos de perovskita al mercado [24,25], existen dos aspectos que retrasan la masificación de las celdas de perovskita. Por un lado, las celdas más eficientes están basadas en Pb que es un elemento de toxicidad elevada, aunque análisis preliminares indican que la cantidad involucrada en un panel es muy reducida [26]. Por otro lado, y de una incidencia mayor en la difusión de esta tecnología, se encuentran los problemas de

estabilidad de las celdas. En los primeros trabajos de esta tecnología se obtuvieron celdas cuyo comportamiento fotovoltaico se degradaba completamente en algunos minutos hasta algunos días [27]. En el último año, luego de un número de trabajos sobre optimización de la preparación de la celda y sobre el encapsulado de la misma, se logró elevar la estabilidad a más de un año [28]. Pero para lograr la comercialización a gran escala de esta tecnología es necesario que este tiempo se extienda a varios años, idealmente a 15 o más años.

Una posibilidad para controlar la degradación de las celdas es el control o la eliminación de la humedad durante los procesos de síntesis de la perovskita [29], a través de la utilización de cajas de guantes con atmósferas controladas o mediante técnicas de alto vacío, que eliminan completamente la humedad de la atmosfera del proceso [30,31]. Las técnicas de vacío podrían permitir preparar la totalidad de la celda en ausencia de humedad, incluyendo las capas posteriores a la perovskita, que además pueden cumplir la función de evitar la entrada de las moléculas de agua al interior de la celda [29].

Los costos asociados a la evaporación de alto vacío, y la complejidad de los métodos permiten considerar la evaporación térmica en bajo vacío (LP-VPD, siglas de *Low Pressure-Vapor Phase Deposition*) como una alternativa que posee las mismas ventajas, minimizando los costos asociados. La técnica LP-VPD se ha utilizado ampliamente para la preparación de SOs para dispositivos como LEDs o celdas solares [32–34]. Esta técnica permite un ajuste fino de las características de los crecimientos obtenidos [35], al mismo tiempo que logra minimizar el desperdicio de material [36]. Al momento no se han reportado resultados de celdas de perovskita completamente realizadas en bajo vacío, pero se han obtenido buenos resultados de implementarla para generar la reacción entre PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (que da como resultado la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) [37]. Las relativamente bajas temperaturas de evaporación o sublimación requeridas para las capas involucradas en celdas de perovskita (menores a 500 °C) y la existencia de diseños de preparación a gran escala [38], permiten considerar a la técnica LP-VPD como un proceso capaz de producir celdas con una baja intervención de la humedad y la capacidad de una aplicación industrial.

Tanto en las celdas orgánicas, como para las celdas de perovskita, existen dificultades a resolver para el crecimiento a tecnologías de tipo comerciales. Para enfrentar estas dificultades es necesario conocer las limitaciones y el impacto en la preparación de las celdas, a partir de la caracterización tanto de celdas como de las capas que las conforman. A partir de esto se puede aplicar el modelado físico-matemático sobre los datos obtenidos de la caracterización, para ganar un mayor

conocimiento de los mecanismos físicos que ocurren y poder tomar decisiones para mejorar u optimizar la preparación.

Objetivos de la tesis:

Preparar capas de materiales semiconductores orgánicos, inorgánicos e híbridos, económicos y abundantes, mediante métodos de bajo costo que se puedan llevar a técnicas de escala industrial.

Caracterizar las propiedades estructurales y optoelectrónicas de las capas preparadas, analizando la dependencia con las variables de los procesos de preparación.

Preparar y caracterizar celdas solares utilizando combinaciones de los materiales y métodos estudiados.

Realizar el modelado analítico de celdas solares de bajo costo, involucrando las características físicas propias de materiales como los semiconductores orgánicos.

La estructura que seguirá este informe es la siguiente:

Capítulo 2. Fundamentos teóricos. Este capítulo comprende los conceptos teóricos de mayor importancia para la realización de este trabajo, incluyendo la descripción de los diferentes tipos de celdas involucradas.

Capítulo 3. Métodos experimentales. Se presentan todas las herramientas experimentales utilizadas para preparación y caracterización de capas semiconductoras y metálicas. También se realiza un repaso de las técnicas usuales para caracterizar celdas solares.

Capítulo 4. Preparación y caracterización de capas semiconductoras inorgánicas. Este capítulo incluye resultados de la preparación de capas de: TiO_2 mesoporoso por el método sol-gel para su utilización en celdas híbridas (orgánicas-inorgánicas), TiO_2 denso por pulverizado pirolítico para su utilización en celdas de perovskita, y capas de PbI_2 por la técnica LP-VPD como precursor de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Capítulo 5. Preparación y caracterización de capas semiconductoras orgánicas. Se presentan estudios sobre el la preparación de capas poliméricas de P3HT sobre sustratos de TiO_2 mesoporoso (obtenido por sol-gel) para su utilización en celdas híbridas.

Capítulo 6. Preparación y caracterización de capas de perovskita metal-orgánica. Se muestran resultados de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, obtenida de la reacción de PbI_2 preparado por la técnica LP-VPD con $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. El $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ se incorporó por métodos de preparación desde fase líquida como cubrimiento por centrifugado o por inmersión, o desde la fase gaseosa por LP-VPD.

Capítulo 7. Preparación, caracterización y modelado de celdas solares. Este capítulo se divide en tres secciones que abarcan tres tipos de celdas. Celdas solares orgánicas de heterojuntura plana, donde se presentará el modelado y la interpretación de curvas tensión-corriente. Celdas híbridas basadas en TiO_2 mesoestructurado, donde se mostrarán los resultados obtenidos en la fabricación de estas celdas y en la influencia de los parámetros de fabricación de las diferentes capas. Celdas solares de perovskita, donde se presentan resultados preliminares de celdas de perovskita obtenidas a partir de la reacción de PbI_2 obtenido por la técnica LP-VPD.

Capítulo 8. Conclusiones

2 *Fundamentos teóricos*

2.1 Semiconductores inorgánicos

Para poder obtener un dispositivo que convierta la energía irradiada por el Sol en energía eléctrica en forma directa, es necesario utilizar materiales que tengan la capacidad de absorber dicha energía, y permitir el movimiento de cargas eléctricas en su interior. Una clase de materiales que reúne estas características es la de los semiconductores, en los que existe una región de energía prohibida entre los niveles electrónicos de mayor energía ocupados y los niveles de menor energía desocupados. Los niveles de menor energía desocupados generan una banda de energía continua conocida como banda de conducción, mientras que los niveles de mayor energía ocupados forman la banda de valencia. La región prohibida genera una separación energética entre las bandas que se caracteriza por la diferencia de energía entre la mayor energía de la banda de valencia (E_V) y la menor de la banda de conducción (E_C), conocida como energía de *gap* (E_g). En la banda de valencia, a temperaturas distintas de 0 K existen electrones que fueron promovidos térmicamente de la banda de conducción, dejando huecos en dicha banda. En la banda de valencia se genera una corriente producto del movimiento de los electrones a medida que van ocupando el hueco generado de la transición, por lo que se modela este proceso a partir de una corriente de huecos, que se comportan como portadores de carga positiva.

La absorción de la radiación se produce cuando un fotón de energía mayor a E_g es absorbido por el material, permitiendo la excitación de un electrón en la banda de valencia hacia la banda de conducción. El proceso esquematizado en la Figura 2.1 permite la aparición de un hueco en la banda de valencia y un electrón en la banda de conducción. Estos portadores de carga opuesta se encuentran atraídos por la fuerza de Coulomb, generando un estado ligado conocido como excitón. En los semiconductores inorgánicos este estado se denomina Excitón de Mott-Wannier [39], cuya característica principal es la de altos valores de permitividad dieléctrica. En los semiconductores inorgánicos la fuerza de atracción se apantalla permitiendo que los portadores se generen a una separación mayor al parámetro de red de la estructura. Esto define una energía de ligadura del orden de 0.01 eV, que fácilmente se rompe por efecto de la energía térmica o del campo eléctrico, permitiendo que los portadores se comporten como portadores libres.

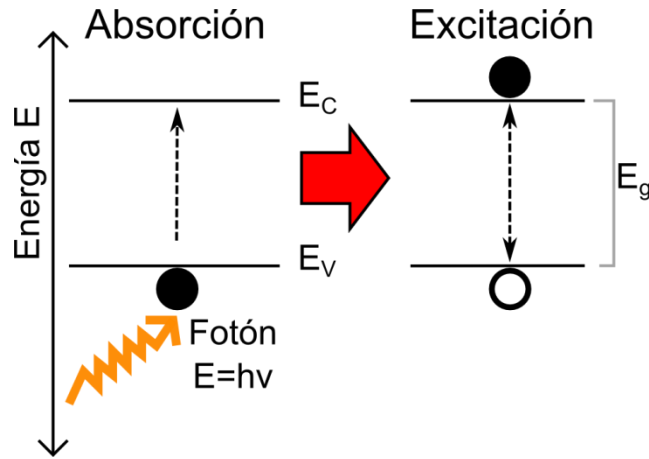


Figura 2.1. Esquema del proceso de absorción de un fotón que incide sobre un material con energía $h\nu > E_g$. Este proceso permite la excitación de un electrón con energía menor al borde de la banda de valencia (E_V) hacia un nivel de energía mayor al borde de la banda de conducción (E_C).

En los semiconductores existen dos mecanismos principales de transporte de portadores libres dentro del material: el arrastre por campo eléctrico y la difusión. Al aplicar un campo eléctrico se produce el movimiento de los electrones en dirección opuesta al campo, lo que implica un movimiento de huecos en la dirección del campo (ver Figura 2.2, la aplicación del campo se reproduce en el diagrama como una curvatura en las bandas [40]). A partir de estos movimientos de cargas podemos definir la densidad de corriente de arrastre unidimensional:

$$J_{\text{arrastre}} = J_n + J_p = q(\mu_n n + \mu_p p)F \quad (0.1)$$

donde q representa la carga del electrón, F el campo eléctrico aplicado, J_n (J_p) la densidad de corriente de electrones (huecos), n (p) la densidad de electrones (huecos) y μ_n (μ_p) la movilidad de electrones (huecos). La movilidad es una magnitud ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) que permite evaluar la facilidad de movimiento de los portadores en el material ante la aplicación de un campo eléctrico. La movilidad puede variar desde valores altos ($\mu_n = 1500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para silicio monocristalino [41]) para materiales con una baja cantidad de defectos, hasta valores bajos para materiales con un alto nivel de defectos ($\mu_n = 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para TiO_2 preparado por *doctor blade*/sol-gel [42]). Para un mismo material en general se cumple que μ_p es mucho menor que μ_n ($450 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ vs $1500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para silicio monocristalino [41]).

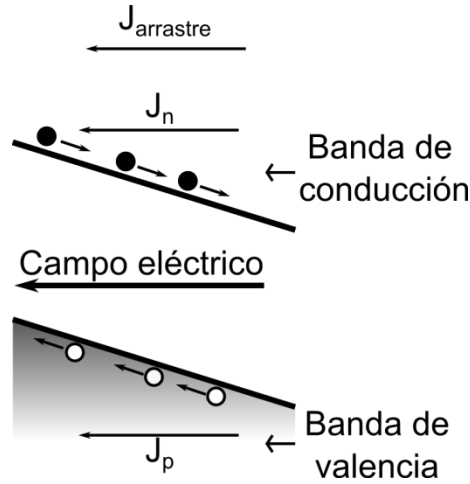


Figura 2.2. Esquema del movimiento de los electrones y huecos en un material semiconductor sometido a la aplicación de un campo eléctrico, se indica las direcciones resultantes de las densidades de corriente de arrastre ($J_{arrastre}$), de huecos (J_p) y de electrones (J_n).

Cuando el transporte de portadores se define únicamente por arrastre, se puede definir de la relación J/F la conductividad del material, σ , que permite caracterizar la capacidad de conducción de corriente por campo eléctrico del material. La conductividad σ se relaciona con las movilidades y las densidades de portadores según la ecuación:

$$\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p) \quad (0.2)$$

La difusión de portadores consiste en la corriente generada por la existencia de un gradiente de concentración, que lleva a los portadores a difundir a las zonas de menor concentración, como se esquematiza en la Figura 2.3. La densidad de corriente generada por la difusión se define a partir de la siguiente ecuación:

$$J_{difusión} = q(D_n \nabla n - D_p \nabla p) \quad (0.3)$$

donde $D_{n(p)}$ representa el coeficiente de difusión de electrones (huecos) y $\nabla n(\nabla p)$ el gradiente de concentración de electrones (huecos).

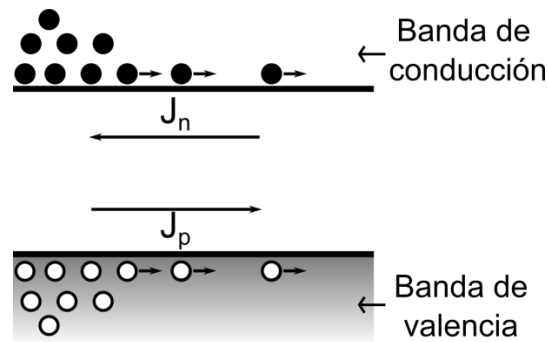


Figura 2.3. Esquema de las densidades de corriente del proceso de difusión de portadores en un material semiconductor. Se indica las direcciones resultantes de las densidades de corriente de huecos (J_p) y de electrones (J_n).

Posterior a la generación de las cargas libres, existe un proceso opuesto a la generación, responsable de que no todos los fotones absorbidos por la celda contribuyen a la producción de corriente eléctrica. Este mecanismo es el conocido como recombinación y justamente consiste en la pérdida de los portadores fotogenerados. Uno de los mecanismos más comunes es la recombinación radiante, que consiste en la relajación de un electrón en la banda de conducción hacia la banda de valencia. En este proceso de relajación se libera un fotón cuya energía será cercana a E_g (ver Figura 2.4a). La recombinación radiante es un proceso de recombinación espontáneo que no se puede eliminar, siendo uno de los procesos fundamentales que evitan que la eficiencia de una celda solar llegue al 100 %.

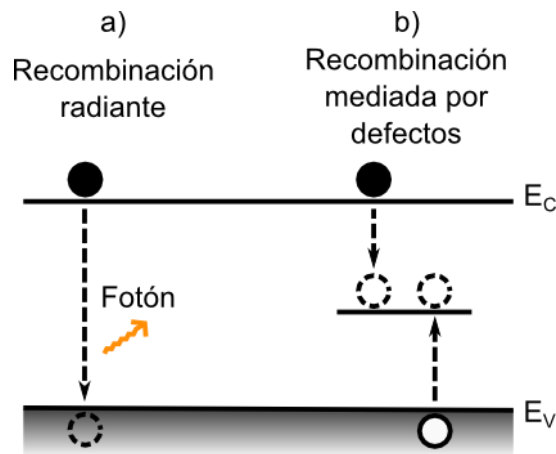


Figura 2.4. Esquema de los procesos de recombinación radiante (a) y recombinación mediada por defectos (b).

Las imperfecciones de fabricación en los materiales como impurezas o dislocaciones, los bordes de grano en materiales policristalinos, y la generación de interfaces entre diferentes materiales (heterojunturas) permiten la formación de estados electrónicos de energía dentro de la banda de

energía prohibida. Estos estados se conocen como defectos y se clasifican en defectos superficiales, cuando su energía es cercana a la energía de alguna de las bandas, o en defectos profundos cuando su energía cae cercana al centro de la banda prohibida. La presencia de estos defectos permite la recombinación de los portadores mediante saltos de menor energía que en el caso de la recombinación radiante (ver Figura 2.4b). La posibilidad de realizar saltos de menor energía hace probable la recombinación mediada por defectos, y por tanto agrega una limitación a las características que rigen el funcionamiento de dispositivos optoelectrónicos.

La recombinación afecta a los mecanismos de transporte de los portadores, limitando las distancias que pueden recorrer los portadores sin recombinar. La longitud de difusión de portadores (L_{dif}), se define como la distancia que pueden recorrer los portadores por difusión. Para dispositivos dominados por campo eléctrico esta magnitud permite evaluar la calidad de los materiales en cuanto a su concentración de defectos.

2.2 Semiconductores orgánicos

Los semiconductores orgánicos se basan en moléculas compuestas de múltiples átomos de carbono, donde se generan enlaces de tipo carbono-carbono y de tipo carbono-hidrógeno. En los materiales orgánicos los átomos de carbono, de configuración $1s^2 2s^2 2p^2$, no interactúan solo con los dos electrones libres de su último nivel sino que logran una interacción mayor debido al proceso de hibridación. Para que el material sea semiconductor se necesita la existencia de hibridación de tipo sp^2 , que consiste en la promoción de uno de los electrones del orbital s a uno de los orbitales p . En este proceso se generan tres orbitales híbridos sp^2 que se disponen en un mismo plano, quedando el orbital p_y no hibridizado y en una posición ortogonal a los otros orbitales. Los orbitales sp^2 generan enlaces de tipo σ , mientras que el orbital p_z genera enlaces de tipo π , presentes en los dobles enlaces del carbono. Los orbitales moleculares π contienen electrones deslocalizados fuera del plano de enlace atómico, que poseen alta movilidad y permiten la conducción de portadores a través de enlaces π conjugados.

En la formación de las moléculas se generan orbitales π de enlace, y orbitales π^* de antienlace. El conjunto de estos orbitales definirán bandas de energía equivalentes a las presentes en los semiconductores inorgánicos. Los orbitales π se encuentran ocupados cuando no hay excitación, conformando un nivel energético equivalente a la banda de valencia, que se caracteriza por la mayor energía de los orbitales ocupados u HOMO (*highest occupied molecular orbital*). Los orbitales π^*

desocupados se denominan LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) y equivalen a la banda de conducción de los semiconductores inorgánicos.

La absorción en los semiconductores orgánicos ocurre cuando un electrón en el HOMO es excitado por un fotón de energía mayor a la diferencia entre el HOMO y el LUMO (que llamaremos E_g en analogía con los semiconductores inorgánicos), promoviéndolo al LUMO. El par electrón-hueco generado en los materiales orgánicos aparece de forma localizada en la molécula que absorbió el fotón. Al igual que en los semiconductores inorgánicos, las fuerzas de atracción generan la creación de un estado excitado, conocido en este caso como excitón de Frenkel. Este excitón se genera con una separación máxima de 0.5 nm [39], producto de la baja permitividad dieléctrica. Esto lleva a tener energías de enlace del excitón E_b (por *binding energy*) de 0.5 a 1 eV, lo que impide que efectos térmicos o campos eléctricos bajos logren generar portadores libres. Si bien existen mecanismos de disociación directos, como a partir de la generación de un estado de transferencia de carga entre moléculas [39], la eficiencia de estos procesos es muy baja y no permiten considerar que existe una generación de cargas libres significativa. En celdas solares orgánicas, se logra la separación de los excitones de Frenkel a partir de la generación de heterojunturas, ver Sección 2.6.

En este trabajo se trabajó con cuatro semiconductores moleculares de bajo peso: ftalocianina de cobre (CuPc) [33], fulereno (C_{60}) [33], Spiro-MeOTAD [43] y *Pt-Tetraphenylbenzoporphyrin* (PtTPBP) [44]. También se utilizó el polímero (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) regio regular (P3HT) [45]. En la Figura 2.5 se muestra esquema de los niveles de energía de los materiales orgánicos utilizados, incluyendo el valor de E_g .

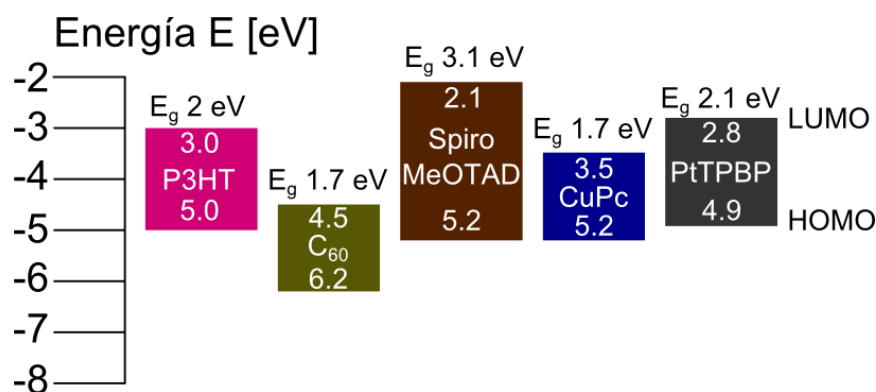


Figura 2.5. Niveles de energía (LUMO y HOMO) y energía de gap para los semiconductores orgánicos P3HT, C_{60} , Spiro-MeOTAD, CuPc y PtTPBP.

2.3 Perovskitas metal-orgánicas

Se conoce como perovskitas metal-orgánicas a la familia de compuestos de fórmula ABX_3 , que presentan una estructura cristalina del tipo perovskita, nombrada así por el mineralista ruso L. A. Perovski. En este tipo de compuesto A es un catión orgánico ($CH_3NH_3^+$ o $CH(NH_2)_2^+$), B un catión de un metal pesado (Pb^{2+} o Sn^{2+}) y X un anión halógeno (I^- , Cl^- o Br^-) [18]. Existen algunas perovskitas provenientes de reemplazar el catión orgánico por algún metal como Cs [46] y otras que consisten en la formación en composiciones mixtas de los materiales antes mencionados [47].

Los semiconductores de tipo perovskita han mostrado tener características muy buenas para la fabricación de celdas solares. En general se ha comprobado que son semiconductores de tipo directo, lo que significa que el borde de la banda de conducción coincide con el de la banda de valencia. Esto permite que solo un fotón de energía igual a E_g sea necesario para producir la excitación de un electrón, permitiendo absorber toda la luz en capas menores a 1 μm , como sucede en los semiconductores orgánicos pero no así en el silicio. Las perovskitas también mostraron una muy baja cantidad de defectos, a pesar de ser en general materiales microcristalinos, obteniéndose longitudes de difusión de hasta 1000 nm [48]. También es destacable que más allá de la presencia de una componente orgánica, estos materiales se comportan al transporte de cargas como semiconductores inorgánicos, lo que libera la necesidad de mecanismos para la disociación de excitones.

En este trabajo se utilizó la perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ que ha permitido obtener celdas de alta eficiencia [49] y, al ser uno de los materiales más trabajados, funciona como un buen punto de partida para evaluar las capacidades de nuevas técnicas en la fabricación de estos materiales.

2.4 Funcionamiento de celdas solares

La capacidad para convertir energía del Sol de una celda solar se mide a partir de la potencia (P) que puede entregar. Al exponerla a la iluminación la celda se comporta como una fuente de corriente controlada por la tensión aplicada. La corriente entregada depende del área de la celda, para anular la dependencia del área se caracteriza las celdas a partir de la densidad de corriente J . Al modificar la carga asociada a la celda, cambia la tensión aplicada a la misma (V) y por lo tanto la potencia por unidad de área que entrega ($P = J \times V$). La relación $J(V)$ en general es no lineal, como se muestra en la Figura 2.6, y en consecuencia $P(V)$ también es no lineal.

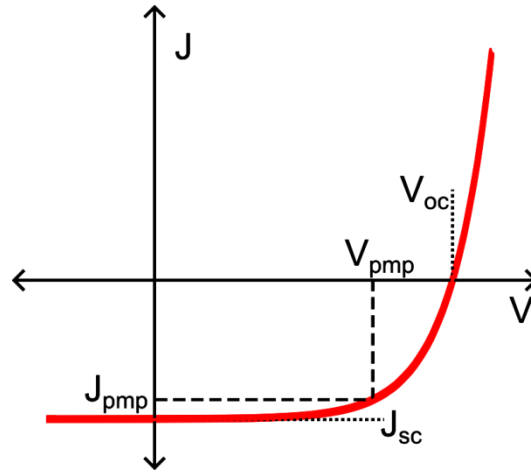


Figura 2.6. Curva tensión-corriente (densidad de corriente vs tensión aplicada) característica de una celda solar. Se indican los parámetros que se pueden extraer de la curva: tensión de circuito abierto (V_{oc}), densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), tensión del punto de máxima potencia (V_{pmp}), densidad de corriente del punto de máxima potencia (J_{pmp}).

A partir de la curva tensión-corriente se pueden extraer parámetros cuantitativos que nos permiten evaluar el funcionamiento de nuestra celda en comparación con otras tecnologías, o al momento de fabricarla para evaluar el impacto los diferentes parámetros de la fabricación. La densidad de corriente de cortocircuito o J_{sc} (SC por las siglas de *short circuit*) es la corriente medida cuando la tensión aplicada es 0, y nos permite evaluar la capacidad de conversión de luz máxima sin aplicar una carga a la celda. La tensión de circuito abierto (V_{oc} , OC por las siglas de *open circuit*) es la tensión necesaria para anular completamente la corriente extraída por la celda solar, y es la tensión que aparecería al utilizar una carga infinita. A partir de J_{sc} y V_{oc} se puede definir la potencia máxima ideal como $J_{sc} \times V_{oc}$, que representa la potencia que se podría extraer si la celda se comportara como una fuente de corriente ideal y lineal de 0 V a V_{oc} . La potencia máxima real que se le puede extraer a una celda, se caracteriza a partir del punto de máxima potencia (pmp) de la curva (V_{pmp}, J_{pmp}). A partir del pmp se puede definir el factor de llenado o *FF* (por las siglas de *Fill Factor*):

$$FF = \frac{V_{pmp} J_{pmp}}{V_{oc} J_{sc}} \times 100 \quad (0.4)$$

El *FF* es un factor de mérito de cuánto se acerca la celda al comportamiento de la celda ideal. Se han obtenido celdas solares con *FF* tan alto como 87.7% (basada en GaInP) [7]. El parámetro más importante para comparar tecnologías de celdas solares y evaluar su posible valor industrial es la eficiencia (η):

$$\eta = \frac{V_{pmp} J_{pmp}}{I_{incidente}} \times 100 = \frac{FFV_{OC} J_{SC}}{I_{incidente}} \times 100 \quad (0.5)$$

Donde $I_{incidente}$ representa la intensidad de luz que llega a la superficie de la celda. Para caracterizar dispositivos se utiliza el valor normalizado de $I_{incidente} = 100 \text{ mW/cm}^2$. Se han logrado fabricar celdas solares basadas en un único material absorbente con eficiencias de hasta 38 % [7].

La estructura más tradicional de celdas solares es la de un diodo p-n, donde n (p) define un material dopado de tal forma de que los electrones (huecos) sean el portador mayoritario, como ocurre en las celdas de silicio mono y policristalinas. Otra posible estrategia es la de la celda p-i-n, que consiste en utilizar una capa de semiconductor intrínseco rodeada de dos capas de mucho menor espesor dopadas n y p. La conformación de una celda p-i-n genera la presencia de un campo intrínseco o V_{bi} (*bi* por las siglas de *built-in*) definido a partir de la diferencia de cargas mayoritarias de las capas n y p, como se puede ver en el diagrama de bandas de la figura 2.7. Despreciando la interacción energética entre las capas p-i y n-i el campo producto del potencial interno se puede aproximar como $F = V_{bi}/d$, donde d es el espesor de la capa intrínseca. Además de generar el campo deseado las capas n (p) cumplen la función de bloquear el transporte de los huecos (electrones) hacia el contacto eléctrico diseñado para el otro portador.

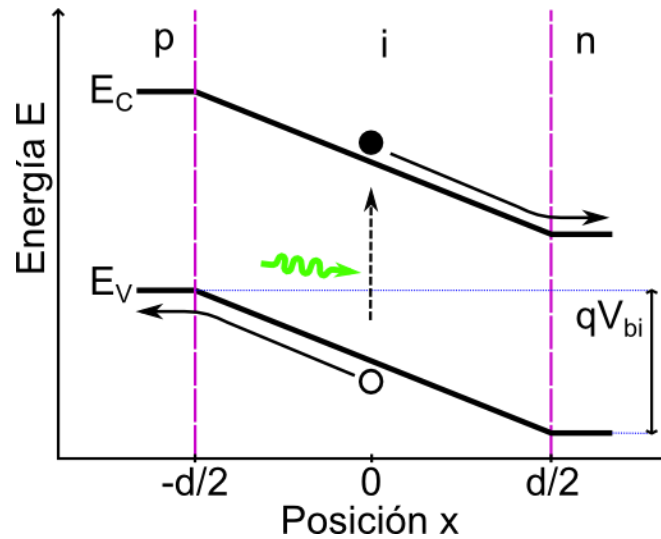


Figura 2.7. Diagrama de bandas de una celda p-i-n sin considerar caídas de potencial en las interfaces p-i y i-n. Se presenta un esquema del proceso de absorción de un fotón y del transporte de portadores.

2.5 Celdas solares de perovskita

Las perovskitas metal-orgánicas utilizadas para celdas solares en general se utilizan como capas intrínsecas, que tienen buena movilidad para ambos tipos de portadores. Para lograr una celda a partir de estos materiales se utiliza un concepto similar al de la celda p-i-n, generando una estructura del tipo: contacto de huecos-HTL-perovskita-ETL-contacto de electrones, donde HTL representa una capa de transporte de huecos (HTL por las siglas de *hole transport layer*) y ETL una capa de transporte de electrones (ETL por las siglas de *electron transport layer*). Las capas de contacto de huecos o electrones suelen ser metales como Ag, Au, Al o conductores transparentes como óxido estaño dopado con indio (ITO) u óxido de estaño dopado con flúor (FTO). El potencial V_{bi} quedará definido por la diferencia en la función de trabajo de los contactos.

Las capas de transporte cumplen una triple función, ser buenas conductoras del portador correspondiente, bloquear el paso al contacto del portador contrario, y lograr una buena alineación energética con la perovskita. Esto último busca reducir la diferencia energética entre la banda de conducción (valencia) de la perovskita con la banda de conducción (valencia) de la capa ETL (HTL), para disminuir las pérdidas en esas interfaces.

A los fines prácticos se puede hacer una analogía directa entre las celdas de perovskita y las celdas p-i-n [50] definiendo V_{bi} como la diferencia de la función de trabajo de los contactos de la celda. La capa de perovskita se comporta como la capa intrínseca y se asocia la capa p con la capa HTL y la capa n con la capa ETL.

2.6 Celdas solares orgánicas e híbridas

En las celdas orgánicas se tiene la presencia de excitones fuertemente ligados. Para poder extraer las cargas fotogeneradas será necesaria la disociación de los excitones, una estrategia para lograrla es a partir de la implementación de junturas. Este enfoque consiste en colocar una capa de semiconductor orgánico en contacto con otra capa orgánica, inorgánica o metálica. Para lograr la separación de cargas, se necesita generar un salto de energía que favorezca que uno de los portadores se quede en el material que absorbió el fotón y el otro portador pase al otro material. En general se habla de materiales donores, a los cuales transportan huecos después de la disociación, y aceptores a los que transportan electrones. En la mayoría de las celdas tanto donores como aceptores pueden contribuir a la fotocorriente.

Suponiendo una celda basada en una heterojuntura del tipo donor-aceptor donde ambos son semiconductores orgánicos, el funcionamiento de la celda se puede representar a partir de los pasos de la Figura 2.8: primero (1), se absorbe un fotón generando la aparición de un excitón; 2, el excitón difunde por gradiente de concentración hacia la interfaz, recorriendo una distancia característica $L_{dif,ex}$ antes de decaer al estado base; 3, el excitón que logra llegar a una interfaz sin decaer, se disocia en un electrón en el aceptor y en un hueco en el donador, gracias a la diferencia de energía entre el LUMO del donor (LUMO_D) y el LUMO del aceptor (LUMO_A); 4, una vez separados los portadores se mueven dentro de las capas semiconductoras hacia los contactos, limitados por su movilidad y longitudes de difusión.

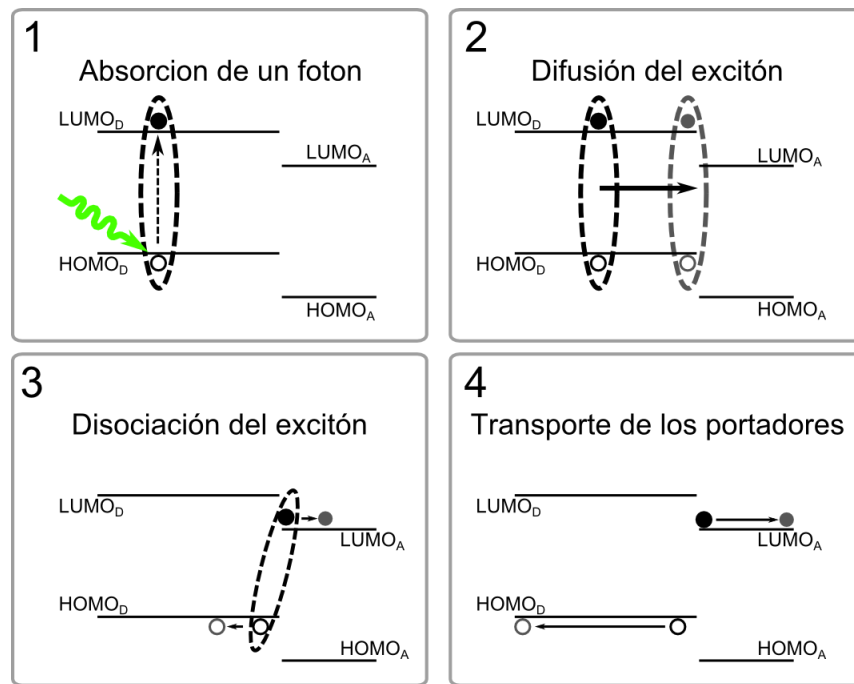


Figura 2.8. Procesos que ocurren en una celda solar orgánica basada en una heterojuntura donor-aceptor. 1, absorción de fotones y generación de excitones; 2, difusión del excitón, algunos llegarán a la juntura; 3, disociación del excitón a partir de un estado de transferencia de carga; 4, transporte de los portadores en dirección opuesta a la juntura.

La disociación de excitones se puede caracterizar con la probabilidad de disociación de excitones [51]:

$$P_{dis} = \frac{k_{dis}}{k_{dis} + k_{rec}} \quad (0.6)$$

donde k_{dis} y k_{rec} representa la tasa de disociación de excitones y la tasa de recombinación de excitones. En general la disociación de excitones se describe a partir de la generación de un estado

de transferencia de carga (CT, siglas de *charge transfer*), que consiste en la transferencia del electrón al aceptor (en el caso de generación en el donador). Este estado todavía mantiene la forma de un excitón por más que los portadores se encuentren en diferentes materiales. La separación de los portadores se dará gracias al alejamiento entre ambos, que provocará la disociación. El modelo más utilizado para la disociación del estado de transferencia de carga, k_{dis-CT} , es el conocido como modelo de Onsager-Braun [51]:

$$\begin{aligned}
 k_{dis-CT} &= c_{rec} \frac{J_1(2\sqrt{-2a_{dis}F})}{\sqrt{-2a_{dis}F}} \\
 c_{rec} &= \frac{3}{4\pi a^3} k_r e^{-E_b/k_b T} \\
 a_{dis} &= \frac{q^3}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r(k_b T)^2}
 \end{aligned} \tag{0.7}$$

donde J_1 representa a la función de Bessel de primer orden del primer tipo, q es la carga del electrón, ϵ_0 la permitividad dieléctrica del vacío, ϵ_r la permitividad dieléctrica relativa del material, k_b la constante de Boltzman, T la temperatura y F el campo eléctrico. c_{rec} es una constante que tiene en cuenta la separación espacial inicial entre el hueco y el electrón (a), la tasa de generación de excitones a partir de portadores libres (k_r) y la energía de enlace entre el electrón y el hueco (E_b) de un mismo excitón, definida por fuerzas de Coulomb. Es importante notar que este mecanismo produce una tasa de generación de portadores que puede ser influenciada por el campo eléctrico aplicado al dispositivo. En este modelo se considera una juntura unidimensional como la de la Figura 2.7. Si consideramos que los portadores pueden alejarse de la juntura en cualquier dirección pero de forma tridimensional [52], obtenemos el siguiente modelo:

$$\begin{aligned}
 k_{dis-CT3D} &= \frac{c_{rec3D}[1 - e^{-Fqr_s/k_b T}]}{Fqr_s / k_b T} \\
 c_{rec3D} &= A_{dis} e^{-E_b/kT}
 \end{aligned} \tag{0.8}$$

donde, A_{dis} es la frecuencia de escape de los portadores del estado de transferencia de carga y r_s es la distancia que deben recorrer los portadores para poder considerarse como portadores libres. Este modelo es matemáticamente más sencillo que el de Onsager-Braun, pero agrega otra variable, r_s , que no se puede obtener de mediciones. La comparación de estas expresiones en función del campo eléctrico se presenta en la Sección 7.1.2.

Otro posible mecanismo de disociación consiste en la disociación directa del excitón, mediante el tunelamiento del electrón hacia el aceptor (en el caso de generación en el donador) [52]. Este proceso asume que la energía del proceso de transferencia de carga de un material al otro ya es suficiente para la separación del excitón. La tasa de disociación de excitones que produce este modelo es la siguiente:

$$k_{dis-tunel} = \frac{k_{dis0} [1 - e^{-F\gamma\alpha/q}]}{F\gamma\alpha/q} \quad (0.9)$$

$$k_{dis0} = A_{tunel} e^{-2\gamma r_{tunel,0}}$$

donde γ es el radio de localización inversa, A_{tunel} la frecuencia de escape, α la polarizabilidad del excitón y $r_{tunel,0}$ la distancia de tunelamiento a campo cero. Si se comparan las ecuaciones 2.7 y 2.8 se puede ver que tienen exactamente la misma funcional al trabajar a temperatura constante. En la Figura 2.9 se puede ver la comparación de la tasa de disociación de excitones normalizada para ambos modelos en función de la tensión aplicada. El comportamiento funcional en el rango de -1 V a 1 V es muy similar a temperatura constante, lo que indica que en medidas de temperatura constante no se podrá distinguir cuál es el mecanismo dominante.

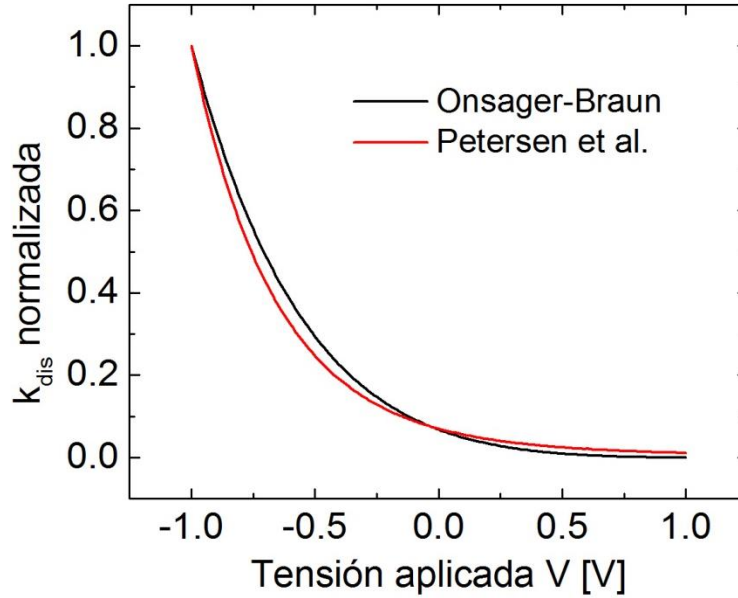


Figura 2.9. Tasa de disociación de excitones (k_{dis}) en función de la tensión aplicada según el modelo de Onsager-Braun [51] y el modelo de Petersen et al. [52]. Los valores utilizados para realizar las curvas fueron $V_{bi} = 0.6$ V, $d = 60$ nm, $\epsilon_r = 3$ y $r_s = 5.45$ nm.

A partir de la idea de una juntura donor-aceptor surge la celda orgánica más sencilla, conocida como celda de heterojuntura plana [12]. Esta celda consiste en una estructura del tipo

contacto/donor/aceptor/contacto, como se esquematiza en la Figura 2.10a. El inconveniente principal de estas celdas es que los espesores de las capas orgánicas deben ser menores a la longitud de difusión de excitones (del orden de entre 20 y 40 nm), para lograr que la mayor parte de los excitones fotogenerados lleguen a la interfaz. Esto influye negativamente en las características de la celda ya que evita una absorción completa de la luz.

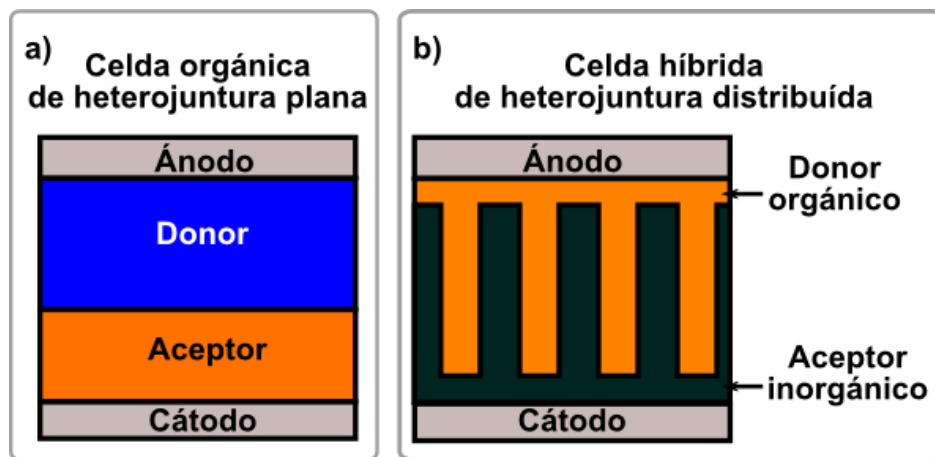


Figura 2.10. Esquema de una celda orgánica de heterojuntura plana (a) y de una celda híbrida de heterojuntura distribuida (b).

Una forma de abarcar el problema de la baja longitud de difusión y poder aumentar el espesor, y con este la cantidad de luz absorbida, es generando una heterojuntura distribuida. Este tipo de juntura consiste en la creación de una nano-estructura, que eleva la superficie de contacto entre el aceptor y el donador. Se genera una capa mixta (donor:aceptor) compuesta por canales nanométricos, lo que asegura que a una baja distancia desde donde se genera el excitón hasta una juntura donador aceptor (D-A). Esta estrategia se puede implementar utilizando un aceptor inorgánico, ya que estos materiales tienen la capacidad de generar nanoestructuras de forma y tamaños controlados, formando una celda híbrida de heterojuntura distribuida (ver Figura 2.10b) [53]. Al controlar la formación de la capa mixta se puede elevar el espesor, teniendo un mayor espesor de material orgánico que puede absorber luz (se suelen utilizar espesores de entre 100 a 500 nm).

3 Métodos experimentales

3.1 Preparación de sustratos

En este trabajo se utilizaron diferentes sustratos para la preparación de muestras y dispositivos: vidrio, cuarzo, vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con indio (ITO) y vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Sobre estos sustratos se realizaron depósitos de TiO_2 , PbI_2 y P3HT, para estudiar sus propiedades, utilizarlos para incorporar otras capas o aplicarle procesos químicos. Previamente a la incorporación de la primera capa, el sustrato se limpia con detergente en baño de ultrasonido de 20 minutos, luego se quita el excedente de detergente con agua bidestilada para luego secar con soplado de N_2 . Luego se limpia el sustrato con acetona e isopropanol, secando nuevamente la muestra con N_2 . En todos los casos los sustratos se dejan reposar en una plancha calefactora a 100 °C por 10 a 20 minutos, en atmósfera de aire.

3.2 Métodos de preparación de capas utilizados en este trabajo

3.2.1 Centrifugado

La técnica de preparación de capas por centrifugado o *spin-coating* es una de las más utilizadas a escala de laboratorio para obtener películas delgadas, debido a su sencillez y la buena calidad de las películas obtenidas. Consiste en incorporar sobre el sustrato una solución del material que conformará la capa, para luego comenzar el centrifugado (*spin-on*), que definirá una película de la solución, como se ve en el esquema de la Figura 3.1. Las variables que intervienen en la técnica son la aceleración con la que se inicia el centrifugado, la velocidad, las propiedades de viscosidad y densidad de la solución, definidas en mayor o menor medida por el solvente y la concentración utilizados [54]. El proceso concluye con el secado del solvente definiéndose así una capa sólida constituida por el soluto empleado. Si bien el secado del solvente comienza durante el centrifugado muchas veces se completa con un recocido térmico en una plancha calefactora, agregando la temperatura y el tiempo de recocido como variables para definir las características finales de la capa.

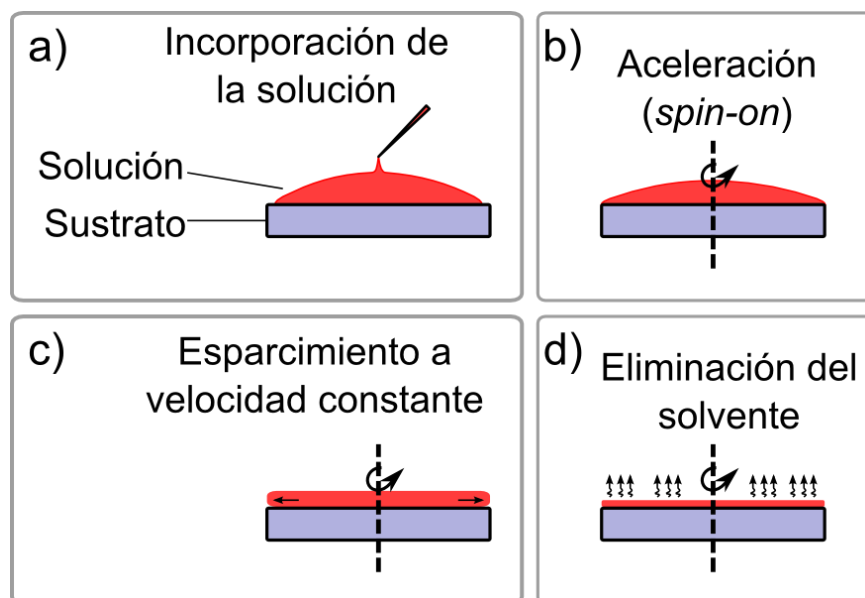


Figura 3.1. Esquema de la preparación de capas por centrifugado. a) Incorporación de la solución. b) Etapa de aceleración, comienzo del centrifugado (*spin-on*). c) Etapa de aceleración constante. d) Secado del solvente durante el *spin*.

Otra forma de obtener capas por la técnica de centrifugado, consiste en iniciar el centrifugado con la muestra limpia, incorporando la solución cuando la muestra se encuentra en movimiento. Esto puede ayudar a la obtención de capas uniformes en sustratos de baja afinidad con el solvente, o cuando se espera algún tipo de reacción entre la capa exterior del sustrato y el material que compone la solución.

3.2.2 Inmersión

La técnica de recubrimiento por inmersión o *dip-coating* consiste en sumergir el sustrato en una solución que contiene el material que conformará la capa (Figura 3.2a). Al extraer el sustrato a una velocidad constante se permite la generación de una película homogénea de la solución (Figura 3.2b), cuyo espesor dependerá de la solución, la velocidad, la temperatura y la afinidad del solvente con el sustrato. Luego de drenar el excedente de solución del sustrato (Figura 3.2c) se realiza la evaporación del solvente mediante recocido térmico que también promueve la sinterización de la capa (Figura 3.2d). Si el solvente es lo suficientemente volátil comienza mientras se extrae la muestra de la solución.

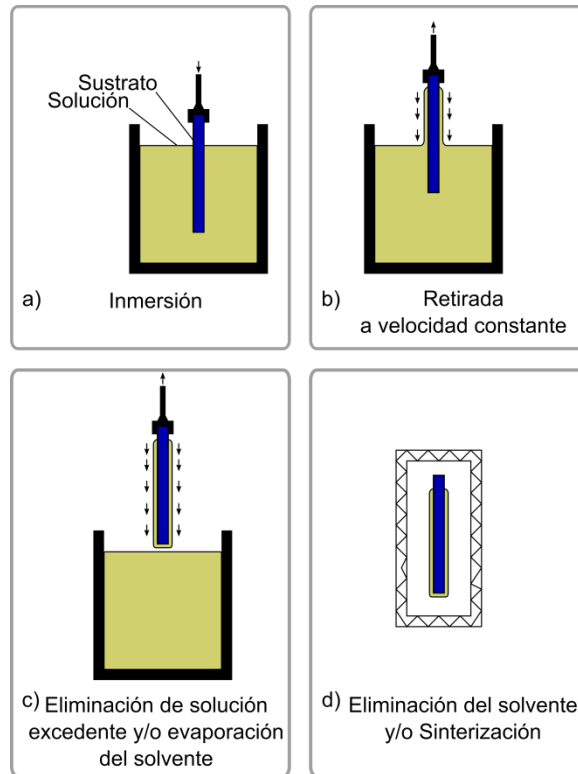


Figura 3.2. Esquema de la preparación de capas por el método de inmersión, a, b, c y d representan los pasos consecutivos para la formación de la capa.

3.2.3 Pulverizado pirolítico

La técnica de preparación de capas por pulverizado pirolítico o *spray pyrolysis* consiste en la generación de un aerosol de una solución, que contiene el material que conformará la capa. El aerosol se aplica sobre un sustrato colocado en una placa calefactora, como se observa en el esquema de la Figura 3.3. El aerosol se compone de gotas que inciden en dirección hacia el sustrato, cuyos tamaño y velocidad estarán definidos por las propiedades de la solución elegida y por las características del atomizador.

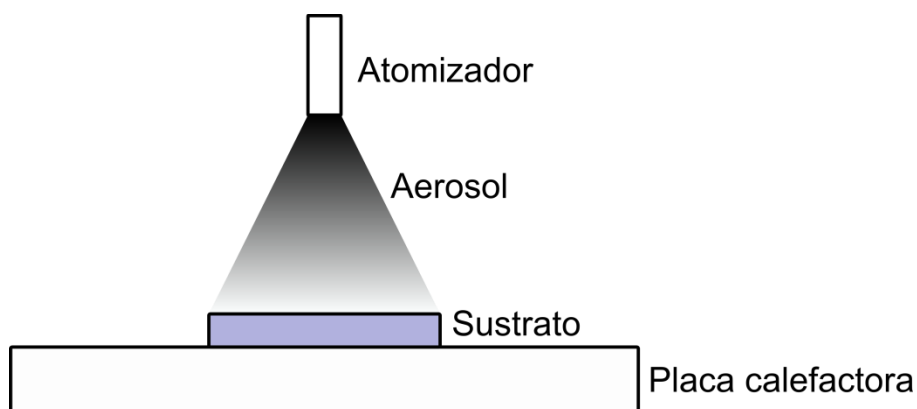


Figura 3.3. Esquema de la preparación de capas mediante por pulverizado pirolítico.

La temperatura del sustrato tiene una gran influencia en el proceso ya que define cómo llega el aerosol a la placa calefactora [55]. Al aumentar la temperatura pasa de una incidencia en forma de gotas a incidir directamente como polvo por la evaporación del solvente. La cantidad de ciclos de atomización y su duración permitirán controlar el espesor de la capa. Al finalizar la atomización el sustrato se deja en la plancha calefactora para permitir la sinterización completa del material.

3.2.4 Sol-gel

Un sol es una dispersión de partículas coloidales o polímeros en un solvente, generando un sistema en fase líquida. Un gel consiste en una estructura de partículas coloidales o polímeros rodeada por una fase líquida. El método sol-gel consiste en la preparación del sol y su posterior incorporación sobre un sustrato sólido como puede ser un vidrio, mediante técnicas de preparación desde fase líquida como *spin-coating*, *dip-coating* o *spray pyrolysis*. El proceso de gelificación se puede dar durante la incorporación de la solución o posteriormente dándole tiempo para que evolucione. Para terminar de definir la capa se aplica un proceso térmico para secar el solvente y luego se aplica otro proceso térmico de mayor temperatura para terminar la sinterización del material.

La técnica sol-gel se puede utilizar como un camino para obtener depósitos nano-estructurados a partir de la incorporación de un surfactante [56]. El surfactante es un material compuesto por moléculas con la capacidad de generar agregados macromoleculares. Al agregar el surfactante en el sol, estas macromoléculas quedaran dispersas tanto en el sol como en el gel. Al realizarse el secado del solvente el surfactante queda atrapado en la estructura del material que constituye la capa y se autoorganiza. Aplicando un tratamiento térmico de carbonización se elimina el surfactante atrapado, dejando una estructura sólida definida por los huecos ocupados por el surfactante.

3.2.5 Evaporación térmica de alto vacío

La evaporación térmica de alto vacío o VTE (por sus siglas en inglés, *Vacuum Thermal Evaporation*) es un método muy utilizado en laboratorio y en la industria de semiconductores y celdas solares, debido a que permite obtener capas de espesor controlable y con una baja concentración de impurezas. Consiste en colocar el polvo del material a evaporar en un recipiente metálico, en una cámara de vacío que llegue a presiones menores a 10^{-5} mbar. El recipiente o barquillo se calienta por efecto Joule haciéndole circular corriente (de 1 a 100 A dependiendo de la construcción del barquillo). La baja presión permite la evaporación del polvo que percibe una reducción de su punto de evaporación.

El vapor del material se emite del barquillo hacia la cámara según la forma del barquillo. La distancia entre el sustrato y el barquillo afecta en la relación entre material evaporado y el material que se deposita en el sustrato, permitiendo un menor consumo para cámaras donde esta distancia es reducida. Independientemente del tamaño esta técnica genera un desperdicio del material apreciable.

3.2.6 Evaporación térmica en bajo vacío

Una alternativa a la evaporación de alto vacío se encuentra en la evaporación de bajo vacío o baja presión, conocido como LP-VPD u OVPD, por *Low Pressure Vapor Phase Deposition* u *Organic Vapor Phase Deposition* [34]. La técnica LP-VPD se ha utilizado previamente para la preparación de capas orgánicas para LEDs orgánicos y celdas solares orgánicas [36], así también como para contactos eléctricos metálicos [57].

Esta técnica consiste en la sublimación del polvo del material a depositar en una zona caliente, que se genera dentro de una cámara de vacío con una presión entre 0.1 y 100 mbar. La zona caliente se genera con resistencias calefactoras (hornos en la Figura 3.4) que se utilizan para generar un gradiente de temperatura que favorezca la difusión del material hacia el sustrato. Para asegurar el transporte en la dirección deseada se incorpora un gas de transporte para generar un flujo de fondo o *by-pass*, y un flujo de apoyo que circula por el tubo de vidrio interno donde se produce la evaporación inicial del material (ver Figura 3.4). El sustrato se coloca en un porta-sustrato cuya temperatura se regula con un baño termostático, el cual permite fijar la temperatura a la que condensa el material evaporado. Esta técnica permite un control fino de las características morfológicas del crecimiento proporcionado por la cantidad de variables de control del proceso: la temperatura a la que se evapora el material (T_{evap}), la temperatura del sustrato (T_{sus}), el flujo de

by-pass (que define la presión de fondo), el flujo de transporte del material, el perfil de temperatura y el tiempo de la evaporación [35]. Al mismo tiempo, esta técnica permite un aprovechamiento muy alto del material debido a que la temperatura de las paredes de la cámara es mayor a la temperatura de condensación del material, favoreciendo que la mayor parte del material llegue al porta-sustrato [36].

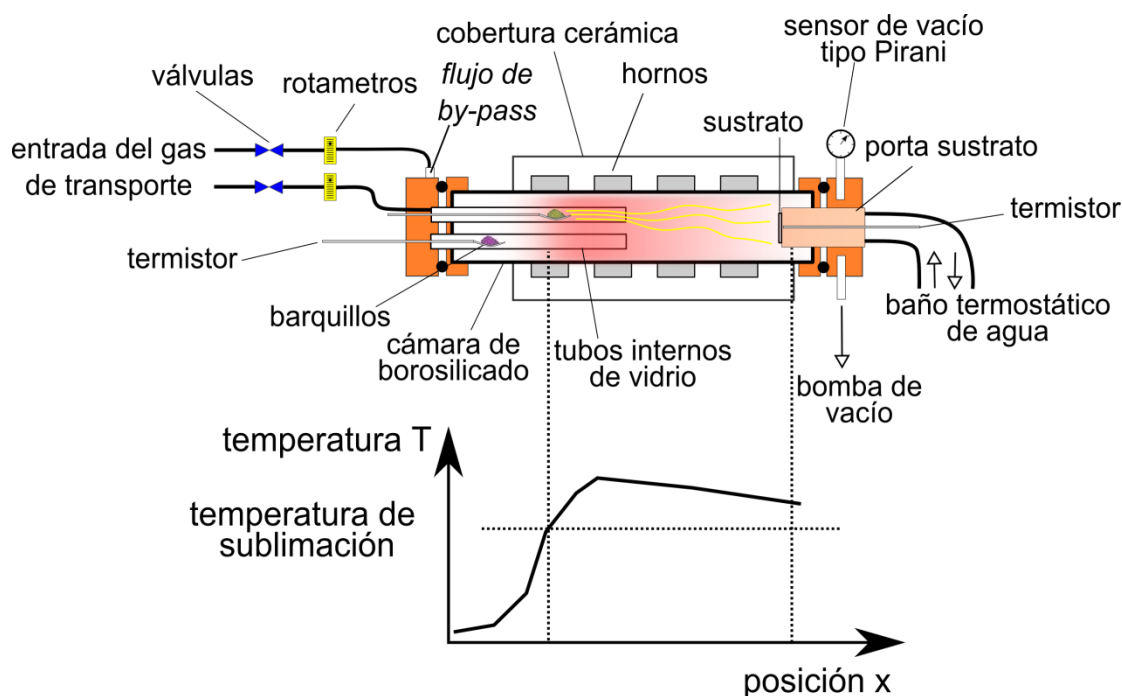


Figura 3.4. Diagrama de la cámara de evaporación LP-VPD utilizada en este trabajo. Se presenta un diagrama de la temperatura dentro de la cámara en función de la posición.

En este trabajo se utilizó una cámara desarrollada por el Dr. Marcos Soldera en el transcurso de su doctorado, y modificada en el desarrollo de esta tesis, cuya forma constructiva se corresponde a la esquematizada en la Figura 3.4. La cámara se desarrolló a partir de un tubo de borosilicato de 50 cm de largo y 5 cm de diámetro. Mediante una bomba mecánica se generan presiones menores a 0.1 mbar medidas con un sensor Pirani. Los perfiles de temperatura (esquematizados en la Figura 3.4) se generan a partir de 4 resistencias calefactoras u hornos de 1200 W, que se encuentran asociados a controladores PID que censan la temperatura mediante termocuplas en las paredes de la cámara y en la posición de los hornos. La medición de la temperatura en la que se evaporará el material se lleva a partir de resistencias de tipo Pt100 en forma de varillas, que además servirán de transporte para los barquillos que llevan el material. Los barquillos utilizados fueron de acero inoxidable, llevados a 400 °C dentro de la cámara antes de ser utilizados para los experimentos.

Las varillas se colocan dentro de tubos internos de borosilicato de 25 cm de largo y 12 mm de diámetro para facilitar el direccionamiento del vapor del material. El transporte de dicho vapor se realiza con un flujo de Ar controlado por rotámetros, fijado a 3 sccm (*Standard Cubic Centimeters per Minute*), que se introduce directamente en el extremo del tubo de vidrio. El flujo general de *bypass*, también de Ar, se fija a un valor de 10 sccm, generándose una presión de ≈ 3.4 mbar. El vapor viaja por la cámara hacia el sustrato que se encuentra a una temperatura controlada por un baño termoestabilizado de agua, que permite una variación de temperatura entre 40 y 80 grados, a partir de un controlador *on-off* asociado a una termocupla. Para saber la temperatura real del sustrato se utiliza una Pt100 que contacta directamente la parte trasera del portasustrato, con una pared de 2 mm entre el sustrato.

3.3 Métodos de caracterización de capas semiconductoras

3.3.1 Caracterización estructural

La estructura de las capas semiconductoras se estudió a partir de dos métodos:

Microscopía electrónica de barrido o SEM (siglas de *Scanning Electron Microscopy*): Esta técnica consiste en incidir sobre la superficie de la muestra con un haz enfocado de electrones acelerados con un potencial eléctrico, realizando un barrido sobre la superficie. La interacción de estos electrones con el material produce diferentes fenómenos. En este trabajo se utilizaron los electrones secundarios provenientes de la interacción con la muestra, que corresponden a electrones emitidos de una profundidad máxima de 10 nm desde la superficie [58]. Dependiendo de la topología difiere la intensidad de electrones secundarios.

En este trabajo se utilizó la técnica SEM para observar la conformación de las capas depositadas a escala nanométrica. Se realizaron imágenes de la superficie de las capas, realizando recubrimientos de oro en los casos que la mala conductividad de las capas evitaba obtener buenas imágenes. También se tomaron de sección transversal utilizando la técnica de haz de iones focalizados o FIB (siglas de *Focussed Ion Beam*) [59] para extraer porciones de la muestra que luego se examinaron con SEM; se hará referencia a este tipo de imágenes como vistas de corte. Para algunas muestras, se realizaron cortes mecánicos de la muestra para observar la morfología de la sección transversal; se hará referencia a estas imágenes como vistas de canto.

Difracción de rayos X (XRD, siglas de X-ray diffraction): Esta técnica se basa en el descubrimiento de Bragg de la interacción de los rayos X con materiales cristalinos [60]. Dependiendo del ángulo de incidencia de los rayos X se podrá ver interferencia constructiva o destructiva, proveniente de las reflexiones de los rayos en diferentes planos cristalográficos. Esto genera que cada material tiene un diagrama de difracción (intensidad vs ángulo de incidencia) diferente. Bajo este principio se puede caracterizar una muestra desconocida contrastando con bases de datos, para identificar el o los materiales que la componen, así como también la orientación que poseen los cristales que componen la capa.

En este trabajo, además de utilizar esta técnica para identificar la composición de capas se utilizó para estudiar los tamaños relativos de los cristales, comparando muestras del mismo material cambiando las condiciones de preparación. A partir del ancho del pico principal de difracción a media altura (*Full Width at Half Maximun*, conocido como FWHM) se aplicó la relación de Scherrer [61] para extraer información relativa sobre los tamaños de los cristales obtenidos, $l \approx \text{FWHM}^{-1}$, donde l es el tamaño promedio suponiendo un cristal esférico. Para cristales no esféricos el valor de l no tiene una significación directa, pero es válida la relación para comparar cristales de un mismo material.

3.3.2 Transmitancia, absorbancia y reflectividad

Para evaluar la capacidad de diferentes materiales semiconductores como candidatos para conformar celdas solares, es necesario conocer sus capacidades de interacción con la luz. Cuando luz de intensidad I_0 incide sobre una película delgada o un conjunto de capas, parte de esa radiación se refleja (I_R), otra parte se transmite (I_T) y otra parte se absorbe (I_A). A partir de definir la intensidad total como $I_0 = I_A + I_R + I_T$, se obtiene la siguiente expresión:

$$1 = \frac{I_A + I_R + I_T}{I_0} \quad (3.1)$$

$$1 = A + R + T$$

Donde A se conoce como absorbancia, R como reflectividad y T como transmitancia. Idealmente la capa activa de una celda solar debería absorber toda la radiación absorbente, mientras que otras capas deberían transmitir o reflejar todo. La medición de estos parámetros permite tener una idea de qué tan alejados estamos de los materiales ideales, y por lo tanto diseñar nuestro sistema en función de esas limitaciones.

Todas estas propiedades ópticas dependen de la longitud de onda, por lo que la medición de estos parámetros se realiza con luz monocromática. Para medir la transmitancia $T(\lambda)$ se ilumina primero un fotodetector con el espectro a utilizar obteniendo una señal $I_{d,0}(\lambda)$ y luego se ilumina con la muestra a medir en el camino óptico, generando la señal $I_{d,M}(\lambda)$. A partir de esta medición se obtiene $T(\lambda) = I_{d,M} / I_{d,0}$.

Para la medición de la reflectividad $R(\lambda)$ existen diversas estrategias, en este trabajo se utilizó la que implementa el uso de una esfera integradora. Se ilumina un lado de la esfera con la radiación monocromática incidiendo sobre la muestra que se encuentra en el otro extremo por adentro de la esfera. La muestra se coloca con ángulo de inclinación fija respecto al haz incidente. La esfera promueve múltiples reflexiones, que permiten captar la mayor parte de la luz reflejada con un fotodetector ubicado en la esfera. La señal medida con la muestra $I_{R,M}(\lambda)$ se relaciona con la señal medida para una referencia de reflectividad conocida, $I_{R,ref}(\lambda)$ de reflectividad $R_{ref}(\lambda)$. A partir de esto se calcula el espectro de reflectividad según:

$$R(\lambda) = \frac{I_{R,M}(\lambda)R_{ref}(\lambda)}{I_{R,ref}(\lambda)} \quad (3.2)$$

Las medidas de R y T nos permiten obtener la expresión de la absorbancia de nuestra muestra, $A(\lambda) = 1 - T(\lambda) - R(\lambda)$, que llamaremos absorbancia real. Para cuestiones prácticas en muchos casos se desprecia la reflectividad ya que su valor es muy bajo en la región de absorción de la muestra, o porque presenta un comportamiento constante con λ . A partir de esto se define la absorbancia aproximada $A_a = 1 - T(\lambda)$, que en la mayoría de los casos permite analizar cuantitativamente el espectro en el intervalo de λ donde el material absorbe.

Los valores de R y T de la capa caracterizada dependerán no solo del material, sino también del espesor de la capa. Para espesores bajos (dependerá de cada material) se producen efectos de interferencia dentro de las capas [62]. Se puede relacionar las mediciones de R y T con el índice de refracción complejo del material $n_C(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda)$ [62], donde n es el coeficiente de refracción y k es el coeficiente de extinción. Esto permite obtener un parámetro para caracterizar el material que no depende del espesor, a partir de mediciones de capas individuales [63].

El coeficiente de extinción permite caracterizar la capacidad de absorción del material a partir del coeficiente de absorción el espectro de absorción del material $\alpha(\lambda) = 4\pi k(\lambda)/\lambda$. El coeficiente α permite definir la relación conocida como ley de Beer para la intensidad absorbida de una capa de material:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (3.3)$$

Donde I_0 es la intensidad de luz que incide en la película y x la distancia medida desde el lugar donde incide la luz. De la ecuación 3.3 se puede concluir que materiales con mayor coeficiente de absorción necesitarán un menor espesor para absorber la totalidad de la luz. Esta relación será válida siempre que el espesor este en el orden o sea mayor a $1/\alpha$. Cuando el espesor sea menor, si bien no vale la ecuación 3.3, se puede asegurar que parte de la intensidad de la luz no será absorbida.

3.3.3 Corriente limitada por cargas espaciales

Para evaluar la capacidad de transporte de portadores se suelen utilizar diversos parámetros, uno de los más utilizados es la movilidad. Una de las formas de obtenerla es a partir del ensayo corriente limitada por cargas espaciales o *Space Charge Limited Current* (SCLC) [64]. Este ensayo consiste en la medición de la curva tensión-corriente a oscuras de un dispositivo del tipo conductor/semiconductor/conductor. Los metales se eligen de tal forma que la función de trabajo de ambos metales se encuentre alineada con la banda de conducción, o con la banda de valencia. Este dispositivo generará corrientes de un solo portador, electrones (huecos) al elegir contactos afines a la banda de conducción (valencia).

Para campos eléctricos bajos la densidad de corriente respeta la ley de Ohm, evidenciando que la conductividad del dispositivo está dominada por la densidad de portadores presente. Considerando que solo se produce corriente de electrones, la ley de Ohm para la densidad de corriente se puede escribir de la siguiente forma:

$$J(F) = qn_0\mu_n F \quad (3.4)$$

donde n_0 es la concentración de electrones a oscuras, μ_n la movilidad de electrones y F el campo eléctrico, que se puede definir como $F=V/L$, donde V es la tensión aplicada y L el espesor de la capa semiconductor.

Para campos suficientemente grandes, el nivel de inyección de cargas desde los contactos es muy elevado, lo que produce que por repulsión electromagnética los portadores se comporten como una nube de portadores libres. En esta situación la corriente deja de estar dominada por la concentración de portadores y pasa a estar dominada por la movilidad. Si la densidad de trampas en el

semiconductor es despreciable se puede expresar la dependencia $J(V)$ según la ecuación de Mott-Gruney [64]:

$$J(V) = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu \left(\frac{V^2}{L^3} \right) \quad (3.5)$$

donde, ε_r es la permitividad dieléctrica relativa del semiconductor y ε_0 la permitividad dieléctrica del vacío. Se puede notar que a diferencia de la ecuación 3.4, la dependencia de la densidad de corriente en este régimen pasa a ser cuadrática con la tensión, en lugar de lineal. Utilizando un gráfico del tipo $\log(J)$ vs $\log(V)$ se puede identificar fácilmente el cambio de régimen. Las ecuaciones 3.4 y 3.5 quedan escritas de las siguientes formas:

$$\log(J) = \log\left(\frac{qn_0\mu}{L}\right) + \log(V) \quad (3.6)$$

$$\log(J) = \log\left(\frac{9}{8} \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \mu}{L^3}\right) + 2\log(V) \quad (3.7)$$

Al ajustar la curva con una función lineal el gráfico $\log(J)$ vs $\log(V)$ en el régimen de cargas espaciales, se puede obtener μ de la ordenada al origen. Para esto solo es necesario conocer el espesor de la capa semiconductor, contando con valores de ε_r presentados en la bibliografía.

Es importante considerar que el modelo de la ecuación 3.7 solo se cumple cuando el nivel de defectos del material es bajo. Cuando la presencia de los defectos es importante la dependencia de la densidad de corriente con la tensión deja de ser cuadrática. Esto deja sin validez la ecuación 3.7, generando la necesidad de utilizar modelos más complejos como los presentados por Murgatroyd [65].

3.3.4 Fotoconductividad resuelta espectralmente

Para caracterizar la respuesta espectral de un semiconductor se puede hacer a partir de métodos ópticos, como los presentados en la Sección 3.3.2, pero estos métodos no tienen en cuenta las propiedades electrónicas del material. Un camino para obtener una caracterización más completa es a partir de mediciones de fotoconductividad.

Cuando se ilumina una muestra semiconductor la cantidad de portadores libres aumenta, provocando un aumento en la conductividad σ con respecto a la conductividad a oscuras, este efecto

se conoce como fotoconductividad. Se puede representar la conductividad efectiva al iluminar a partir de la siguiente ecuación.

$$\sigma = \sigma_{osc} + \sigma_{foto} \quad (3.8)$$

donde $\sigma_{osc} = q(\mu_n n_0 + \mu_p p_0)$, con n_0 (p_0) la densidad de electrones (huecos) a oscuras, y $\sigma_{foto} = q(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p)$, con Δn (Δp) la densidad de electrones (huecos) fotogenerados.

Los ensayos de fotoconductividad consisten en iluminar una muestra semiconductor a la que previamente se le depositaron dos contactos coplanares de un mismo metal, con separaciones del orden de 1 mm. Se aplican campos del orden de 100 V/cm, provocando una corriente que en general responde a un comportamiento óhmico (campos bajos con respecto al efecto de SCLC). Esta corriente será dominada por el efecto de la fotoconductividad ya que está es algunos órdenes de magnitud mayor que la conductividad a oscuras del material.

Durante el ensayo espectral, se ilumina la muestra con luz monocromática similar a la utilizada para ensayos de eficiencia cuántica externa (Sección 3.4.2), y luego se mide la corriente generada al aplicar un campo eléctrico de 100 V/cm. Para evitar medir la conductividad a oscuras se utiliza la técnica *lock-in* en conjunto con un troceador en el camino de la luz. A partir de la medición de corriente se utiliza una celda solar de referencia (respuesta espectral conocida) para normalizar la corriente producto de la fotoconductividad, según la intensidad de la lámpara para cada longitud de onda. Conociendo el espesor de la muestra, la separación y el ancho de los contactos se pueden obtener valores de la fotoconductividad obtenida.

A partir de la fotoconductividad espectral se puede tener una idea de la capacidad del material de transportar los portadores fotogenerados. También se puede tener una aproximación de la energía del gap del material. Por otro lado, en semiconductores complejos como las perovskitas, pueden aparecer otros materiales en su interior como PbI_2 , que según la proporción pueden manifestarse en el espectro de absorción del material. La medición de fotoconductividad espectral muestra si estos materiales no deseados tienen una participación en el transporte de los portadores.

3.3.5 Patrón de portadores fotogenerados en estado estacionario

Como se mencionó en la Sección 2.1, uno de los parámetros que permiten caracterizar la calidad de un semiconductor es la longitud de difusión (L_{dif}), relacionada al grado de defectos y a la recombinación del material. Un método posible para caracterizar esta magnitud se conoce como

patrón de portadores fotogenerados en estado estacionario o *Steady State Photocurrent Grating* (SSPG) [66]. Consiste en iluminar con dos haces monocromáticos y coherentes de intensidad I_1 e I_2 de forma de lograr un patrón de interferencia de período Λ . Entonces, la intensidad resultante en la dirección ortogonal a las franjas de interferencia queda definida como:

$$I(x) = (I_1 + I_2) \left[1 + \gamma_0 \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right] \quad (3.9)$$

donde γ_0 es un factor que manifiesta la pérdida de definición de las franjas de interferencia debido a coherencia parcial entre los haces, vibraciones mecánicas y dispersión de la luz. El período se relaciona con el ángulo θ que definen los haces incidentes, según la ecuación:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{[2 \sin(\theta / 2)]} \quad (3.10)$$

donde λ es la longitud de onda utilizada.

El experimento consiste en iluminar una muestra semiconductor de forma tal que patrón de interferencia se genere de forma perpendicular a la línea que se define entre dos contactos metálicos, como se puede ver en la Figura 3.5. A la muestra se le aplica una tensión V que por la fotoconductividad del material genera una corriente I , que se mide a partir de un amplificador *lock-in*. En la Figura 3.6 se ve un esquema completo del *setup* para poder iluminar la muestra con el patrón de interferencia: se hace pasar el haz del láser por un divisor de haz (BS por las siglas de *beam splitter*) y a partir de modificar el ángulo de los espejos E_1 y E_2 y la distancia entre la muestra y el BS, se puede modificar el ángulo de incidencia de los haces θ .

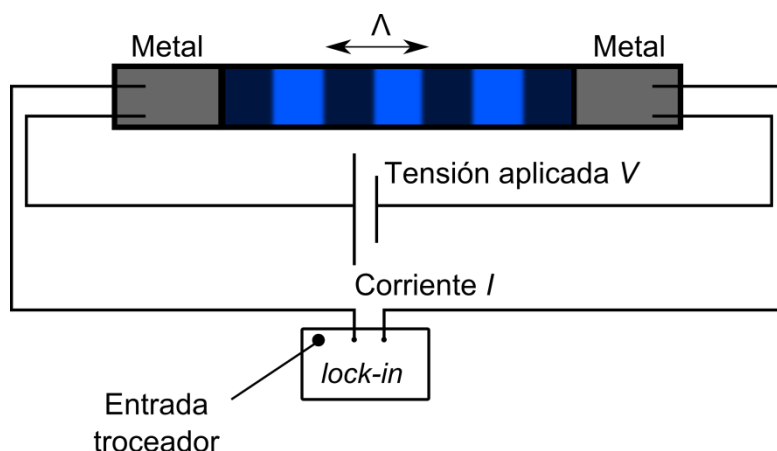


Figura 3.5. Esquema del patrón de interferencia en una muestra semiconductor para el *setup* de SSPG. Se muestra la conexión realizada a la muestra para poder medir la fotoconductividad.

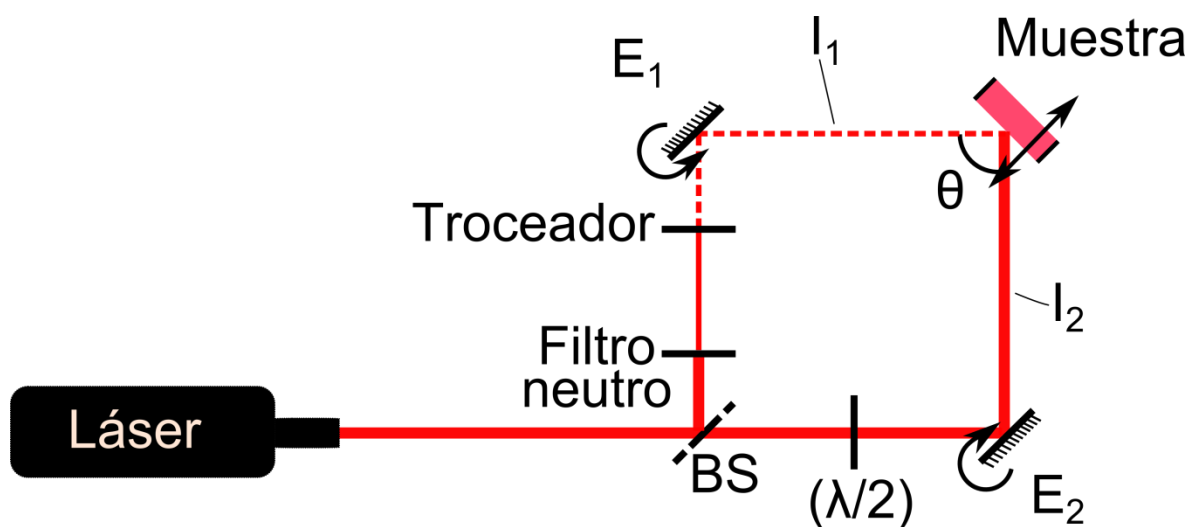


Figura 3.6. Esquema de un *setup* de SSPG. Los dos haces coherentes se generan a partir de un divisor de haz (BS, siglas de *beam splitter*). El filtro neutro se utiliza para disminuir la intensidad del haz I_1 con respecto al I_2 . Considerando que el BS no cambia las fases de los haces, el filtro $\lambda/2$ se coloca para lograr la condición de haces no coherentes, evitando la interferencia. Para definir el ángulo de incidencia θ se define la posición de la muestra y se ajustan los espejos E_1 y E_2 para que interfieran el centro.

En uno de los brazos del láser (I_1 en la Figura 3.6) se coloca un filtro neutro para disminuir la intensidad relativa entre los dos haces. Sobre el haz de menor intensidad se agrega un troceador para poder medir la diferencia de fotocorriente con el amplificador *lock-in*. Se busca una relación de intensidades de 1/10 para que la densidad de portadores fotogenerados de fondo (producida por el haz I_2) sea alta, en comparación a la producida por el haz I_1 . La técnica consiste en tomar la medición de la corriente generando el patrón de interferencia, cuando los haces son coherentes (I_{coe}), y luego repetir la medición cuando los haces son incoherentes y no generan interferencia (I_{inc}).

Para lograr la condición incoherente se agrega un filtro $\lambda/2$ en el camino del haz de mayor intensidad. A partir de estas corrientes se puede definir el cociente $\beta = I_{coe} / I_{inc}$.

La generación de total de portadores quedará definida como $G = G_0 + \Delta G(x)$, donde G_0 es la generación de fondo producida por el haz fuerte I_2 , y $\Delta G(x)$ es la diferencia de generación producto del patrón de interferencia. Considerando que el campo eléctrico es bajo (en el orden de 100 V/cm), se puede plantear la ecuación de continuidad de difusión ambipolar:

$$D \frac{d^2 N}{dx^2} - R(N) + G = 0 \quad (3.11)$$

donde N es la concentración de portadores, R la tasa de recombinación y D la constante de difusión efectiva. Esta técnica se aplica en general a semiconductores intrínsecos y no aplica ningún tipo de medición selectiva del tipo de portadores, por esto los resultados se consideran ambipolares, y dependiendo de la naturaleza del material se acercarán a los valores reales de alguno de los portadores.

La constante de difusión efectiva D se puede relacionar con la longitud de difusión ambipolar L_{amb} y con el tiempo de vida medio de los portadores τ . Para poder hallar L_{amb} es necesario encontrar la relación con D y τ . La tasa de recombinación generalmente depende de la concentración, en este experimento la concentración será proporcional a la tasa de generación G , como $N \approx G^{1/\alpha}$, donde α es una constante que varía entre 0.5 y 1 [67]. Considerando que en estado estacionario $R=G$, la tasa de recombinación se puede escribir como:

$$R = cN^{1/\alpha} = \frac{N}{\tau(N)} \quad (3.12)$$

donde c es una constante de proporcionalidad. G tiene una componente continua en x y otra sinusoidal, $g(x)$, que tendrá una intensidad reducida si $I_2 \gg I_1$. Esto determina que la concentración de portadores N se pueda escribir como $N = n_g + N_0$, donde n_g es la concentración de portadores provenientes de la componente sinusoidal y N_0 es la concentración de portadores provenientes de la iluminación continua. A partir de esto se puede escribir la ecuación de continuidad para el exceso de portadores como:

$$\alpha D \frac{d^2 n_g}{dx^2} - \frac{n_g}{\tau(N_0)} + \alpha g = 0 \quad (3.13)$$

Relacionando D con la constante de difusión que se obtendría de la ecuación 3.11, se puede realizar la siguiente relación:

$$L_{amb} = \sqrt{\alpha D \tau (N_0)} \quad (3.14)$$

Considerando las ecuaciones 3.9 y 3.14, y relacionándolas con la fotoconductividad de la muestra, se puede deducir la relación entre la corriente que se mide cuando hay interferencia entre los haces (I_{coe}) y la corriente que se mide cuando no existe la interferencia (I_{inc}), $\beta = I_{coe}/I_{inc}$, según la siguiente ecuación [66]:

$$L_{amb} = \left(\frac{\Lambda}{2\pi} \right) \left[\alpha^{1/2} \gamma_0 \sqrt{\frac{2}{1-\beta}} - 1 \right]^{1/2} \quad (3.15)$$

La ecuación 3.15 se puede describir para realizar el gráfico conocido como Balberg *plot* [67]:

$$\sqrt{\frac{2}{1-\beta}} = \frac{1}{\sqrt{\gamma \gamma_0^2}} \left(\frac{1}{\Lambda^2} \right) (2\pi L_{amb})^2 + \frac{1}{\sqrt{\gamma \gamma_0^2}} \quad (3.16)$$

Representando $\sqrt{2/(1-\beta)}$ en función de Λ^{-2} , y realizando un ajuste lineal del tipo $Y=cX+d$, se puede obtener una expresión para L_{amb} según la expresión:

$$L_{amb} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{d}} \quad (3.17)$$

Para definir el rango de valores de Λ es necesario estimar el valor de la longitud de difusión que se espera medir, esto es importante porque puede generar la necesidad de utilizar un *setup* muy grande para períodos grandes (θ chicos). En general, para períodos iguales o menores a L_{amb} , la mayoría de los portadores llegan al otro contacto, dando $I_{coe} \approx I_{inc}$. Para períodos tales que $\Lambda \gg L_{amb}$ se obtiene un efecto opuesto, la mayoría de los portadores no logran salir de las franjas oscuras, generando que I_{coe} tienda a cero.

3.4 Métodos de caracterización de celdas solares

3.4.1 Curva tensión-corriente

La medición de la curva tensión-corriente (I-V) es la medición más común utilizada para caracterizar celdas solares, ya que permite la obtención de los parámetros fundamentales de la celda como son la eficiencia (η), la densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC}), la tensión de circuito abierto (V_{OC}) y el factor de llenado (FF) (definidos en la Sección 2.4). El ensayo consiste en iluminar la celda con una lámpara de espectro conocido; en este trabajo se utilizó una lámpara de arco de Xenón con filtros que ajustan el espectro al AM 1.5 [68], que es el espectro estandarizado para medición de celdas solares de aplicación terrestre. Para la obtención de los parámetros se asegura que la intensidad de la luz que incide sobre la muestra (I_0) sea de 100 mW/cm^2 , lo que se realiza utilizando una celda de referencia, definiendo la posición de medición de nuestra muestra donde la J_{SC} de la referencia sea la tabulada para dicha intensidad. La medición de la corriente y la tensión se realiza mediante un electrómetro o *Source Meter Unit* (SMU), que cumple la función de alimentar la celda con una tensión fija y al mismo tiempo ir censando la corriente generada (ver Figura 3.7). Para las mediciones de este trabajo se implementaron medidas a 2 puntas, donde la aplicación de tensión se realiza por los mismos cables por donde se censa la corriente. Se realizaron mediciones a 2 puntas y no a 4 [58] debido a que el área de los contactos era reducida (0.785 mm^2), para colocar dos contactos eléctricos sobre el mismo contacto.

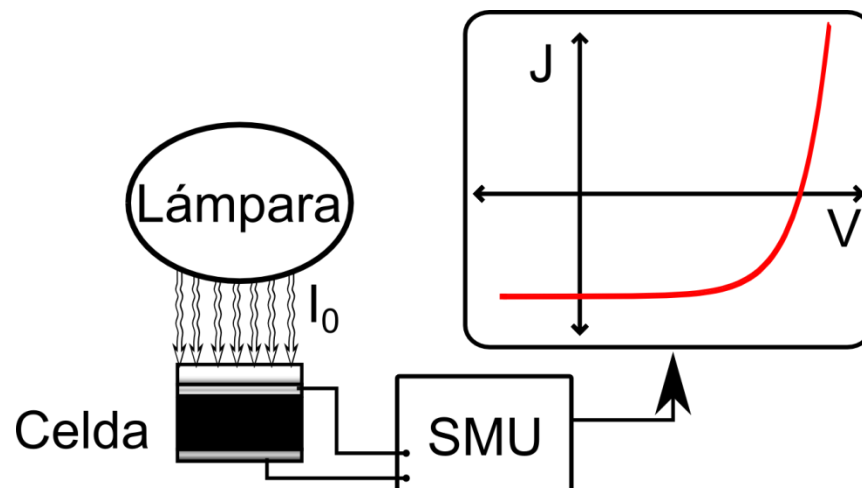


Figura 3.7. Esquema de la medición de curvas tensión-corriente utilizando un equipo tipo *Source Meter Unit* (SMU).

3.4.2 Eficiencia cuántica externa

La eficiencia cuántica externa (EQE) se define como la razón entre los portadores que aportan a la fotocorriente de una celda y de los fotones que inciden en la superficie de la celda, para diferentes longitudes de onda (λ). La medición de EQE se realiza iluminando una celda con luz monocromática, generada por un monocromador (ver Figura 3.8), y censando la corriente de cortocircuito que genera la celda mediante un amplificador *lock-in* conectado al troceador que se encuentra en el camino de la luz monocromática. La medición directa permite obtener la corriente de cortocircuito en función de la longitud de onda, pero esta medición depende del espectro de la lámpara utilizada. Para obtener el valor de EQE, se mide J_{SC} vs λ a la celda y a una celda de referencia cuya EQE sea conocida, considerando que ambas celdas se encuentran completamente iluminadas y que la iluminación es uniforme. De esta manera, el valor de EQE se puede obtener según la siguiente ecuación, donde $EQE_{muestra(ref)}$ representan la EQE de la muestra (celda de referencia) y $J_{SC,muestra(ref)}$ representa la densidad de corriente de cortocircuito medida para la muestra (celda de referencia).

$$EQE_{muestra}(\lambda) = \frac{J_{SC,muestra} EQE_{ref}}{J_{SC,ref}} \quad (3.1)$$

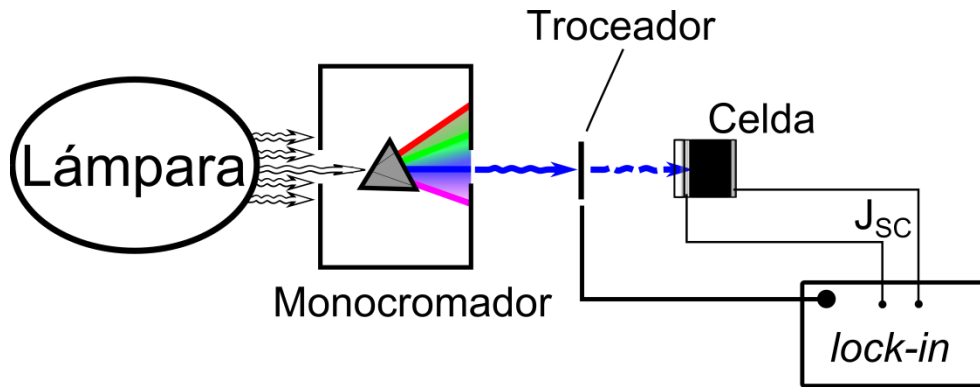


Figura 3.8. Esquema de medición utilizando para obtener la respuesta espectral de una celda, utilizando un amplificador de tipo *lock-in* para censar la corriente.

4 Preparación y caracterización de capas semiconductoras inorgánicas

4.1 TiO₂ preparado por pulverizado pirolítico (*spray pyrolysis*)

4.1.1 Condiciones de la preparación

Se utilizó la técnica *spray pyrolysis* para obtener capas densas de TiO₂ que serán utilizadas para celdas planas basadas en la perovskita CH₃NH₃PbI₃ (MAPI), donde el TiO₂ cumple la función de capa transporte de electrones [69]. Se prepararon capas de TiO₂ sobre vidrio para realizar las caracterizaciones incorporadas en esta sección. También se realizaron capas sobre vidrio cubierto por FTO para depositar encima PbI₂ y luego obtener la perovskita MAPI.

Se parte de una solución de disopropóxido de bis acetil acetonato de titanio diluido en alcohol isopropílico provista por Aldrich, 75% p/p, y se disuelve en alcohol isopropílico para llegar a una relación de 0.2 M. La preparación de la capa se realiza con un aerógrafo TLC *Sprayer* de Merck que se coloca a una altura de aproximadamente 30 cm del sustrato. Los sustratos se colocan sobre una plancha calefactora para llegar a una temperatura de 450 °C, en la cual se realizan 4 u 8 ciclos de atomización de 20 segundos de duración, dejando un tiempo de espera de 1 minuto entre cada uno de ellos. Terminado el proceso se aumenta la temperatura hasta 500 °C dejando que finalice el proceso de sinterización durante una hora a esta temperatura.

4.1.2 Caracterización de los depósitos

En la Figura 4.1 se presenta el espectro de absorbancia aproximada de capas de TiO₂ sobre vidrio con 4 y 8 ciclos de atomización, y el espectro de un vidrio sin ningún cubrimiento. Considerando la absorbancia a partir de 330 nm se puede observar un aumento de la misma al incorporar la capa de TiO₂, en comparación con la absorbancia del vidrio. También se puede observar un aumento al pasar de 4 a 8 ciclos, lo que indica un mayor espesor de la capa realizada con mayor número de ciclos.

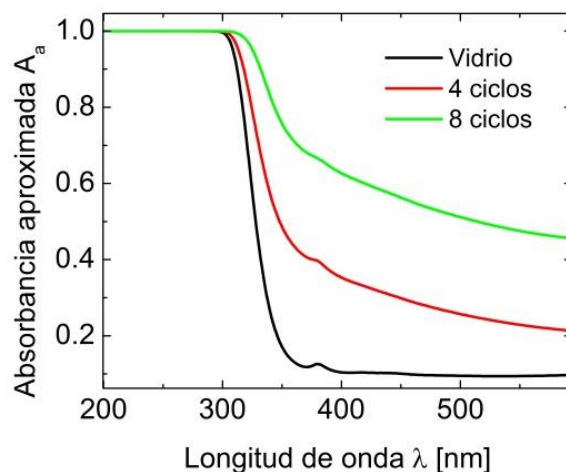


Figura 4.1. Absorbancia aproximada (A_a) vs longitud de onda (λ) de films de TiO_2 crecidos por *spray pyrolysis* sobre vidrio, variando la cantidad de ciclos de atomización.

Para celdas de perovskita se suelen utilizar capas de TiO_2 de espesores de entre 20 y 60 nm. La imagen SEM de corte de una capa de TiO_2 realizado con 4 ciclos sobre vidrio (ver Figura 4.2) muestra un espesor del orden de los 48 nm que se mantiene de forma uniforme en la zona abarcada por el corte. De la observación de la superficie se puede concluir que la capa es uniforme con la aparición de algunas grietas, que pueden ser producto de partículas en la superficie del sustrato, no removidas en el proceso de limpieza, lo que se puede solucionar aumentando los tiempos de limpieza o probando con otros solventes. Por la forma de la superficie se puede afirmar que las capas obtenidas tendrán una rugosidad reducida, con un grado bajo de discontinuidades.

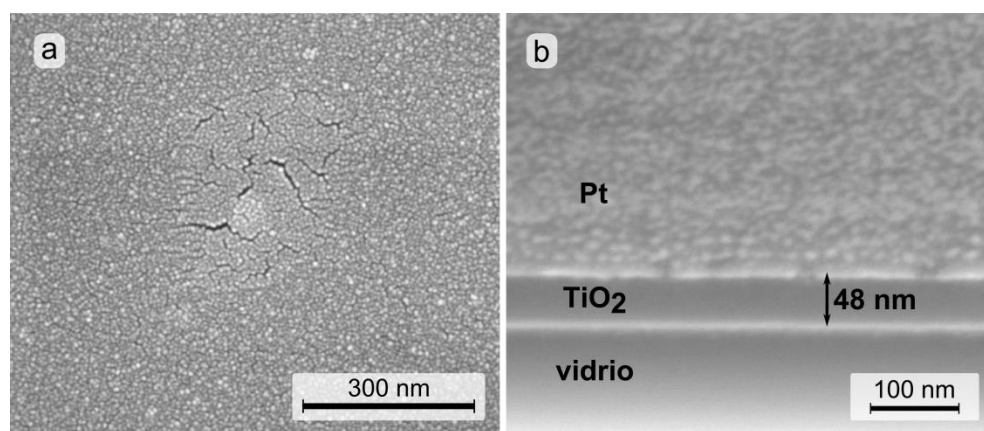


Figura 4.2. Imagen SEM de la superficie (a) y de corte (b) de una capa de TiO_2 preparada sobre vidrio por *spray pyrolysis* con 4 ciclos de atomización. Para la imagen SEM se realizó un cubrimiento con Au, mientras que para realizar el corte con haz de iones focalizados (FIB) se realizó un cubrimiento con Pt.

4.2 TiO₂ denso y mesoporoso preparado por el método sol-gel

4.2.1 Condiciones de preparación

El TiO₂ mesoporoso es uno de los materiales más utilizados para la preparación de celdas híbridas debido a su abundancia, bajo costo, y la posibilidad de obtener nanoestructuras por diversos caminos [53]. La técnica sol-gel, particularmente, permite un buen control del crecimiento de la estructura porosa, pudiendo ajustar el tamaño de los poros y sus propiedades variando las condiciones de preparación. Para este trabajo se tomó como referencia los métodos presentados en el trabajo de Violi et. al [70], donde se hace una caracterización estructural detallada de la influencia de los parámetros de preparación de las capas. En esta sección se presentará una reproducción de algunos detalles estructurales de estos depósitos, pero se hará foco principalmente en propiedades electrónicas.

La preparación de capas de titania se realizó sobre sustratos de vidrio recubiertos con óxido estaño dopado con indio (ITO). Los sustratos de ITO utilizados fueron de Delta Technologies, con un espesor de 130 nm y una resistividad baja entre 5 Ω/cm^2 y 15 Ω/cm^2 . Las muestras constaron en capas de TiO₂ mesoporoso preparadas directamente sobre ITO o sobre capas de TiO₂ densas (o planas), previamente preparadas. Tanto las capas mesoporosas como las densas fueron sometidas a tratamientos térmicos posteriores a la formación de la capa en el sustrato. Para el reconocimiento de las muestras se generó una nomenclatura de la forma Mx para las capas mesoporosas sobre ITO, y DxMy para las muestras con capa densa y mesoporosa. En la Tabla 4-1 se explicitan las temperaturas finales que definen el nombre de las muestras.

Tabla 4-1. Nomenclatura utilizada para las muestras de TiO₂ preparadas sobre ITO, incluyendo la temperatura final de los tratamientos térmicos de las capas densa y porosa.

Muestra	Temperatura final de la capa densa [°C]	Temperatura final de la capa mesoporosa [°C]
M3	-	350
M5	-	550
D3M3	350	350
D3M5	350	550
D5M3	550	350
D5M5	550	550

Para la obtención de las capas densas se preparó una solución de TiCl₄ en etanol con una relación 1:40. La incorporación sobre el sustrato de ITO se llevó a cabo mediante recubrimiento por inmersión (*dip coating*), a una velocidad de 1 mm/s y bajo una humedad controlada del 20%. La capa resultante se somete a un tratamiento térmico compuesto de los siguientes pasos secuenciales: 60 °C durante 30 minutos, 130 °C durante otros 30 minutos, subida de la temperatura a 350 °C mediante una rampa de 1 °C por minuto y finalmente se mantiene la muestra a 350 °C durante 120 minutos. Este proceso define las capas D3. Sometiendo las muestras D3 a un tratamiento a 550 °C durante 60 minutos se obtienen las muestras D5.

Para la preparación de las capas porosas, a la solución de TiCl₄ en etanol se le agregó un surfactante conocido como F127 de manera de llegar a la siguiente proporción: 1 Ti/ 40 Etanol /5 × 10⁻³ F127. Esta nueva solución se incorpora también mediante recubrimiento por inmersión sobre ITO o sobre las capas densas a una velocidad de 2 mm/s bajo una humedad relativa del 50%. Las muestras se dejan durante 24 h con una humedad controlada de 50 %. Luego se aplica un tratamiento térmico con los siguientes pasos secuenciales: 60 °C durante 24 h, 130 °C durante 24hs, subida de la temperatura a 350 °C mediante una rampa de 1 °C por minuto y finalmente se mantiene la muestra a 350 °C durante 2 h. El último paso busca asegurar la carbonización del surfactante para completar la correcta formación de los poros [70]. Con este proceso se obtienen las muestras denominadas M3, D3M3 y D5M3. Sometiendo dichas muestras a una calcinación a 550 °C durante 30 minutos se obtienen las muestras denominadas M5, D3M5 y D5M5.

Como se presenta en la Tabla 4-1, se utilizaron diferentes combinaciones de las capas D3, D5, M3 y M5, en la Figura 4.3 se presentan esquemas de la estructura de las muestras DxMy y de las muestras My. En la figura 4.4 se presenta una imagen SEM de canto de una muestra D3M5 (proporcionada por la Dra. Ianina Violi) y la imagen de la superficie de la misma muestra (tomada de [70]). Las

imágenes SEM permiten ver claramente la estructura de poros conseguida y la diferencia entre las capas densa y porosa.

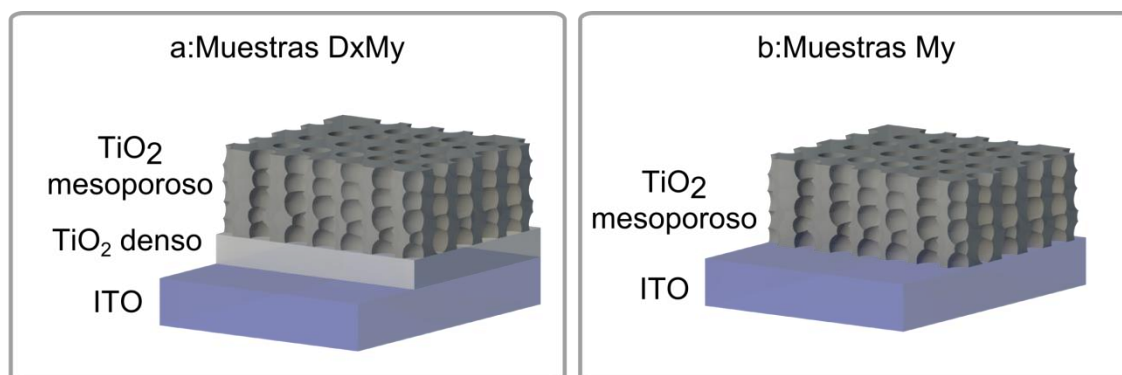


Figura 4.3. Esquema de la estructura de las muestras de TiO₂ por sol-gel incorporando capas densas, DxMy (a), y preparando la capa mesoporosa directamente sobre el sustrato, muestras My (b).

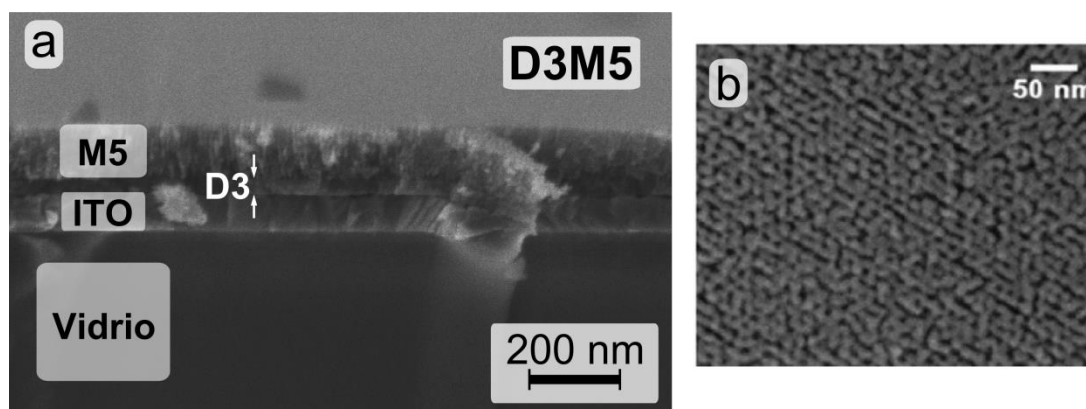


Figura 4.4. Imágenes SEM de una muestra de TiO₂ D3M5 obtenida por sol-gel de canto (a), indicando las diferentes capas que la componen, y de superficie (b) [70].

4.2.2 Caracterización electrónica de los depósitos

La capa de TiO₂ dentro de una celda híbrida cumple una doble función: por un lado permite obtener una heterojuntura de gran superficie, fundamental para disociar los excitones fotogenerados en el material orgánico, y por otro lado, cumple la función de transportar los electrones fotogenerados hacia el contacto metálico para completar la extracción de cargas. Para entender las capacidades de transporte de carga de las capas preparadas en este capítulo se aplicó la técnica corriente limitada por cargas espaciales (SCLC), que nos permite determinar la movilidad de los portadores en el semiconductor [64]. En este trabajo se buscó obtener información sobre el transporte de electrones, para lo cual se realizaron dispositivos con estructura ITO/TiO₂ (DxMy o My)/Au, esta estructura

garantiza que la corriente generada por el dispositivo sea sólo de electrones, como se puede inferir de los diagramas de banda de la figura 4.5.

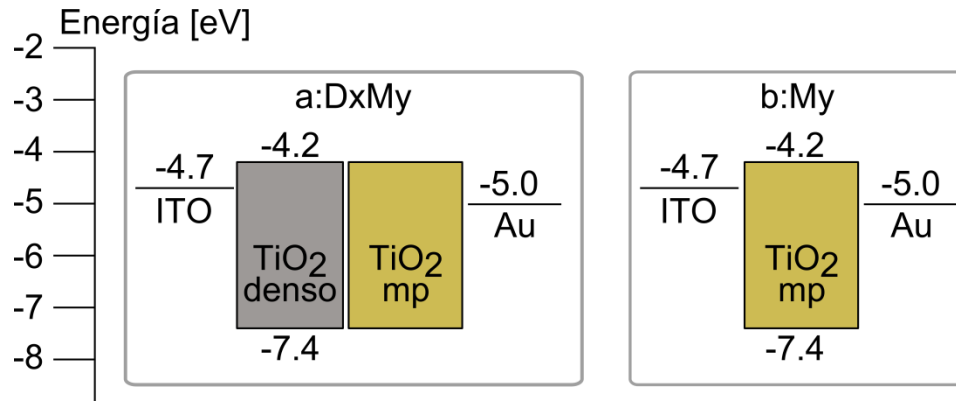


Figura 4.5. Diagramas de bandas de los dispositivos utilizados para la medición de SCLC para las capas DxMy (a) y My (b).

Como se indicó en la Sección 3.3.3, la técnica SCLC consiste en medir la curva tensión-corriente, realizando un barrido que llegue a la zona no óhmica de la curva. En este trabajo se utilizaron diferentes tensiones máximas, entre 7 V y 10 V, eligiendo la tensión máxima a partir de barridos sucesivos con tensiones máximas crecientes, para evitar dañar el dispositivo en un único barrido que sobrepase la máxima tensión admisible. Las mediciones de SCLC presentes en esta sección fueron tomadas por el Lic. Fernando González, en el marco de una colaboración una colaboración con el Departamento Energía Solar de la Comisión Nacional de Energía atómica, y que forman parte de un trabajo previamente publicado [71].

Aplicando el modelo de Mott-Gruney para semiconductores libres de trampas [64], la dependencia de la densidad de corriente en función de la tensión se puede definir según la siguiente ecuación

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (3.2)$$

donde J es la densidad de corriente, μ la movilidad de portadores excitados, en este caso electrones, ε y ε_0 las permitividades dieléctricas relativa del semiconductor y del vacío respectivamente, y L el espesor de la capa semiconductora. La constante dieléctrica utilizada fue $\varepsilon = 60$ [72], mientras que los espesores fueron tomados de lo reportado por Violi et Al. para estas muestras [70]. En la Figura 4.6 a) se muestra el gráfico Log (J) vs Log (V) de las curvas obtenidas para las diferentes muestras DxMy y My. En todos los casos se puede apreciar la diferencia entre el régimen de bajas tensiones, dominado por la ley de Ohm, y el régimen de altas tensiones donde se produce un cambio

en la pendiente que corresponde al comportamiento de cargas espaciales. En la Figura 4.6 b) se muestra el ajuste de la curva tensión-corriente de la muestra D3M5, donde se evidencian las dos pendientes obtenidas, que valen 1 para la región óhmica, y 2 para la región de cargas espaciales.

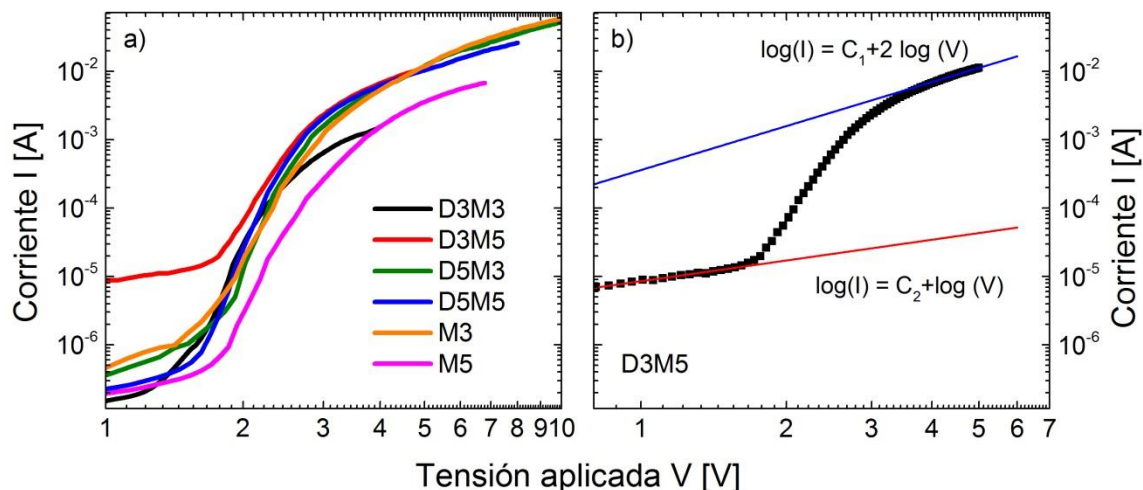


Figura 4.6. a) Curvas tensión-corriente de los dispositivos ITO/TiO₂/Au, utilizando las capas de TiO₂ DxMy y My. b) Curvas tensión-corriente del dispositivo correspondiente a la muestra D3M5, donde se ven las pendientes producidas por los comportamientos óhmico y de cargas espaciales. Mediciones tomadas por el Lic. Fernando González, que forman parte de un artículo previamente publicado [71].

De ajustar las curvas de la Figura 4.6 en el rango de tensiones donde la pendiente en el gráfico $\log(J)$ vs $\log(V)$ es 2, se pueden obtener los valores de movilidad presentados en la tabla 4-2. La muestra D3M5 presenta la mayor movilidad, pero los valores de todas las muestras se encuentran en el mismo orden ($10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), siendo D5M5 la de menor valor. Las movilidades obtenidas se encuentran dentro de lo reportado en otros trabajos [42,73,74].

Si bien algunos estudios apuntan que la baja eficiencia de las celdas híbridas es producto de la baja movilidad de los materiales nanoestructurados, hasta el momento no se obtuvieron eficiencias mayores aumentando la movilidad [53]. De este estudio es esperable que las capas de TiO₂ permitan la fabricación de celdas híbridas funcionales. Las diferencias de funcionamiento entre dispositivos no podrán ser relacionadas a la movilidad, debido a que los valores obtenidos se encuentran en el mismo orden. Un estudio ampliado sobre las muestras DxMy y My, considerando diferentes mecanismos de recombinación y relacionando las movilidades a medidas de impedancia, se presenta en el trabajo de González et al. [75].

Tabla 4-2. Movilidades medidas por el método SCLC para los sustratos de titania DxMy y My.

Sustrato	$\mu [10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$
M3	1.5
M5	1.2
D3M3	1.2
D3M5	2.3
D5M3	1.2
D5M5	0.85

4.3 Preparación de capas de PbI_2 por evaporación en bajo vacío (LP-VPD)

4.3.1 Condiciones de preparación

Se realizó la preparación y caracterización de capas de PbI_2 que podrían ser utilizadas como reactivos para obtener la perovskita metal-orgánica $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, mediante la reacción del PbI_2 con $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [76]. En este trabajo se prepararon capas de PbI_2 mediante la técnica de evaporación de bajo vacío (LP-VPD), y consiste, a entender del autor, en el primer trabajo reportado en implementar esta técnica para este material. Se evaluó el efecto de los parámetros del proceso como la temperatura en la cual se evaporó el material (T_{evap}), la temperatura del sustrato durante la evaporación (T_{sus}) y el tiempo de duración del proceso.

Para los depósitos se trabajó sobre distintos sustratos, como cuarzo, vidrio, vidrio cubierto con ITO, vidrio cubierto con FTO y FTO/vidrio cubierto con una capa superior de TiO_2 obtenido por *spray pyrolysis* con 4 ciclos de atomización. El sustrato de vidrio se utilizó debido a que es el soporte más frecuente implementado en caracterizaciones estructuras y electrónicas de capas de perovskita y de PbI_2 [67,77,78]. Los otros sustratos son de interés por ser opciones previamente utilizadas para la preparación de celdas solares de perovskita de estructura plana [79–81].

Los sustratos de cuarzo, vidrio, vidrio cubierto con FTO y vidrio cubierto con ITO fueron preparados para la evaporación con el proceso de limpieza detallado en la sección 3.1. El sustrato de

FTO/vidrio cubierto por TiO_2 , fue preparado según los métodos de la sección 4.1, y puesto en la placa calefactora a 100 °C durante 10 minutos, previo a la evaporación de PbI_2 .

Para la obtención de las capas se definió un perfil de temperatura en la cámara de 350, 450, 430 y 400 °C (indicando respectivamente T1, T2, T3 y T4, ver Figura 3.4). Dentro del perfil se buscaron las posiciones que concordaran con temperaturas de evaporación (T_{evap}) de 310 y 350°C. Las evaporaciones se realizaron con tiempos de 10 minutos para 310°C, y de 5, 10 y 30 minutos para 350°C. La temperatura del sustrato (T_{sus}) se fijó a 40 u 80 °C.

4.3.2 Efectos de los parámetros de preparación de las capas sobre sus propiedades estructurales

El impacto de los parámetros de preparación sobre la estructura de las capas de PbI_2 , se evaluó a partir de capas realizadas sobre vidrio. Para facilitar la identificación de las muestras se les asigna un código según T_{sus} , T_{evap} y el tiempo de evaporación t , donde T_{sus} varía entre 40 °C y 80 °C (H por *hot* y C por *cold*). De los resultados obtenidos al cambiar T_{evap} con T_{sus} y t fijos, la tasa de evaporación crece proporcionalmente con T_{evap} , por esto se hablará de una tasa de evaporación alta para T_{sus} 350°C (F por *fast*), y un tasa de baja para T_{sus} 310°C (S por *slow*). La codificación utilizada se resume en la Tabla 4-3.

Tabla 4-3. Nomenclatura utilizada y parámetros de la preparación de muestras de PbI_2 sobre vidrio.

Muestra	T_{sus} [°C]	T_{evap} [°C]	t [minutos]
HS10	80	310	10
CS10	40	310	10
CF5	40	350	5
CF10	40	350	10
CF30	40	350	30

En la Figura 4.7 se muestran imágenes SEM de superficie y de corte de las muestras HS10, CS10 y CF5. De la superficie se percibe la formación de plaquetas con estructura hexagonal, lo cual concuerda con lo reportado en la bibliografía para distintas técnicas de preparación de capas de PbI_2 [77,82,83], y tiene relación con la forma de cristalización más común del PbI_2 que es también hexagonal. De la Figura 4.7 se observa, que en HS10 y CS10, las plaquetas crecen con un largo máximo de la cara plana de entre 300 y 600 nm, mientras que el espesor es menor a 50 nm. De las imágenes corte es evidente que la mayor tasa de evaporación de CF10 (producto de una mayor

T_{evap}) produce capas de mayor espesor, con plaquetas de 0.8 a 1.5 μm de largo con un espesor de 50 nm. Teniendo en consideración solo la información proveniente de estas imágenes se puede apreciar que T_{evap} tiene una mayor influencia en el tamaño del cristal que T_{sus} .

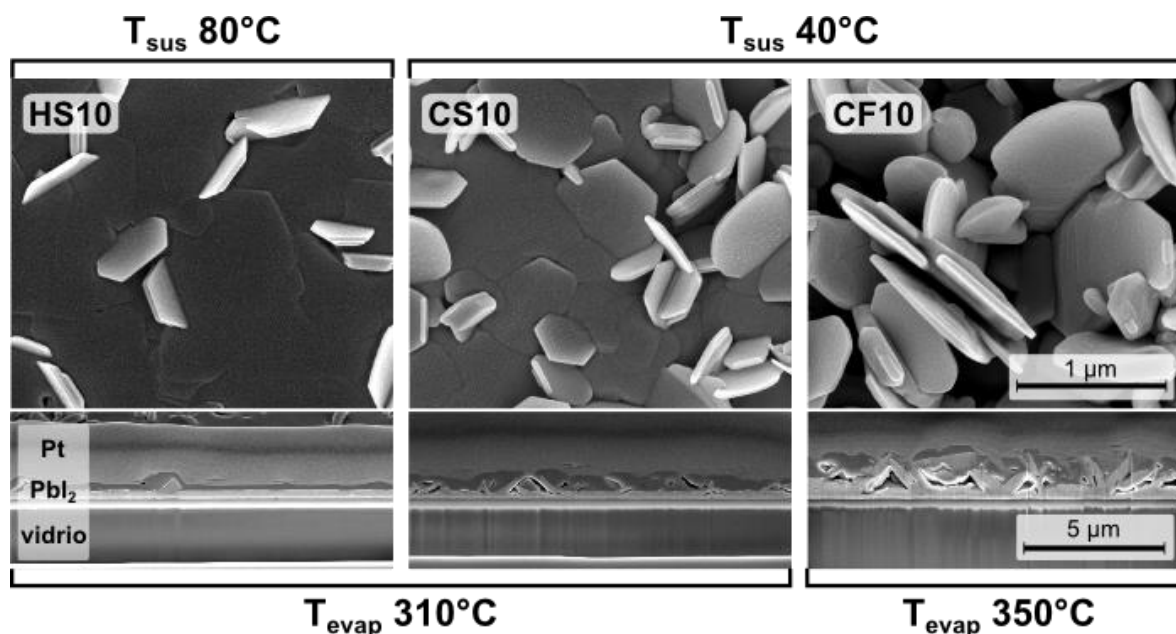


Figura 4.7. Imágenes SEM de superficie (arriba) y de corte (abajo) de las muestras HS10, CS10 y CF10 de PbI_2 sobre vidrio. El tiempo se fijó en 10 minutos, mientras que la temperatura de evaporación (T_{evap}) varió entre 310 y 350°C, y la temperatura del sustrato (T_{sus}) varió entre 40 y 80°C (la barra de 1 μm corresponde a las tres imágenes de arriba, mientras que la de 5 μm a las 3 inferiores). Para las imágenes de corte por FIB se realizó un recubrimiento con Pt.

El acomodamiento de los cristales se puede apreciar de forma conjunta a partir de ambas imágenes SEM. Para HS10 se percibe la formación de una capa compacta y uniforme con un espesor promedio de 280 nm, que considerando las plaquetas visibles en la superficie, sugiere un alineamiento de la mayoría de las plaquetas paralelo al sustrato. A esta capa formada por cristales paralelos al sustrato la llamaremos “capa compacta”. Al bajar T_{sus} de 80 a 40°C (HS10) una mayor cantidad de cristales crecen en direcciones no paralelas al sustrato, lo que no impide la formación de una capa compacta de ≈ 300 nm de espesor, similar a lo obtenido para HS10. Cuando T_{evap} sube a 350°C, es aún más notorio el desorden del crecimiento en la imagen SEM de la superficie, en comparación con las muestras evaporadas a 310 °C. La imagen de corte de CF10 reafirma la existencia de una capa desordenada, sobre una capa compacta, donde algunas plaquetas se empiezan a apilar sobre crecimientos previos, formando *stacks* o aglomeraciones verticales. Es importante destacar que para CF10 no solo aumenta el espesor máximo de la capa, sino también el espesor de la capa compacta que llega a 450 nm.

En la Figura 4.8 se puede analizar el impacto del tiempo de evaporación, a partir de las imágenes SEM de superficie y corte de las muestras CF5, CF10 y CF30, donde se fijan $T_{sus} = 40^{\circ}\text{C}$ y $T_{evap} = 350^{\circ}\text{C}$, variando el tiempo entre 5, 10 y 30 minutos. La muestra CF5 presenta plaquetas bien definidas como las muestras de la HS10 y CS10, pero con una mayor variedad de orientaciones en la superficie. Al elevar el tiempo a 10 minutos (CF10) se empiezan a formar aglomeraciones laterales de plaquetas, generando sistemas de diferentes tamaños que en algunos casos pierden la forma hexagonal (esta variación de forma no era apreciable en la Figura 4.7 debido a la baja cantidad de plaquetas abarcadas). Al aumentar nuevamente el tiempo aparecen un número mayor de aglomeraciones laterales y *stacks* de plaquetas, lo cual genera una estructura porosa, a diferencia de las muestras CF5 y CF10 que presentan solo algunos poros en la superficie.

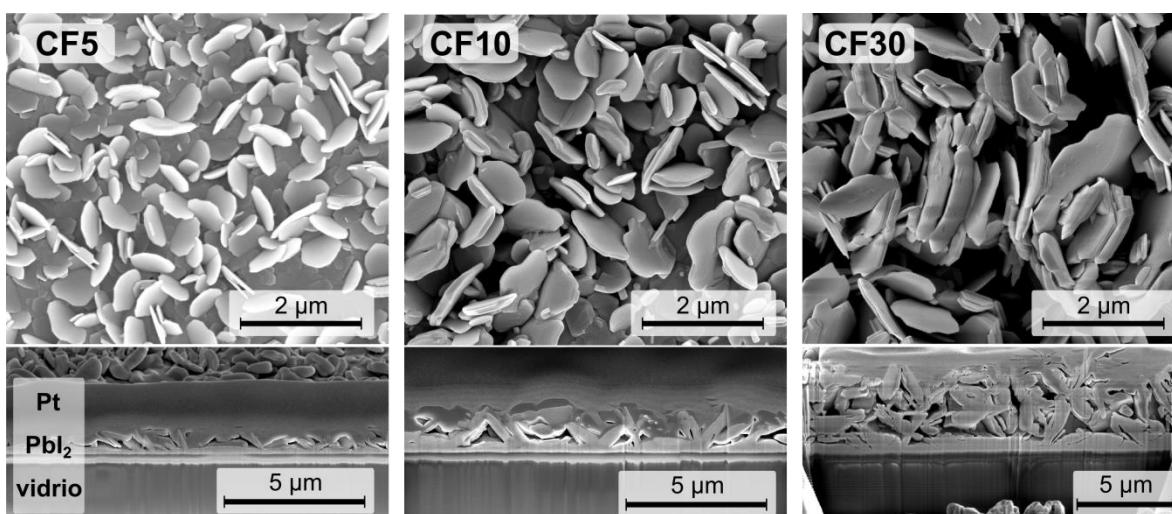


Figura 4.8. Imagen SEM de la superficie y del corte de las muestras CF5, CF10 y CF30 de PbI_2 sobre vidrio. Las temperaturas de evaporación (T_{evap}) y de sustrato (T_{sus}) fueron fijadas a 350 y 40°C respectivamente. Los depósitos se realizaron con tiempos de evaporación de 5, 10 y 30 minutos. Para las imágenes de corte por FIB se realizó un recubrimiento con Pt.

Como es esperable al mantener la temperatura de evaporación del material constante, la cantidad de material sobre el sustrato aumenta con el tiempo de evaporación, generando aumentos del espesor total y de la capa compacta, así como también lo hacen el tamaño y el espesor del cristal. En la Tabla 4-4 se presentan las mediciones de estos parámetros tomadas de las imágenes SEM en función del tiempo, promediando los valores medidos directamente de la imagen, que nos dan mediciones aproximadas teniendo en cuenta la baja área cuantificada. A partir de los resultados se puede definir como tasa de crecimiento a la velocidad con la que aumentan los espesores promedios, tanto de la capa compacta como capa completa. Es destacable que la tasa de crecimiento de la capa compacta es prácticamente constante para todos los tiempos, lo que no se respeta para el espesor total. Esto se puede explicar con un aumento de la aleatoriedad del crecimiento de las

plaquetas conforme aumenta el tiempo, lo que conlleva a un no apilamiento de las plaquetas, y por ende a la formación de estructuras con espacios abiertos en su interior cada vez mayores.

Tabla 4-4. Parámetros medidos de las imágenes SEM de films de las muestras CF5, CF10 y CF30 de PbI_2 sobre vidrio. Las temperaturas de evaporación (T_{evap}) y del sustrato (T_{sus}) utilizadas fueron de 350°C y 40°C, respectivamente.

Muestra	Tamaño de cristal típico [μm]	Espesor [μm]			Tasa de crecimiento [nm/min]	
		Capa compacta	Total	Cristal	Capa compacta	Total
CF5	0.6 – 0.8	0.21	0.32	0.025	42	64
CF10	1 – 1.5	0.45	1.01	0.05	45	101
CF30	2 – 5	1.1	5.7	0.05– 0.14	37	190

El análisis por difracción de rayos X (XRD por *X-ray diffraction*) permite un análisis menos localizado de los crecimientos a partir de los parámetros cristalográficos, que el proveniente de las imágenes de microscopía SEM. En la Figura 4.9 se presentan los diagramas de XRD de los films de PbI_2 crecidos sobre vidrio, variando T_{evap} , T_{sus} y t , asociados a las muestras HS10, CS10, CF10 y CF5. Todos los patrones XRD muestran picos de reflexión máxima a $2\theta = 12.6^\circ$, 25.4° , 38.6° y 52.3° , que pueden ser asociados a los planos (001), (002), (003) y (004) de la estructura cristalina hexagonal del PbI_2 (número de carta 00-080-1000, base de datos ICDD). Los difractogramas de las muestras HS10, CS10 y CF5 muestran un pico mucho más intenso correspondiente al plano 001, que corresponde a la cara basal o hexagonal de la estructura cristalina. Esta orientación es la ortogonal al eje c de la estructura y representa a los cristales orientados paralelamente al sustrato, como se puede ver en el esquema de la Figura 4.10 [82]. Los otros planos presentes en los difractogramas representan planos paralelos a la orientación basal, lo que indica que para XRD no se destacan otras orientaciones, como las vistas en las Figuras 4.7 y 4.8. La no existencia de los picos de planos no horizontales, se puede justificar a partir de la diferencia en la cantidad de plaquetas orientadas según el plano (001) contra las orientadas en otras direcciones. Relacionando el espesor de la capa compacta con el espesor de las plaquetas se puede concluir que la cantidad de plaquetas horizontales producen una señal mucho mayor a la proveniente de otros picos, lo que impide diferenciarlos con la resolución utilizada.

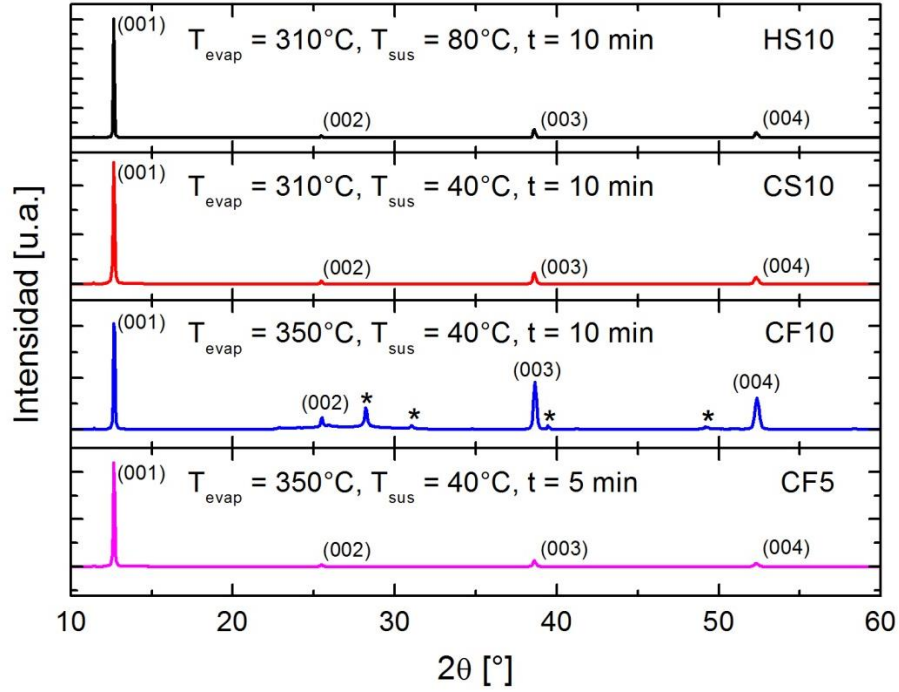


Figura 4.9. Patrón XRD de las muestras HS10, CS10, CF10 y CF5 de PbI₂ preparadas sobre vidrio variando la temperatura de evaporación (T_{evap}), la temperatura del sustrato (T_{sus}) y el tiempo de evaporación (t). En la figura se indican los picos de interferencia correspondiente a los planos (001), (002), (003) y (004). Picos distintos de los anteriores se encuentran marcados con *.

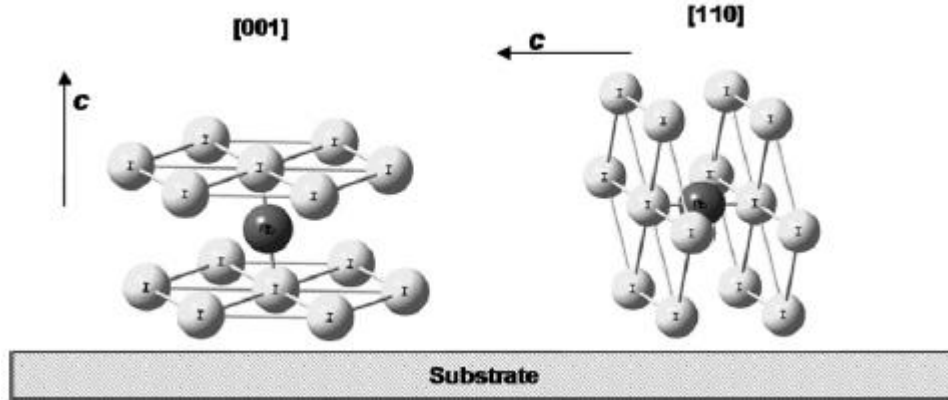


Figura 4.10. Esquema de dos posibles orientaciones de los cristales de PbI₂ y su relación con la orientación del sustrato, tomado del trabajo de Schieber et al. [82].

La muestra CF10 no presenta la misma relación de picos que las otras muestras, aunque la dirección (001) sigue siendo la dominante (ver Figura 4.9). En esta muestra aparecen otros picos a $2\theta = 28.2^\circ, 31.0^\circ, 39.5^\circ$ y 49.2° (indicados con * en la Figura 4.9, que se puede asociar a otras fases de PbI₂ presentes en la carta 01-073-1752, base de datos ICDD). Estas direcciones están

representadas por el número de plaquetas que se alinean de forma no horizontal, formando *stacks* o aglomerados, como se ve en la Figura 4.8.

Utilizando la ecuación de Scherrer [61] (ver Sección 3.3.1) se puede relacionar el tamaño promedio de los cristales obtenidos, con el ancho del pico principal de difracción a media altura (*Full Width at Half Maximun*, conocido como FWHM). Dicha ecuación indica una relación inversa entre el FWHM y el tamaño del cristal. Como los cristales tienen estructura hexagonal y no esférica, utilizaremos el FWHM para comparar el tamaño de los cristales crecidos con diferentes condiciones (ver Sección 3.3.1). En la Tabla 4-5 se compara el FWHM del pico a $2\theta = 12.6^\circ$ con el espesor total promedio y con la rugosidad RMS estimados de la imagen SEM de corte. La muestra con $T_{sus} = 80^\circ\text{C}$ tiene la menor rugosidad y los cristales más grandes al mismo tiempo. Manteniendo la temperatura de evaporación ($T_{evap} = 310^\circ\text{C}$) y bajando T_{sus} a 40°C se obtienen cristales de menor tamaño y de espesor promedio mayor, con una superficie de mayor rugosidad. Las muestras CS10, CF5 y CF10 muestran espesores, rugosidad y FWHM comparables. Esto nos permite concluir que la temperatura de sustrato produce un mayor impacto en la conformación de los cristales y de la capa que la temperatura de evaporación, resultado opuesto al medir los tamaños de cristales directamente de las imágenes SEM. Como se ha mencionado XRD es una técnica menos localizada que la microscopía SEM, por lo tanto permite una relación de tamaños de cristales más confiable.

Tabla 4-5. Cuantificación del espesor promedio y la rugosidad RMS medidas de las imágenes SEM de corte, comparadas con el valor de FWHM del pico a $2\theta = 12.6^\circ$ del patrón de difracción de rayos-x. Los datos presentes corresponden a mediciones de las muestras HS10, CS10, CF10 y CF5 de PbI_2 sobre vidrio.

Muestra	Espesor promedio [nm]	Rugosidad RMS [nm]	FWHM
HS10	320.27	85.88	0.064
CS10	379.75	149.15	0.101
CF10	1005.23	368.12	0.087
CF5	319.17	132.59	0.090

El incremento del tiempo de evaporación para $T_{evap} = 350^\circ\text{C}$ (CF5 y CF10) genera cristales de tamaños similares, pero al extenderse el tiempo de crecimiento de plaquetas no alineadas también aumenta la rugosidad, dando para CF10 la mayor rugosidad. En todas las muestras con $T_{sus} = 40^\circ\text{C}$, la rugosidad representa $1/3$ del espesor, mientras que para $T_{sus} = 80^\circ\text{C}$ esta relación cae a $1/4$, lo que indica una gran influencia de la temperatura del sustrato en el acomodamiento de los cristales además de en la definición de su tamaño.

4.3.3 Efecto del sustrato sobre las propiedades estructurales de las capas

Se realizaron crecimientos de PbI_2 sobre diferentes sustratos para poder evaluar la incidencia de la elección de sustrato en la morfología de las capas. Se utilizaron los sustratos antes mencionados en la Sección 4.3.1, vidrio, vidrio cubierto con ITO, vidrio cubierto con FTO y sustrato con la estructura vidrio/FTO/ TiO_2 . Se eligieron las condiciones que produjeron las capas más uniformes en vidrio, $T_{\text{sus}} = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{evap}} = 310\text{ }^\circ\text{C}$ y $t = 10$ minutos.

En la Figura 4.11 se presentan imágenes SEM de superficie y corte de las diferentes muestras, nombradas según el sustrato (para vidrio se mantiene el código HS10). Como ya se mencionó en la Sección 4.3.2, bajo estas condiciones sobre vidrio se logra una capa muy uniforme y con una dirección de crecimiento preferencial según el plano paralelo al sustrato. Sobre ITO también se aprecia la formación de una capa compacta, pero que contiene una estructura de plaquetas desordenadas en su superficie, permitiendo la generación de algunos poros (ver imagen SEM de corte). El patrón de difracción de rayos X indica la presencia de otras direcciones cristalográficas distintas a la (001) pero con un valor de intensidad mucho menor, lo que sugiere que para ITO se mantiene la existencia de una dirección de crecimiento preferencial paralela al sustrato. Es importante notar que por el nivel de desorden presente en la superficie puede que esta observación no sea válida al aumentar el tiempo de evaporación. El FWHM (ver Tabla 4-6) indica que los cristales crecidos sobre ITO tienen menor tamaño que los crecidos sobre vidrio, lo que se puede intuir de la diferencia en el tamaño de las plaquetas presente en las imágenes de SEM.

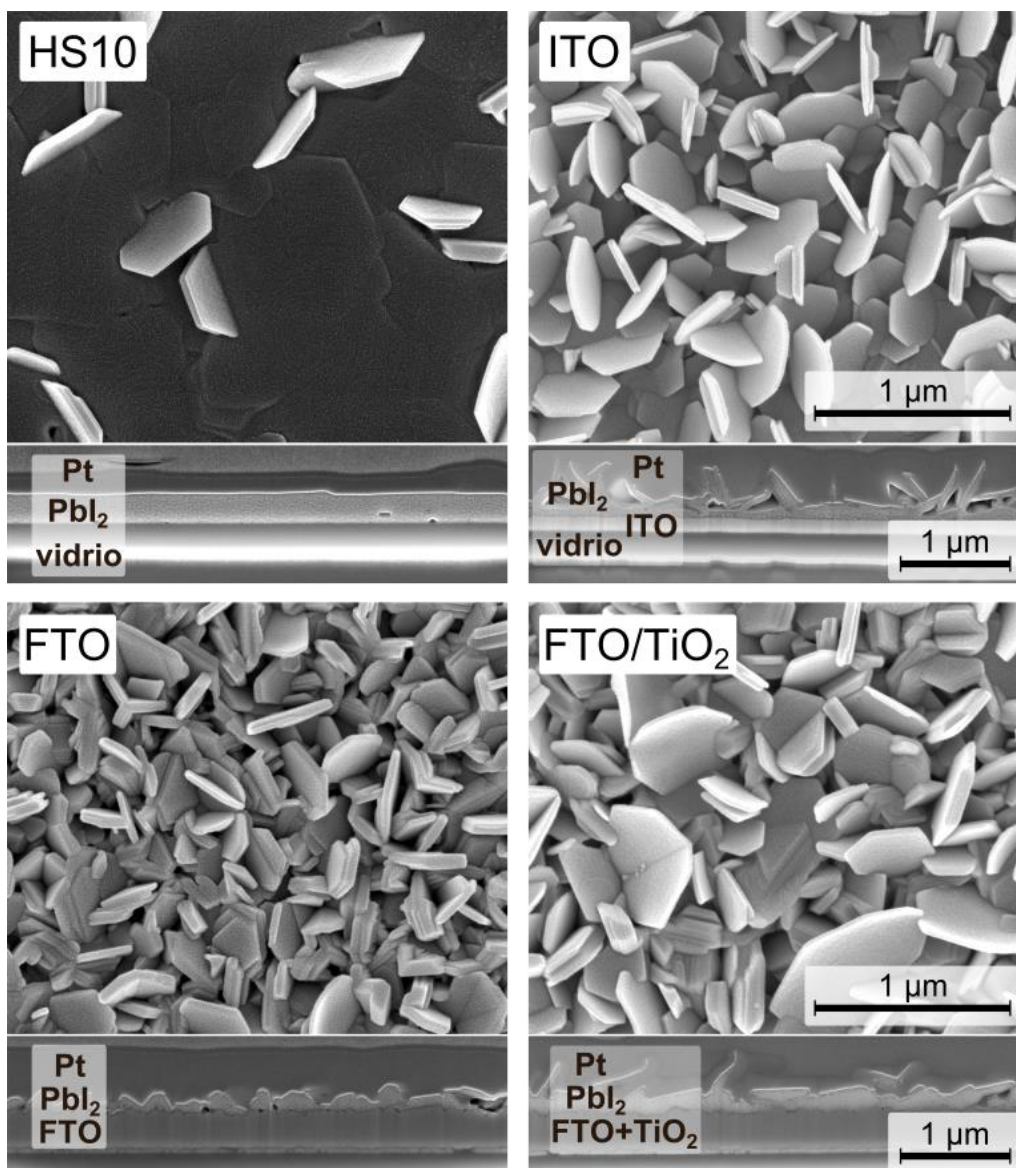


Figura 4.11. Imagen SEM de superficie y corte (FIB/SEM) de crecimientos de PbI_2 sobre vidrio (HS10), ITO, FTO y FTO cubierto por TiO_2 . Las condiciones de preparación utilizadas fueron: temperatura de sustrato (T_{sus}) 80 °C, temperatura de evaporación (T_{evap}) 310 °C y tiempo de evaporación (t) 10 minutos.

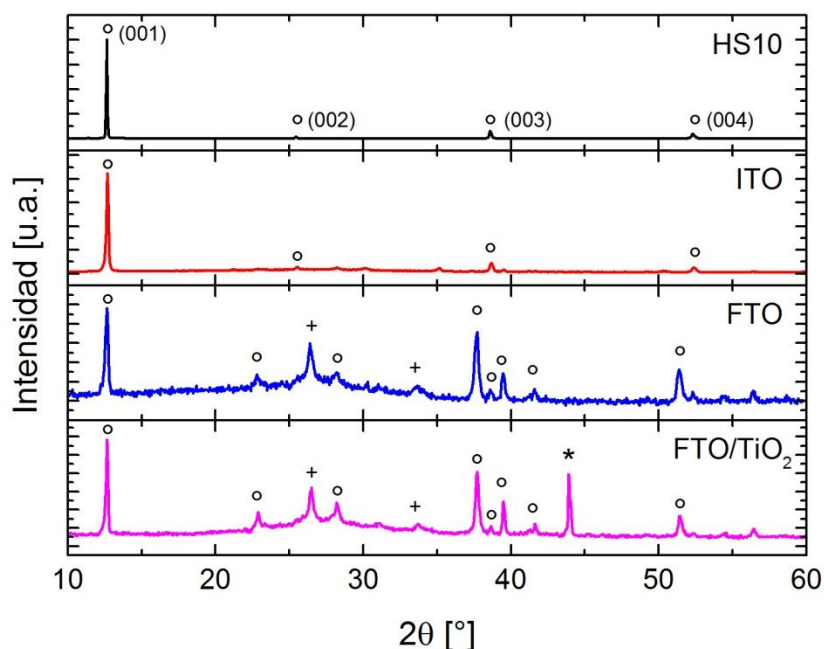


Figura 4.12. Diagrama de difracción de rayos-x de capas de PbI_2 crecidas sobre vidrio (HS10), ITO, FTO y FTO cubierto por TiO_2 . Las condiciones de preparación utilizadas fueron: temperatura de sustrato (T_{sus}) 80 °C, temperatura de evaporación (T_{evap}) 310 °C y tiempo de evaporación (t) 10 minutos. Los picos de difracción se indican con los siguientes símbolos según el material: °, PbI_2 ; +, FTO; *, TiO_2 .

Tabla 4-6. Cuantificación del espesor promedio de las imágenes SEM de corte, comparadas con el valor de FWHM para el pico de difracción de rayos-x de $2\theta = 12.6^\circ$ para crecimientos de PbI_2 . Las muestras fueron realizadas sobre vidrio, ITO, FTO, y FTO cubierto por TiO_2 . Las condiciones de preparación utilizadas fueron: temperatura de sustrato (T_{sus}) 80 °C, temperatura de evaporación (T_{evap}) 310 °C y tiempo de evaporación (t) 10 minutos.

Muestra	Espesor promedio [nm]	FWHM
HS10	320	0.064
ITO	241	0.143
FTO	96	0.216
FTO/ TiO_2	208	0.141

El FTO utilizado para los depósitos presenta una rugosidad mayor en comparación con el vidrio y el ITO, lo que repercute en un mayor grado de no uniformidad del crecimiento (ver Figura 4.11). En el diagrama XRD se ven múltiples picos de PbI_2 , sumados a los de FTO. Estas direcciones hablan de un crecimiento menos orientado, que se ve en la reducción de la diferencia de intensidades entre el pico del plano (001) y la del pico presente de PbI_2 presente a $2\theta = 37.7^\circ$, que corresponde al plano (107) (carta 01-073-1752, base de datos ICDD). El crecimiento sobre FTO se produce en forma de islas en la superficie que en algunos casos no se conectan, dejando zonas de FTO expuestas. El cubrimiento incompleto del FTO por el TiO_2 puede influir negativamente al momento de fabricar dispositivos optoelectrónicos, debido a la generación de contactos directos entre alguna de las capas

posteriores y el FTO (conocidos como *pinholes*). El valor FWHM es mucho mayor que el obtenido para vidrio e ITO, lo que indica la formación de cristales de menor tamaño promedio, como se puede ver en la imagen SEM de superficie (Figura 4.11). Por otro lado el espesor promedio también es menor que el obtenido para los otros sustratos, lo que se puede asociar a una menor afinidad entre el vapor de PbI_2 y el FTO.

Como se mencionó anteriormente, el cubrimiento no uniforme sobre el FTO puede ser un problema para preparación de dispositivos electrónicos, por la formación de *pinholes*. Para analizar el cubrimiento se comparan imágenes SEM de $90\ \mu\text{m}^2$ de superficie de las capas crecidas sobre vidrio y FTO (Figura 4.13, arriba), con imágenes de microscopía óptica de $17000\ \mu\text{m}^2$ de superficie (Figura 4.13, abajo). En las imágenes SEM se puede ver que el crecimiento sobre vidrio tiene cristales de gran tamaño emergentes de un fondo denso, mientras que para el FTO toda la superficie está cubierta por plaquetas no orientadas, pero con un cubrimiento uniforme que no deja huecos apreciables a esta escala. Al utilizar microscopía óptica el crecimiento sobre FTO se aprecia menos suave que sobre vidrio pero siguen sin apreciarse discontinuidades en toda la superficie. De estas imágenes se puede observar que para ambos sustratos se logran capas continuas en superficie y sin saltos o cambios bruscos en la forma de crecimiento. También se puede concluir que los *pinholes* en el crecimiento sobre FTO serán solo del orden de las decenas de nanómetros.

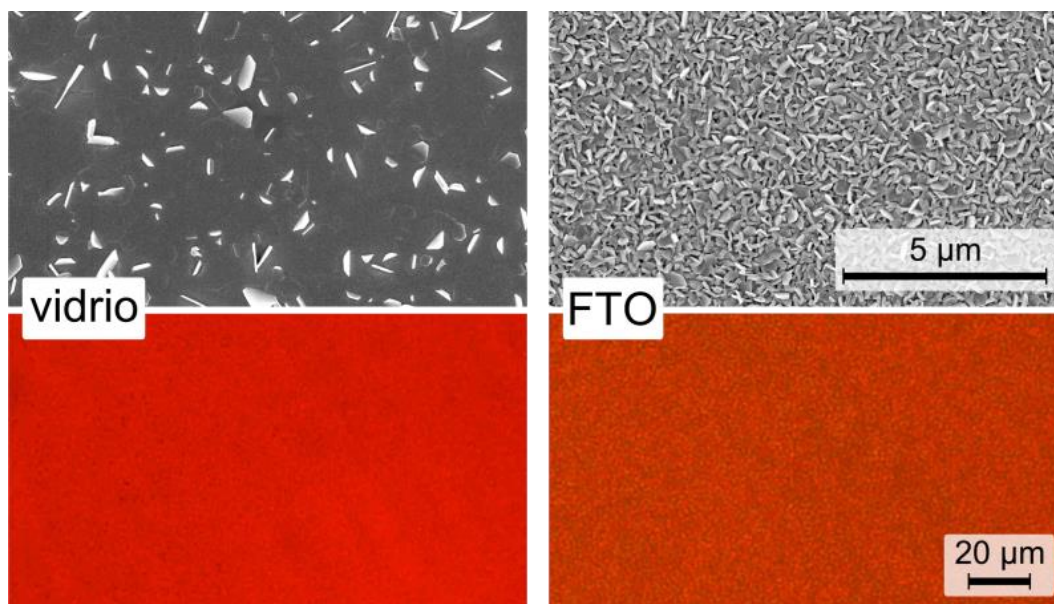


Figura 4.13. Arriba, imagen SEM de la superficie de crecimientos de PbI_2 realizados sobre vidrio y FTO, mostrando un área de $90\ \mu\text{m}^2$. Abajo imágenes de microscopio óptico de depósitos sobre vidrio y FTO, mostrando un área de $17000\ \mu\text{m}^2$. Las condiciones de preparación utilizadas fueron: temperatura de sustrato (T_{sus}) $80\ ^\circ\text{C}$, temperatura de evaporación (T_{evap}) $310\ ^\circ\text{C}$ y tiempo de evaporación (t) 10 minutos.

Una gran parte de las celdas planas basadas en perovskita se realizan sobre un conjunto de capas del tipo vidrio/FTO/TiO₂ [69], lo que busca mejorar la alineación de la energía de la banda de conducción de electrones de la perovskita (MAPI, 3.7 eV) con la capa siguiente (FTO 4.3-4.7 eV y TiO₂, 4.1-4.2 eV), para disminuir las pérdidas de energía. Para los depósitos de PbI₂ realizados sobre FTO/TiO₂ se observa que el patrón de XRD no presenta diferencias en la ubicación o la intensidad relativa de los picos de PbI₂ y FTO, más allá de la adición de un pico a $2\theta = 43.9^\circ$ relacionado con el plano (210) de la forma rutilo del TiO₂ (carta número 00-001-1292, base de datos ICDD). El valor de FWHM, en cambio, presenta una disminución, lo que sugiere que el tamaño promedio de los cristales aumenta, como se puede apreciar de la imagen SEM de la superficie (Figura 4.11). En la imagen de corte no se puede diferenciar la presencia del TiO₂, pero en el crecimiento de PbI₂ no se puede percibir la formación de islas, en cambio se ve una capa compacta de PbI₂ en contacto con el sustrato, con un conjunto de plaquetas desordenadas en la superficie. Este cambio en el crecimiento también se ve en un aumento del espesor promedio de más del doble en comparación con el obtenido para FTO (ver Tabla 4-6), dando un espesor comparable con el de las capas crecidas sobre vidrio o ITO. Esta información sugiere que el TiO₂ permite aumentar la afinidad entre el sustrato y el vapor de PbI₂, lo que es importante para un buen aprovechamiento del PbI₂ evaporado.

4.3.4 Caracterización óptica

Las características optoelectrónicas de las capas, como el coeficiente de absorción o la energía de gap (E_g) permiten comparar la calidad obtenida con la de otros depósitos del mismo material realizados mediante otras técnicas. En este trabajo se llevó a cabo la comparación de estos parámetros con los resultados obtenidos por Ahuja et. Al [84], a partir de la medición de un monocristal de PbI₂. Para esta caracterización se tomaron los parámetros de la capa más uniforme obtenida (HS10, $T_{evap} = 310^\circ\text{C}$, $T_{sus} = 80^\circ\text{C}$ y $t = 10$ min), utilizándolos para realizar crecimientos sobre cuarzo, que tiene una absorción mucho menor que el vidrio para longitudes de onda mayores a 400 nm.

A partir de la medición de reflectividad y de transmitancia se obtuvieron los coeficientes de refracción $n(\lambda)$ y de extinción $k(\lambda)$ [63], para lo que se utilizó el espesor $d = 289$ nm, que corresponde a la capa compacta de la muestra HS10. A partir del coeficiente de absorción definido como $\alpha(\lambda) = 4\pi k(\lambda)/\lambda$ (ver Sección 3.3.2), se pueden presentar los datos según el gráfico conocido como Tauc *plot* [58], definido como $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía de los fotones incidentes ($h\nu$). A partir del ajuste lineal de la curva de la Figura 4.14 se puede obtener el valor de E_g de la

intersección con el eje de energía. Se obtuvo un valor de $E_g = 2.42 \text{ eV} \pm 0.15 \text{ eV}$, el cual se encuentra dentro de los valores obtenidos de la bibliografía por diferentes métodos de preparación [77,78]. En el caso de Ahuja et. Al (ver Figura 4.14), se obtiene un valor de energía de gap $E_g = 2.34 \text{ eV}$.

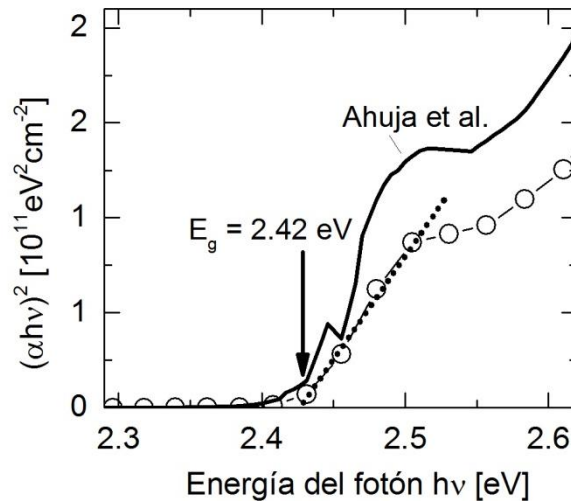


Figura 4.14. Tauc *plot* de una capa de PbI_2 sobre cuarzo crecido por LP-VPD con condiciones: $T_{\text{evap}} = 310 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{sus}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ y $t = 10 \text{ min}$ (círculos), indicando las función lineal (línea punteada) utilizada para obtener la energía de gap E_g . Se exponen también los resultados por obtenidos por Ahuja et al. [84], para monocristales de PbI_2 (línea continua).

En la figura 4.15 se presenta el $\log(\alpha)$ en función de la energía ($h\nu$), en un rango de energía más extenso, llegando a 3 eV. Nuevamente se presenta la comparación con los resultados obtenidos para un monocristal de PbI_2 [84], y se observa que ambas curvas presentan comportamientos similares. El comportamiento lineal presente en la zona entre 2.3 y 2.5 eV de la Figura 4.15 se puede representar con la relación exponencial, $\alpha \propto \exp(h\nu/E_U)$, donde E_U se conoce como energía de Urbach [85], la cual representa la energía de los estados de defecto dentro de la banda prohibida, justo por debajo de E_g . El valor de E_U obtenido fue de 34.7 meV para la muestra preparada por LP-VPD, mientras que para el monocristal fue de 32.8 meV. La diferencia de valor indica mayor cantidad de defectos en la muestra crecida por LP-VPD, lo cual es esperable por ser una capa microcristalina, pero la cercanía de los valores sugiere una concentración de defectos electrónica similar. Los valores de E_g y E_U permiten concluir que las capas crecidas por LP-VPD pueden poseer una calidad optoelectrónica comparable a monocristales [84].

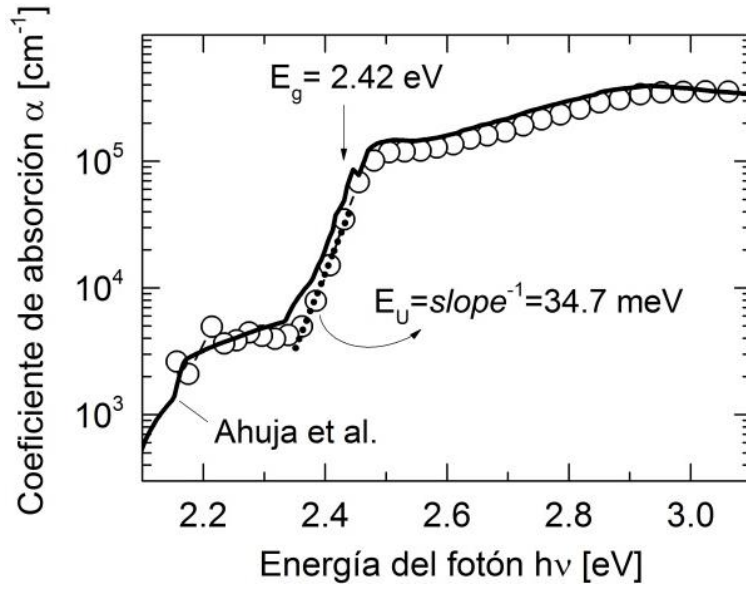


Figura 4.15. Gráfico del coeficiente de absorción α en función de la energía de los fotones incidentes ($h\nu$), para capas de PbI_2 crecidas sobre cuarzo por LP-VPD con las condiciones $T_{\text{evap}} = 310^\circ\text{C}$, $T_{\text{sus}} = 80^\circ\text{C}$ y $t = 10 \text{ min}$ (círculos blancos), y para monocristales de PbI_2 [84] (línea continua negra). En el gráfico se indican los valores de energía de gap (E_g) y de energía de Urbach (E_U) para la muestra de LP-VPD y la función de ajuste lineal utilizada para obtener E_U (línea punteada).

5 Preparación y caracterización de capas semiconductoras orgánicas

5.1 Preparación por centrifugado (*spin-coating*) de P3HT sobre sustratos de TiO₂ mesoporoso

5.1.1 Condiciones de preparación

Se realizaron depósitos del polímero P3HT sobre las capas de TiO₂ mesoestructurado presentadas en la Sección 4.2, para utilizar el sistema TiO₂:P3HT como base de celdas solares híbridas, donde el P3HT cumple la función de capa donora orgánica. La preparación de P3HT se hizo desde la fase líquida por el método centrifugado o *spin-coating*, desde una solución en tolueno con una concentración de 10 mg/mL. El proceso implementado consta de varias etapas que buscan asegurar una buena penetración de las cadenas poliméricas dentro de los poros del óxido (ver Figura 5.1).

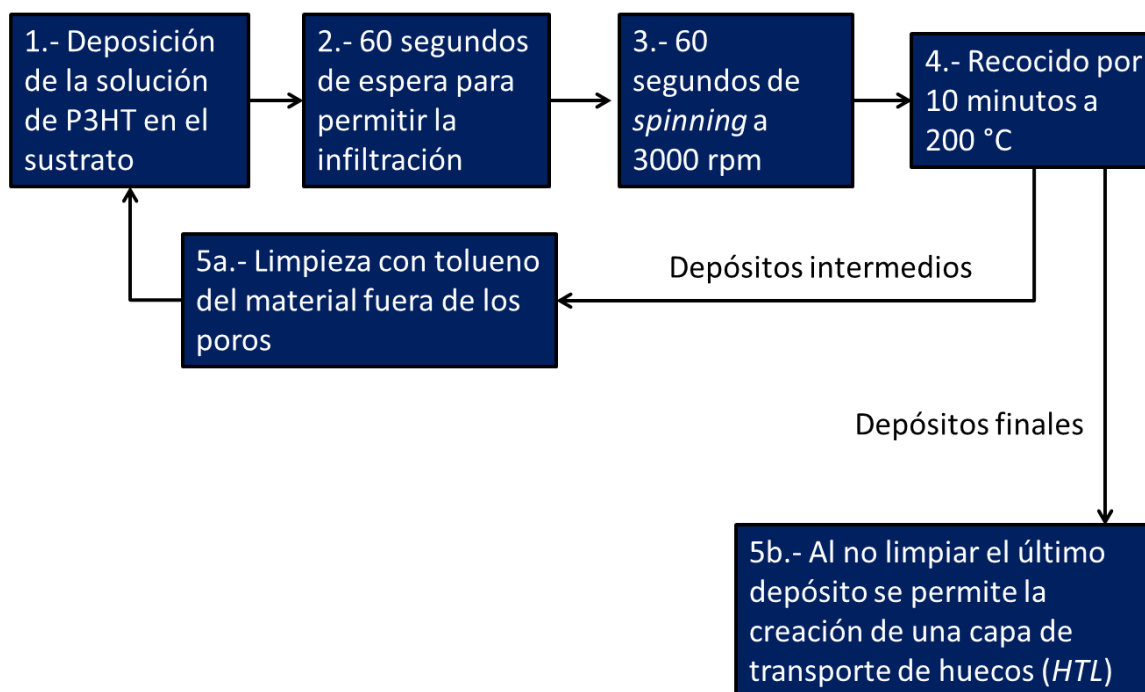


Figura 5.1. Esquema de la preparación de P3HT sobre sustratos de TiO₂ mesoestructurado. Los pasos descriptos comienzan luego de la limpieza de los sustratos y la preparación de la solución de P3HT en tolueno.

En primera instancia se someten las capas de titania a un baño de etanol durante 30 minutos, y luego se secan por 10 minutos a 130 °C. Luego se sumergen en tolueno durante toda la noche para buscar desplazar la mayor cantidad de agua atrapada en los poros de la titania y facilitar la incorporación del polímero. Previo al depósito de P3HT se agita la solución en ultrasonido durante media hora para lograr la mayor disolución del material. La incorporación de la solución se realiza con un filtro para eliminar material polimérico no disuelto. Luego de la incorporación (paso 1), se deja la película en reposo durante 60 segundos, para favorecer la infiltración del polímero dentro de los poros (paso 2). El proceso continúa con el centrifugado a 3000 rpm durante 60 segundos (paso 3) para esparcir la solución y permitir que comience el proceso de secado del solvente. Luego se somete la muestra a un recocido a 200 °C por 5 minutos (paso 4) con el fin de eliminar el solvente restante al mismo tiempo que se define la estructura del polímero dentro de los poros.

Para lograr una buena celda solar es necesario obtener la mayor cantidad de material orgánico en contacto con la matriz inorgánica, en este camino, se estudió un proceso para aumentar la cantidad de P3HT aumentando el número de ciclos de incorporación de solución y secado de solvente. Para esto antes de agregar un depósito posterior se aplica una limpieza con tolueno, que busca eliminar el polímero que no está atrapado en los poros (paso 5a). Cuando se logra la cantidad de depósitos deseada, 1, 2, 3 y 5 para este trabajo, se deja el último depósito sin limpiar (paso 5b). Al no limpiar el último depósito se permite la formación de una capa de polímero fuera de los poros, que funcionará como capa de transporte de huecos (HTL, *hole transport layer*). La capa HTL también cumple la función de evitar el posible contacto entre el TiO₂ y el contacto posterior que se depositará sobre el P3HT en la preparación de celdas solares orgánicas.

Las muestras variando la cantidad de depósitos se realizaron sobre los sustratos D3M5 (Sección 4.2). También se utilizó la muestra de titania M5, preparando la capa polimérica con 3 ciclos, para evaluar el impacto en la capa polimérica de la existencia o no de una capa densa.

5.1.2 Efectos de la cantidad de depósitos en las propiedades de la capa

El aumento de la cantidad de material polimérico en una nanoestructura en conjunto con la penetración de las cadenas poliméricas es uno de los factores que pueden comprometer el funcionamiento de las celdas solares híbridas [53]. La limpieza realizada entre depósitos, o la realización de depósitos sucesivos podría eliminar el material previamente depositado en la capa de titania, debido a la presencia del solvente. En la Figura 5.2 se ve que al aumentar el número de depósitos la absorbancia aproximada de la muestra también aumenta, lo que refleja una clara

acumulación de polímero. Este aumento indica que el solvente de posteriores depósitos no elimina el polímero atrapado en los poros, una conclusión similar se obtuvo en el trabajo de Coackley et al. [86].

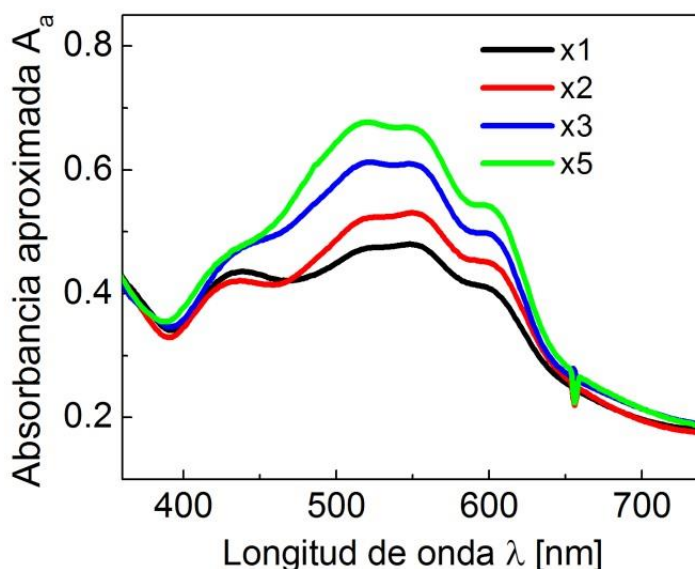


Figura 5.2. Espectro de absorción de capas de P3HT sobre TiO_2 mesoestructurado (D3M5), variando la cantidad de depósitos de polímero en 1, 2, 3 y 5.

Al analizar la estructura de la superficie de las muestras de TiO_2 recubiertas por polímero por microscopía SEM (Figura 5.3), se puede ver claramente la formación y el solapamiento de las cadenas poliméricas para todas las muestras. La superficie de la muestra utilizada, D3M5 (ver Figura 4.4), presenta poros bien definidos y ordenados. Una estructura de poros similar es visible en regiones de la muestra de un único depósito de P3HT (Figura 5.3 x1), mientras en el resto de la muestra se puede apreciar el solapamiento de cadenas de polímero. Para 2 y 3 depósitos se sigue percibiendo la estructura porosa pero en menor medida frente a las zonas cubiertas de polímero. Para 5 depósitos ya no existe estructura porosa visible en la superficie de la muestra, lo que indica un cubrimiento superficial completo. Las zonas no cubiertas (en el caso de 1 depósito) o poco cubiertas (en el caso de 2 y 3 depósitos) pueden ocasionar un posible contacto entre la capa metálica que se deposita como contacto posterior, y el TiO_2 , generando caminos paralelos de conducción de portadores que afectan directamente al correcto funcionamiento de los dispositivos.

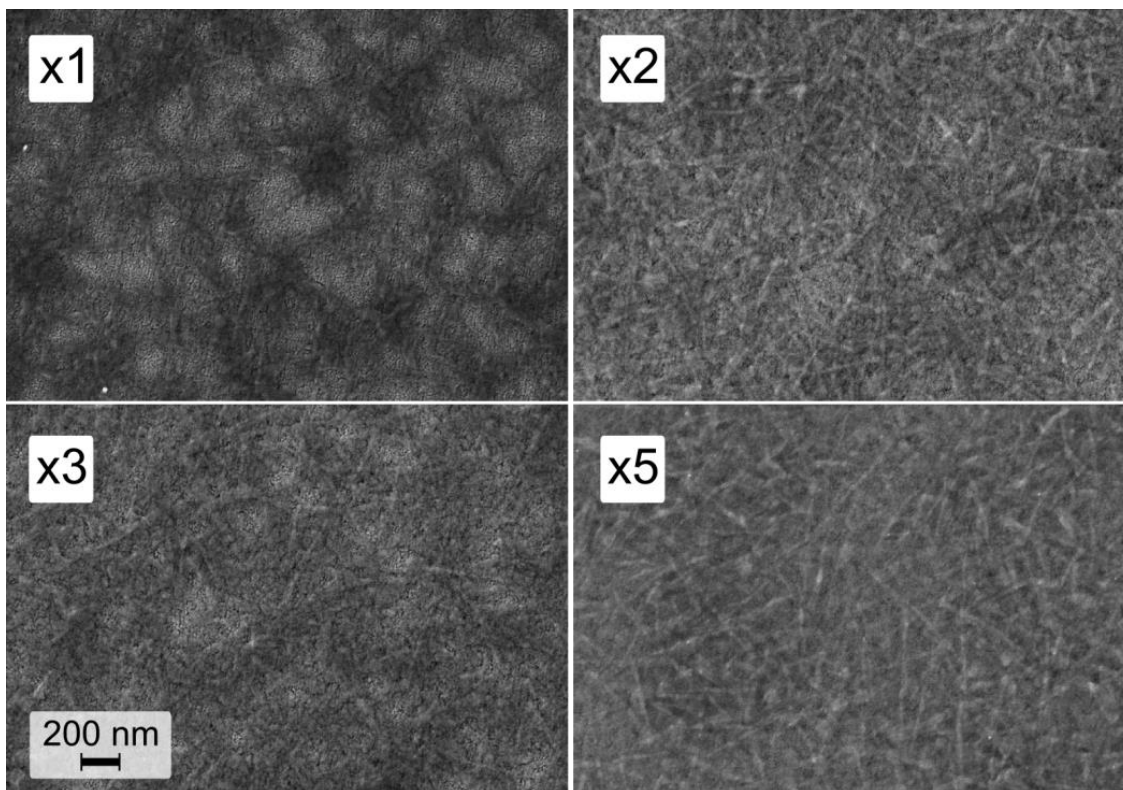


Figura 5.3. Imágenes SEM de la superficie de muestras de titania sobre ITO (D3M5) cubiertas por P3HT, variando la cantidad de depósitos de polímero en 1, 2, 3 y 5.

Las imágenes SEM de canto (ver Figura 5.4) no evidencian discontinuidades en cubrimiento superficial de las muestras, como sí se vio al analizar las imágenes SEM de la superficie. Para todas las muestras se pueden identificar una capa de ITO, una capa de TiO_2 densa, una capa de TiO_2 mesoporosa infiltrada por P3HT (capa *Bulk* en la Figura 5.4) y una capa de P3HT superficial. Para la muestra de un depósito se puede ver una capa de P3HT sobre los poros, pero también se dejan ver poros libres debajo de esta (ver Figura 4.4 para comparación). Para las muestras x2 y x3 la capa excedente es menor, pero a su vez más uniforme. En estas muestras la estructura porosa se ve más borrosa, lo que sugiere presencia del polímero dentro de la misma. Aumentar el número de depósitos a 5 permite que la superficie se cubra por una capa polimérica de mayor espesor. Para la muestra x5 la estructura de poros visible no mantiene el orden presente en la muestra original (Figura 4.4), esto sugiere que esa zona fue alterada por un efecto del corte de la muestra, que es el mismo que impide ver la presencia de P3HT dentro de los poros.

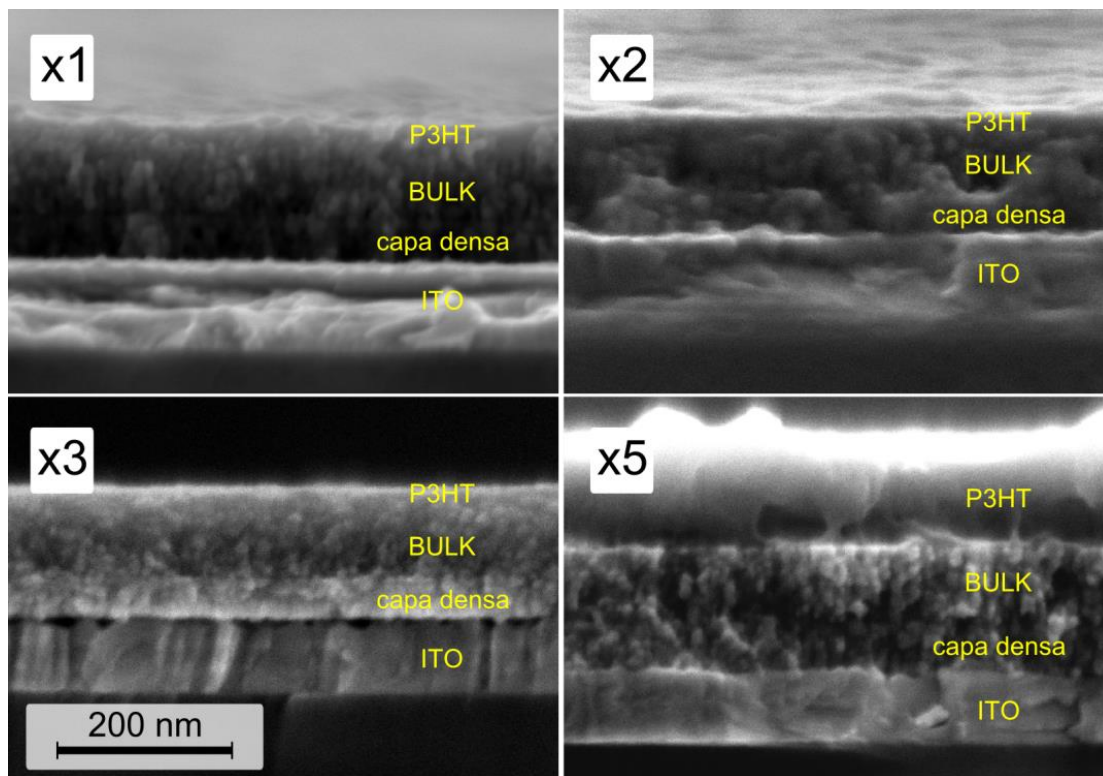


Figura 5.4. Imágenes SEM de canto de muestras de titania sobre ITO (D3M5) cubiertas por P3HT, variando la cantidad de depósitos de polímero en 1, 2, 3 y 5.

En la Figura 5.5 se presentan las imágenes SEM de la superficie de los sustratos de TiO_2 M5 y D3M5 (tomados de [70]), y la superficie de estos sustratos con la incorporación de 3 depósitos de P3HT. La incorporación de una capa densa cambia la estructura de los poros de TiO_2 , disminuyendo su tamaño y al mismo tiempo aumentando la regularidad y el orden de la estructura [70]. Al incorporar el polímero se ve la estructura porosa debajo de las cadenas poliméricas para ambos sustratos. Para el sustrato D3M5 se observa una mayor diferencia de contraste en la superficie, lo que indicaría una mayor cantidad de P3HT en comparación con lo que se puede ver en la muestra M5. Como se mencionó anteriormente en esta sección, un mal cubrimiento superficial por parte del polímero puede permitir caminos de transporte de portadores entre el metal que se agrega al completar la celda y el TiO_2 , comprometiendo el funcionamiento del dispositivo. Más adelante se analiza el impacto de las diferentes capas de TiO_2 en celdas híbridas preparadas a partir de 3 depósitos de P3HT, pero a partir de la Figura 5.5 se puede concluir que una mesoestructura de mayor orden facilita la generación de una capa HTL de mayor uniformidad.

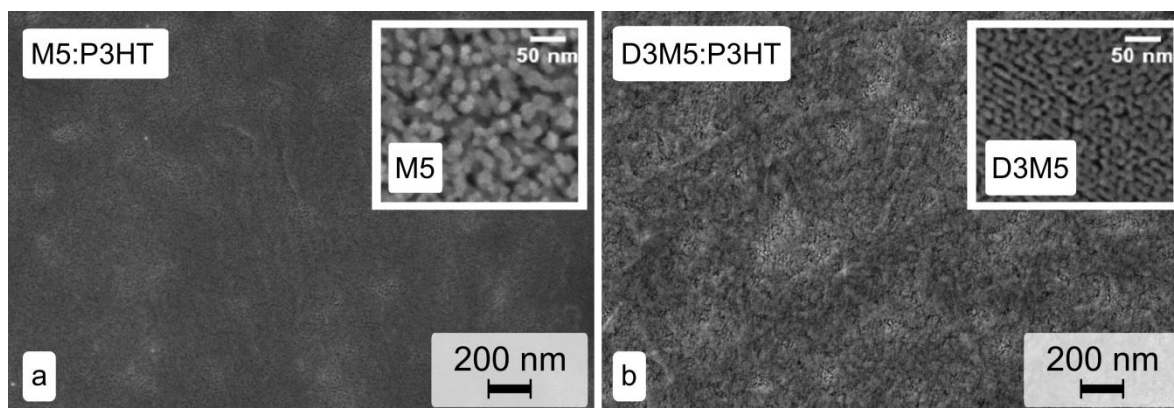


Figura 5.5. Imágenes SEM de la superficie de sustratos de TiO_2 sobre ITO, M5 (a) y D3M5 (b) cubiertas por 3 depósitos de P3HT. En *inset* se muestran las imágenes SEM de la superficie de los sustratos M5 y D3M5 tomados del trabajo de Violi et al. [70].

6 *Preparación y caracterización de capas de perovskita metal-orgánica*

Las perovskitas metal-orgánicas utilizadas para celdas solares provienen de la reacción entre un compuesto inorgánico y otro orgánico, en este trabajo se utilizó la perovskita (PVK) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (conocida como MAPI). Uno de los caminos posibles para obtenerla es a partir de una preparación secuencial, primero se generan capas de ioduro de plomo (PbI_2) sobre el sustrato elegido, para luego hacerlas reaccionar con $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI), lo que genera la siguiente reacción:



la reacción se puede realizar tanto desde fase líquida como desde fase gaseosa [31,76,87]. En este capítulo se demostrará la capacidad de obtener la perovskita MAPI en dos pasos, partiendo desde capas de PbI_2 depositadas desde la fase gaseosa en bajo vacío (LP-VPD), utilizando algunas de las condiciones de preparación de PbI_2 presentadas en la Sección 4.3. El MAI fue incorporado tanto desde la fase líquida como desde la fase gaseosa, donde comienza la reacción a partir del contacto entre el MAI y el PbI_2 .

Las capas de perovskita fueron caracterizadas con microscopía SEM, difracción de rayos X (XRD), espectro de absorbancia aproximada (A_a), portadores fotogenerados en estado estacionario (SSPG) y fotoconductividad resuelta espectralmente (todas las técnicas se encuentran detalladas en el Capítulo 3). Salvo indicación contraria, luego de realizar la reacción entre PbI_2 y MAI se conservaron las muestras en vacío mecánico hasta la realización de las mediciones.

6.1 Preparación de PVK en dos pasos mediante técnica mixta: PbI_2 por LP-VPD/ MAI desde fase líquida

6.1.1 Condiciones de preparación

La reacción de las capas de PbI_2 incorporando MAI a partir de una solución en isopropanol (IPA) con una concentración de 10 mg/mL. La reacción se realizó por dos caminos:

- Inmersión o *dipping*: Se sumerge la muestra de PbI_2 completamente en la solución de MAI durante 1 minuto, luego se elimina el excedente de solución centrifugando (*spin-coating*) a 2000 rpm durante 30 segundos. Luego se realiza el recocido de la muestra a 100 °C durante 10 minutos, en atmósfera de aire con una humedad menor al 10 %.
- Centrifugado o *spin-coating*: Se coloca la muestra de PbI_2 sobre el disco giratorio y se activa a 4000 o 4300 rpm. Con la muestra en movimiento se incorpora la solución variando la cantidad según la muestra utilizada. Luego de 30 segundos se somete a la muestra a recocido a 100 °C durante 10 minutos en atmósfera de aire.

Se utilizaron muestras de PbI_2 preparadas sobre vidrio y sobre sustratos de la forma FTO/ TiO_2 (donde el TiO_2 fue obtenido por pulverizado pirolítico). Las muestras de PbI_2 sobre vidrio respetan el código presentado en la Sección 4.3 para identificar las condiciones de evaporación, HS10, CF15. Para la muestra sobre FTO/ TiO_2 se agrega el subíndice FT, HS10_{FT}.

Los volúmenes de solución utilizados para los depósitos por centrifugado fueron 400 μL para las muestras HS10 y HS10_{FT}, y 600 μL para las muestras CF15.

6.1.2 Caracterización de capas

Incorporación de MAI por inmersión

En la figura 6.1 se puede observar el resultado de reaccionar la muestra HS10 sumergiéndola en la solución de MAI:IPA, a partir de fotografías de las muestras. El depósito uniforme amarillo de PbI_2 (Figura 6.1a) se convierte en un depósito uniforme negro al terminar el recocido posterior a la extracción de la muestra de la solución (Figura 6.1b). La microscopía SEM de la muestra de PbI_2 HS10 presenta una capa uniforme extensa con algunas plaquetas hexagonales en superficie que tienen orientaciones no paralelas al sustrato (Figura 6.2a), como se observó en la Sección 4.3.2. Al realizar la reacción (Figura 6.2b) se ve una completa pérdida de la forma hexagonal a partir de la formación de una capa de mayor rugosidad. En la superficie de la perovskita se ven formaciones granulares, similares a lo observado previamente para la síntesis de perovskita en dos pasos [88].

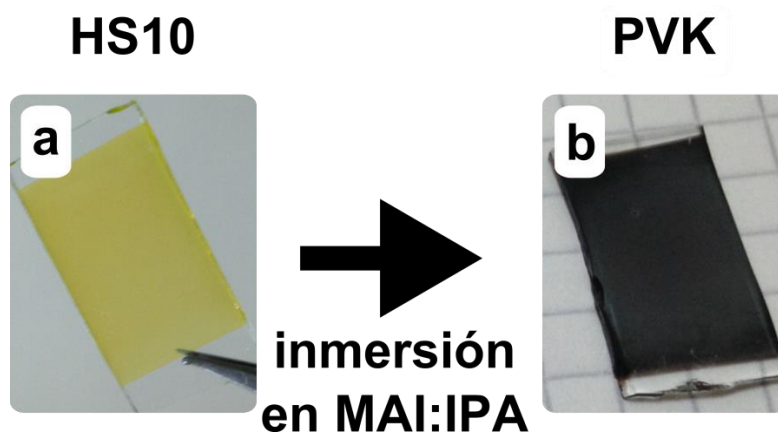


Figura 6.1. (a) Fotografía de una capa de PbI_2 preparada por LP-VPD según las condiciones HS10 (ver Sección 4.3). (b) Fotografía de una capa de perovskita obtenida sumergiendo la muestra HS10 por 1 minuto en una solución de MAI:IPA. Los sustratos de vidrio tienen un tamaño aproximado de 1 cm x 2 cm.

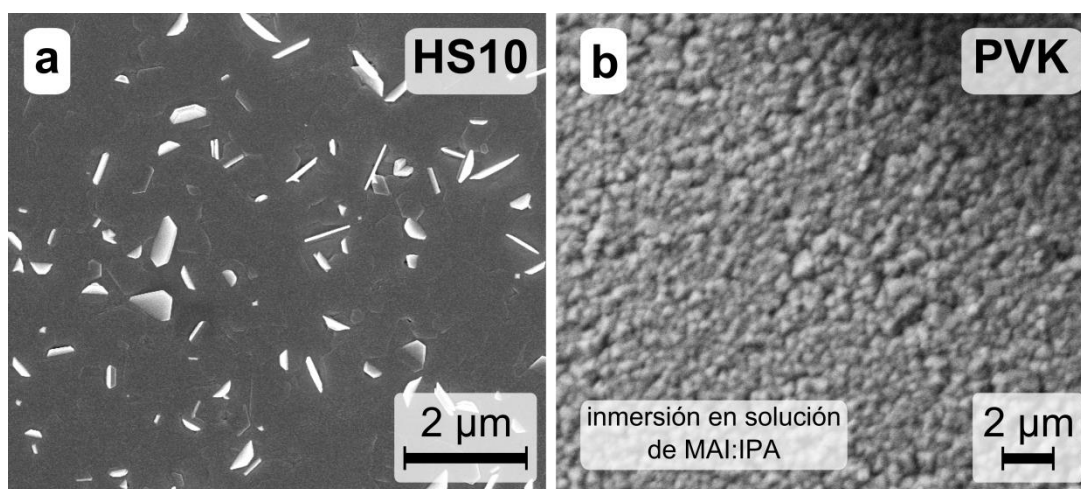


Figura 6.2. Imagen SEM de la muestra HS10 de PbI_2 sobre vidrio (a), y la perovskita obtenida sumergiendo la muestra HS10 en una solución de MAI:IPA durante 1 minuto (b).

Incorporación de MAI por centrifugado (*spin-coating*)

En la Figura 6.3 se puede ver que al reaccionar la muestra de PbI_2 con MAI, incorporado por *spin-coating* a 4300 rpm, sucede lo mismo que por inmersión, un depósito uniforme y amarillo de PbI_2 se convierte en un depósito uniforme y negro de PVK. En la Figura 6.4 se presentan imágenes SEM de la superficie de la muestra CF15 (Figura 6.4a) y de dos muestras reaccionadas por *spin-coating*, ambas fueron medidas a los 7 días de ser sintetizadas, conservando una muestra en aire (Figura 6.4b) y otra en vacío mecánico en una bolsa de plástico termosellada (Figura 6.4c). En la muestra conservada en aire se ven plaquetas de PbI_2 similares a las presentes en CF15, con la presencia de algunos bordes menos definidos. Esto indica que la PVK se degradó volviendo a PbI_2 ,

producto de un mecanismo de degradación que ocurre al contacto de la PVK con la humedad ambiente, que permite la liberación de vapor de MAI, dejando mayormente PbI_2 en el sustrato [89]. En la superficie de la muestra preservada en vacío también se visualizan plaquetas de PbI_2 , que poseen un menor tamaño que las presentes antes de la reacción. Al mismo tiempo se visualiza debajo una estructura más compacta, compuesta por estructuras granulares, como las obtenidas por inmersión (ver Figura 6.2b).

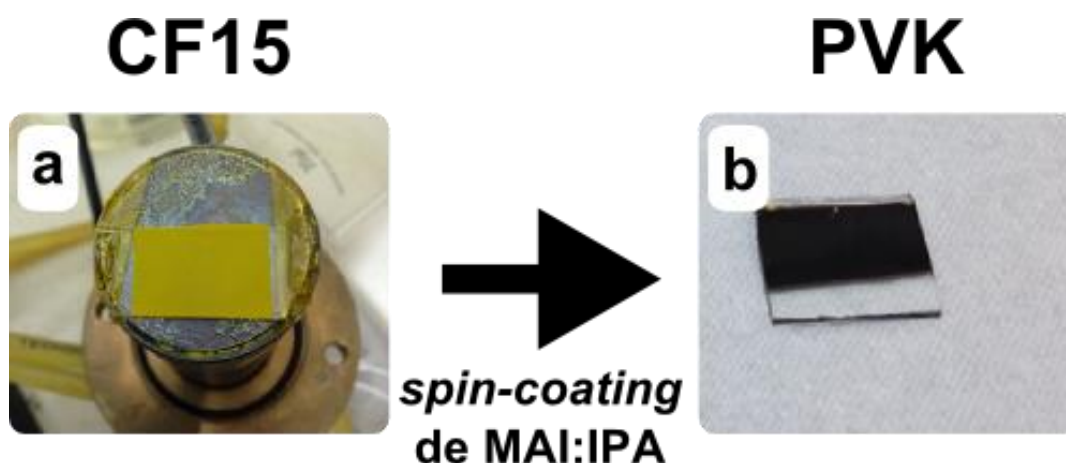


Figura 6.3. (a) Fotografía de una capa de PbI_2 preparada por LP-VPD según las condiciones CF15. (b) Fotografía del resultado de reaccionar la muestra CF15 con MAI, incorporado mediante *spin-coating* desde una solución de MAI:IPA. Los sustratos de vidrio tienen un tamaño aproximado de 1 cm x 2 cm (a) y de 1 cm x 1.5 cm (b).

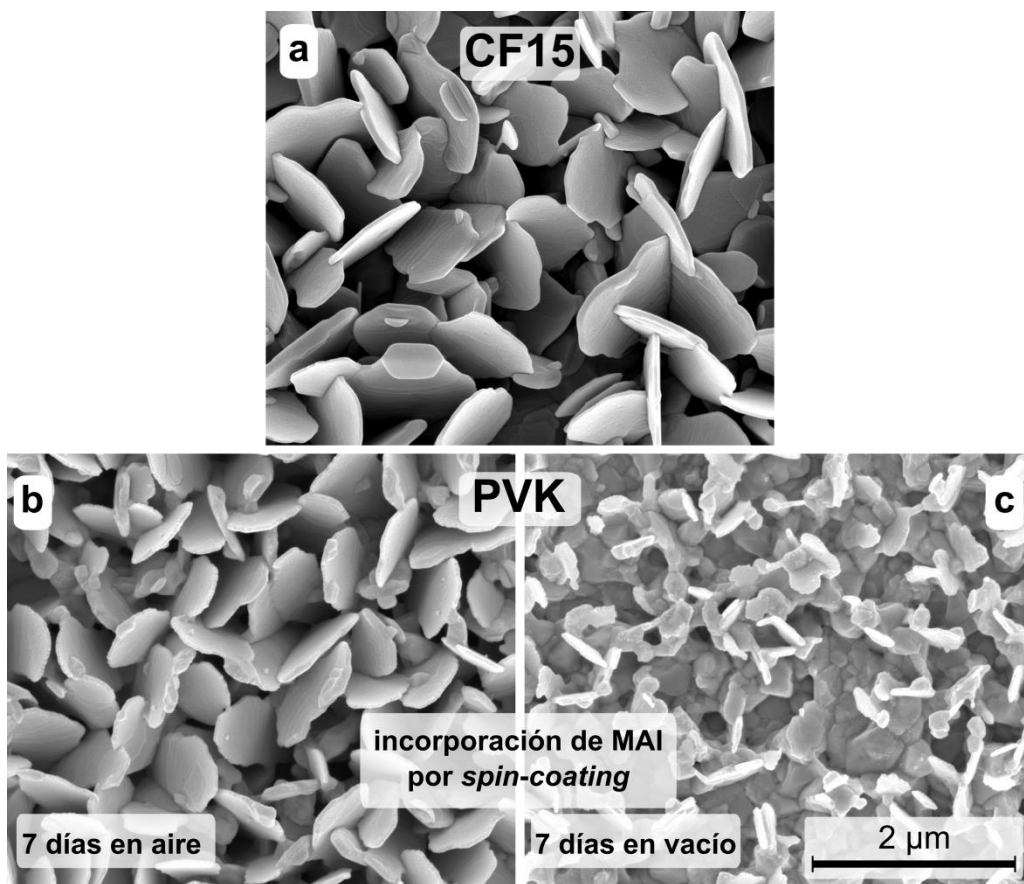


Figura 6.4. Imágenes SEM de la superficie de PbI_2 sobre vidrio (CF15) (a), y de las perovskitas obtenidas incorporando MAI por *spin-coating* desde una solución de MAI:IPA, 7 días después de la síntesis (b y c). Una de las muestras fue preservada en aire (b) y otra en vacío mecánico en una bolsa termosellada (c).

Las Figuras 6.3 y 6.4 demuestran que la reacción de capas de PbI_2 preparadas por LP-VPD con una solución de MAI genera otro material nanocrystalino, con una estructura muy diferente. Se aplicaron mediciones de difracción de rayos-x (XRD) para evaluar si efectivamente después de la reacción aparecen fases de MAPI. En la Figura 6.5 se presentan los diagramas de difracción de perovskitas obtenidas a partir de la muestra HS10_{FT}, reaccionando por *spin-coating* a 4000 y 4300 rpm. En primera instancia se ve la aparición de un pico a $2\theta = 14^\circ$, que representa la fase (110) de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ para ambas muestras (carta 7218931 *Crystallography Open Database*). También se puede observar que se mantiene el pico de FTO a $2\theta = 26^\circ$, y desaparece el pico correspondiente al TiO_2 .

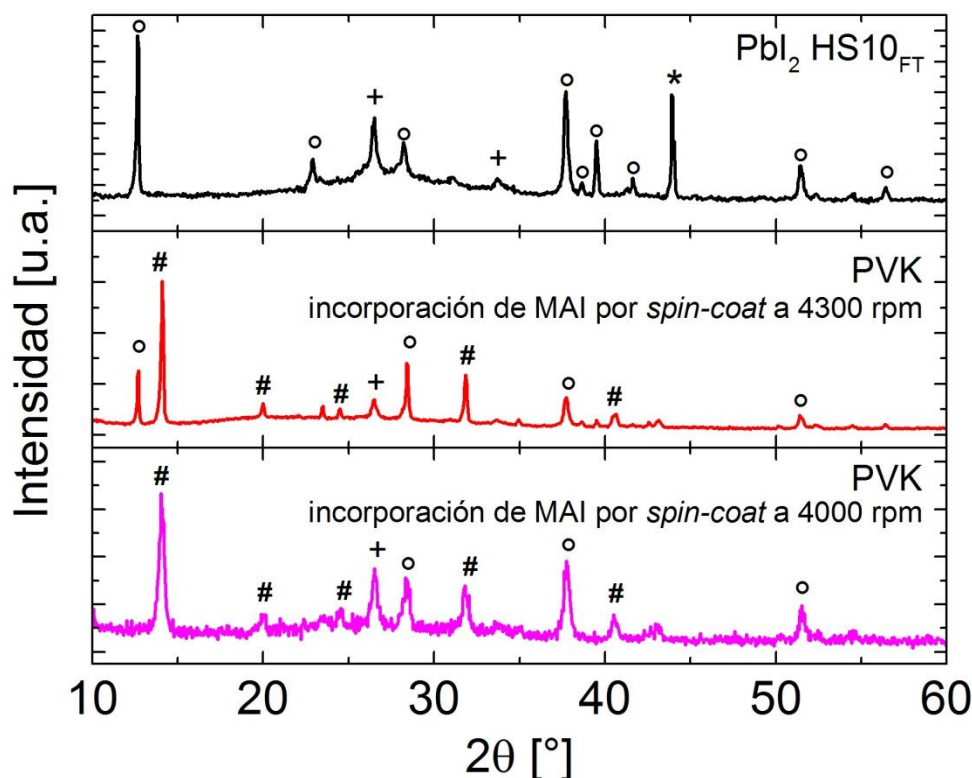


Figura 6.5. Diagrama de difracción de rayos-x de PbI_2 sobre FTO/TiO_2 (HS10_{FT}) y perovskitas obtenidas incorporando MAI por *spin-coating* desde una solución de MAI:IPA, a 4300 y 4000 rpm. Los picos de difracción se indican con los siguientes símbolos según el material: °, PbI_2 ; +, FTO; *, TiO_2 ; #, MAI.

Además de las revoluciones del *spin-coating*, las muestras se realizaron a diferentes humedades, en el caso de 4300 rpm a 10 %, y para 4000 rpm entre 20 y 40 %. La diferencia de parámetros puede ser la responsable de la gran diferencia a $2\theta = 12,6^\circ$ donde se encuentra el pico correspondiente a la fase (001) de PbI_2 , que presenta una intensidad comparable a otros picos de PVK (señalizados con #) para la muestra a 4300 rpm, mientras que a 4000 rpm no se percibe la presencia de dicho pico de PbI_2 . Por otra parte existen otros picos de PbI_2 que sí permanecen presentes para ambas PVKs (indicados con °), lo que habla de una reacción incompleta que genera residuos de PbI_2 en la muestra, o de una degradación de MAPI a PbI_2 [89]. La implicancia del exceso de PbI_2 en el funcionamiento de la celda no está resuelta, hay evidencias de efectos positivos como negativos [90,91], pero todos los autores tienen acuerdo en que es necesario poder controlar este exceso. Por lo tanto la presencia de PbI_2 observada, que puede depender de las revoluciones y de la humedad, puede influenciar positiva o negativamente en futuros dispositivos y deberá ser estudiada. Este estudio deberá realizarse de manera sistemática variando conjuntamente las revoluciones con la humedad, ya que la presencia de agua no necesariamente produce efectos negativos en la síntesis de la perovskita o en su posterior funcionamiento en celdas solares [29]. En algunos casos la presencia

forzada de agua en las soluciones permite mejorar la síntesis de la perovskita, lo que indica que debe ser un factor controlado para obtener perovskitas a partir de dos pasos, donde uno de estos sea desde la fase líquida.

La muestra de MAPI obtenida incorporando MAI a 4300 rpm muestra un valor de FWHM de 0.16, mientras que para la muestra a 4000 rpm es de 0.32, indicando que la primera de las muestras tiene un mayor tamaño de los cristales de MAPI. Esta comparación permite concluir que puede haber influencia de la velocidad del proceso de *spin coating* y/o de la humedad durante el proceso, tanto en el tamaño de los cristales, como en la proporción de PbI_2 reaccionado.

El objetivo de esta sección fue realizar ensayos preliminares para hallar la factibilidad de obtener $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a partir de reaccionar PbI_2 depositado por LP-VPD utilizando una solución de MAI:IPA. Trabajos futuros deberán abordar la relación entre las variables de preparación con el tamaño de los cristales de perovskita y con la cantidad de PbI_2 no reaccionado. De la misma forma se deberá realizar un estudio detallado del impacto de la humedad durante y después de las reacciones.

6.2 Preparación de PVK en dos pasos mediante técnica LP-VPD

6.2.1 Condiciones de preparación

Al utilizar la técnica LP-VPD para reaccionar las capas de PbI_2 a partir de la evaporación de MAI, se transforma el método en método de preparación química de baja presión (*Low Pressure Chemical Vapour Deposition*). Luo et al. [37] implementaron la técnica LP-CVD para reaccionar depósitos de PbI_2 obtenidos por centrifugado.

Para la evaporación de MAI se utilizó un perfil de temperaturas, en la cámara de evaporación, de 130 °C, 250 °C, 230 °C y 180 °C (correspondiente a las temperaturas T1, T2, T3 y T4, ver Sección 3.2.6). Los experimentos de esta sección se realizaron fijando las temperaturas de evaporación (T_{evap}) a 130 °C y de sustrato (T_{sus}) a 40 °C. Se utilizaron tiempos de evaporación de MAI (t) de 5, 10 y 30 minutos. Mayores variaciones de los parámetros de la evaporación quedan para futuros trabajos, junto con la prueba de tiempos y temperaturas similares a las utilizadas por Luo et al. [37].

Siguiendo el criterio de la Sección 6.1 las muestras de PbI_2 sobre vidrio se indicarán como HS10, CF5 (ver Sección 4.3) y sobre FTO/ TiO_2 como CF10_{FT}.

6.2.2 Caracterización de capas

En la Figura 6.6 se puede ver cómo cambia un depósito de PbI_2 preparado por LP-VPD según las condiciones CF5, cuando se evapora MAI por LP-VPD durante 10 minutos. Las fotografías muestran cómo ante el contacto con el vapor de MAI se produce la reacción, transformando la capa uniforme amarilla y semitransparente de PbI_2 en otra capa uniforme, que en este caso es marrón oscura y también semitransparente. La diferencia de color se puede asociar a que la capa obtenida por LP-VPD tiene menor espesor que las obtenidas por métodos en solución, lo que es esperable debido a que el espesor de CF5 es menor que el de CF15 y HS10 (ver Sección 4.3).

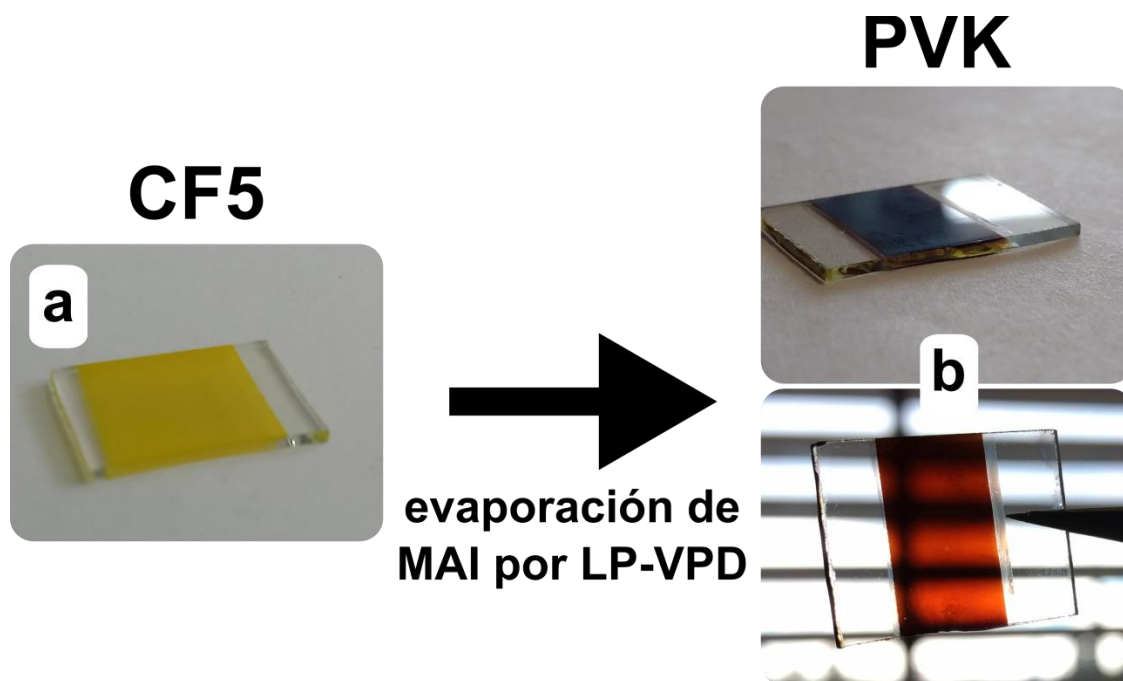


Figura 6.6. (a) Fotografía de una capa de PbI_2 preparada por LP-VPD según las condiciones CF5. (b) Fotografías del resultado de reaccionar la muestra CF5, evaporando MAI mediante LP-VPD durante 10 minutos. Los sustratos de vidrio tienen un tamaño aproximado de 1 cm x 2 cm. En las muestras de perovskitas se puede ver una franja blanca a la derecha de la capa de perovskita, que corresponde a un depósito de MAI sin reaccionar.

Analizando el XRD proveniente de la muestra CF5 reaccionada con MAI, a partir de una evaporación de 10 minutos (Figura 6.7), se aprecia la formación de MAPbI₃ a partir de la aparición de los picos a $2\theta = 14.0^\circ$, 19.9° , 28.1° , 31.6° y 40.5° (7218931 *Open Crystallographic Database*). Sigue existiendo el pico de PbI_2 correspondiente a la fase (001), que presenta una intensidad solo menor al pico a $2\theta = 14^\circ$ de la fase (110) de la perovskita. En la Figura 6.8 se ve el efecto de

evaporar MAI por 10 minutos sobre la muestra de PbI_2 sobre TiO_2 CF10_{FT}. Se puede observar la presencia de una mayor cantidad de picos correspondiente a MAPI, pero también una mayor cantidad de picos correspondientes al PbI_2 en comparación con la Figura 6.7. Esta diferencia de la estructura indica que el orden o acomodamiento de los cristales de PbI_2 , provocado por la elección del sustrato (ver Sección 4.2), influye en el orden o acomodamiento de los cristales de MAPI cuando se realiza la reacción evaporando MAI por LP-VPD.

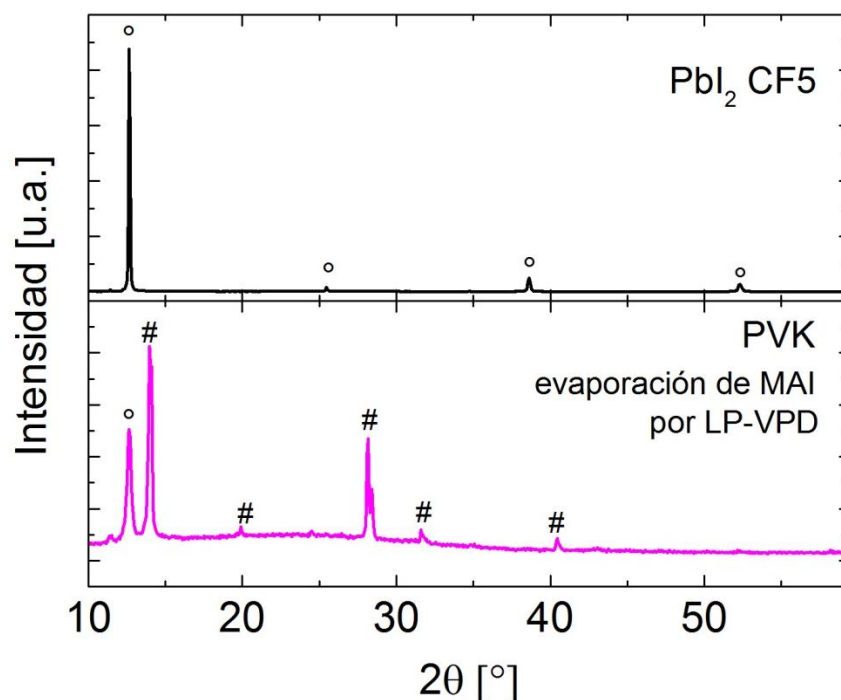


Figura 6.7. Diagrama de difracción de rayos-x de PbI_2 sobre vidrio (CF5) y de perovskita obtenida evaporando MAI por LP-VPD durante 10 minutos. Los picos de difracción se indican con los siguientes símbolos según el material: °, PbI_2 ; +, FTO; #, MAPI.

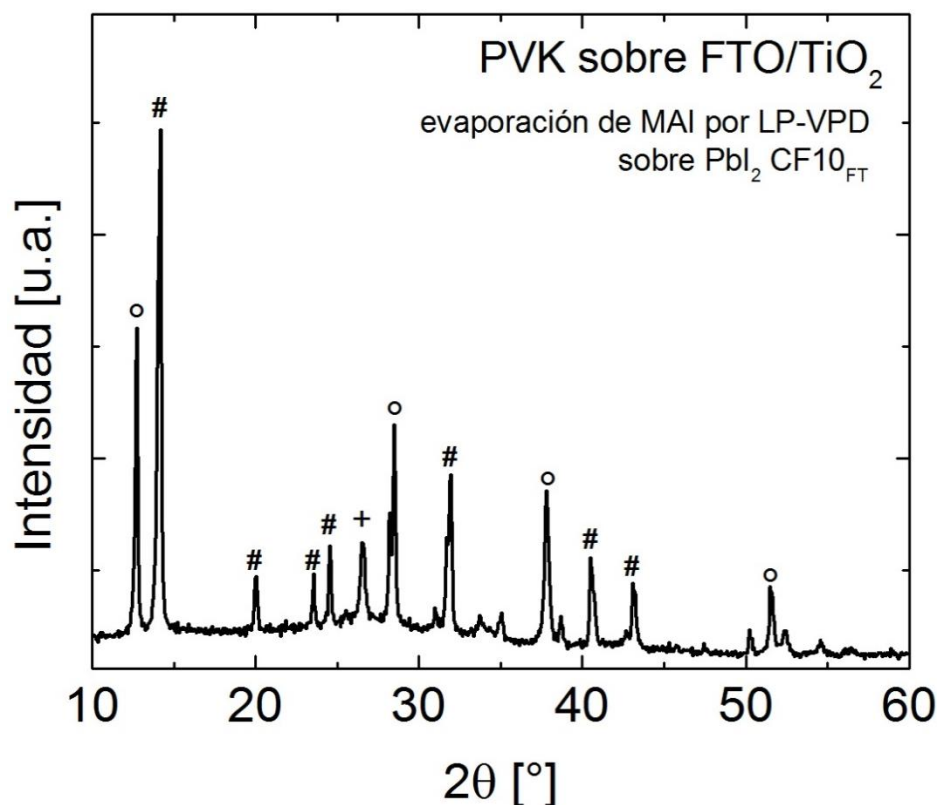


Figura 6.8. Diagrama de difracción de rayos-x de la perovskita obtenida evaporando MAI por LP-VPD durante 10 minutos, sobre una muestra de PbI_2 sobre FTO/TiO_2 CF10_F. Los picos de difracción se indican con los siguientes símbolos según el material: °, PbI_2 ; +, FTO; #, MAI.

Otra forma de asegurar que la reacción entre PbI_2 es efectiva en la obtención de la PVK es a partir del espectro de absorción o de absorción aproximada (A_a , definido en la sección 3.3.2). Como la energía de gap (E_g) del PbI_2 es 2.4 eV se espera que la absorción caiga a partir de los 512 nm, mientras que E_g para MAI se encuentra alrededor de 1.55 eV [92], lo que indica que la absorción caerá cerca de 770 nm. En la Figura 6.9 se observa el cambio en el espectro de absorción aproximada de la muestra de PbI_2 sobre vidrio, HS10, al reaccionar con MAI evaporado por LP-VPD. Se ve claramente que la absorbancia tiene una caída abrupta alrededor de 500 nm para la muestra de PbI_2 , mientras que para la PVK esta caída aparece cerca de 750 nm. Para la muestra de PVK no se logra ver un aumento en el espectro de absorción alrededor de los 500 nm, correspondiente a una fase de PbI_2 . Esto no asegura la ausencia de una fase de PbI_2 , pero confirma que la cantidad de PVK es suficiente como para dominar la absorción de los fotones.

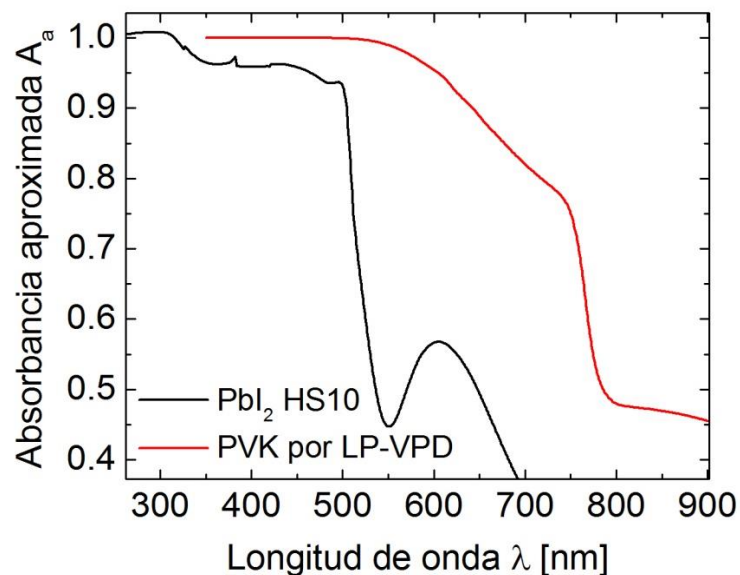


Figura 6.9. Espectro de absorción aproximada de la muestra de PbI_2 sobre vidrio, HS10, y de la perovskita obtenida reaccionando la muestra HS10 con MAI evaporado por LP-VPD durante 10 minutos.

Uno de los parámetros de ajuste que permite la técnica LP-VPD es el tiempo de evaporación de MAI. En la Figura 6.10 se pueden ver los espectros de absorbancia aproximada para muestras de PbI_2 HS10, reaccionadas evaporando MAI durante 5, 10 y 30 minutos, tomados inmediatamente después de la reacción (Figura 6.10a) y un día después (Figura 6.10b), conservadas en aire con una humedad menor al 10%. Es importante recordar que se exponen valores de absorbancia aproximada, $1 - T$, que desprecia los efectos de reflectividad en la muestra. Como resultado, en la zona sub gap del espectro (donde la energía del fotón es menor que E_g) el valor de A_a no cae a 0.

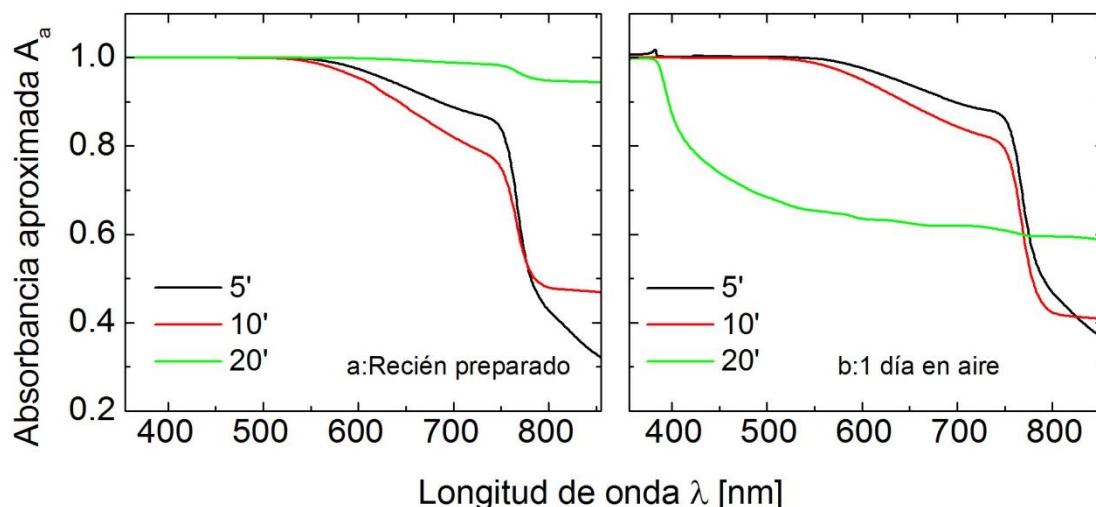


Figura 6.10. Espectro de absorbancia aproximada de capas de perovskitas obtenidas sobre muestras de PbI_2 (HS10), evaporando MAI por LP-VPD durante 5, 10 y 20 minutos. Se muestran espectros de las muestras inmediatamente después de la reacción (a) y 1 día después conservadas en aire con una humedad menor al 10 % (b).

Todas las muestras recién preparadas presentan una bajada abrupta de la absorbancia alrededor de los 750 nm, al igual que las muestras reaccionadas durante 5 y 10 minutos un día después de la preparación. El espectro inicial de la muestra sujeta a una evaporación de 20 minutos, tiene una bajada muy reducida más allá de 750 nm, en comparación con las otras muestras. Una razón posible de este fenómeno es que exista un exceso de MAI en la superficie de la muestra, lo que aumente la reflectividad o la transmisión difusa de la muestra, afectando los valores medidos. El excedente de MAI también podría justificar por qué el espectro de la muestra con evaporación de 20 minutos se modifica drásticamente al pasar 1 día de exposición en aire. La muestra a su vez cambia de un color marrón oscuro hacia una muestra transparente y difusa. En la Figura 6.11 se muestra una fotografía de una capa de PVK sujeta a una evaporación de 20 minutos, que al degradarse se tornó transparente y difusa, quedando con un aspecto blancuzco. Un efecto similar es detallado en el trabajo de Leguy et al. [93], donde adjudican el cambio de absorbancia y de aspecto a una reacción de hidratación de la perovskita. Las otras muestras en cambio, no se volvieron transparentes, y alrededor de dos meses después de la síntesis tomaron el color amarillo de la muestra de PbI_2 original (ver Figura 6.6), siguiendo el mecanismo de degradación mencionado anteriormente [89].

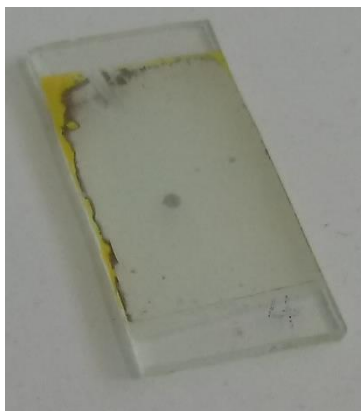


Figura 6.11. Capa de perovskita degradada, obtenida evaporando MAI por LP-VPD durante 20 minutos sobre una muestra de PbI_2 HS10. Las zonas amarillas indican una degradación a PbI_2 .

6.3 Caracterización electrónica de capas de perovskita

6.3.1 Descripción de ensayos

En la Sección 6.2 se comprobó que al reaccionar diferentes muestras de PbI_2 preparadas por LP-VPD con MAI, mediante diferentes técnicas, se obtiene la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. La evaluación optoelectrónica se realizó a partir de mediciones de fotoconductividad, partiendo de muestras de PbI_2 sobre vidrio, para luego ser reaccionados con los métodos de la Sección 6.2. Las muestras se completan con dos contactos coplanares de Al, evaporados por evaporación térmica de alto vacío. En la Figura 6.12 se presenta un esquema de las muestras utilizadas para las mediciones de fotoconductividad, el ancho utilizado de los contactos fue de 6 mm, mientras que la separación entre los mismos fue de 2 mm.

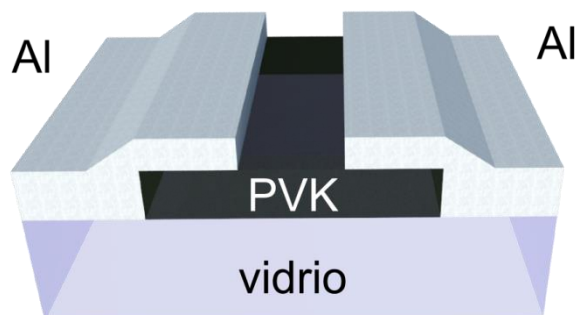


Figura 6.12. Esquema de la muestra de perovskita utilizada para mediciones de fotoconductividad.

Se realizaron dos mediciones de respuesta optoelectrónica, por un lado fotoconductividad resuelta espectralmente (ver Sección 3.3.4), y por otro, patrón de portadores fotogenerados en estado estacionario (SSPG, ver Sección 3.3.5). Para ambas mediciones se contactó la muestra a 4 puntas, conectando dos a una fuente de tensión de 8 V para polarizar la muestra, y las otras dos a un amplificador *Lock-in* para censar la corriente producida únicamente por los portadores fotogenerados.

Las muestras para esta sección se nombrarán según los parámetros de preparación de las capas de PbI_2 y con la abreviatura de la técnica usada para la reacción con MAI; LP-VPD para evaporación de bajo vacío, y sp-coat para centrifugado (*spin-coating*). Las muestras utilizadas fueron HS10:LP-VPD y CF5:LP-VPD, evaporando MAI por LP-VPD durante 10 minutos con las temperaturas detalladas en la Sección 6.2.1, y CF5:sp-coat, depositando MAI por *spin-coating* con una velocidad de centrifugado de 4300 rpm, las condiciones restantes del método están descriptas en la Sección 6.1.1. Es importante destacar que las muestras HS10:LP-VPD y CF5:LP-VPD sufrieron una leve decoloración al ser medidas, en el camino a lo visto en la Figura 6.11, sugiriendo algún grado de degradación en las muestras. La humedad en estas mediciones no fue controlada y se encontró en el rango entre 20 y 40 %.

6.3.2 Análisis de resultados

En la Figura 6.13a se puede ver el comportamiento de la absorbancia aproximada de las muestras de perovskitas obtenidas sobre PbI_2 depositado por LP-VPD. Los menores valores de A_a de las muestras CF5:LP-VPD y HS10:LP-VPD pueden estar relacionados con el cambio de color de las muestras, volviéndose más transparentes, como mencionan Leguy et al. [93]. Para las tres curvas se puede ver una caída en la absorbancia cercana a 1.55 eV que corresponde al gap reportado en la literatura para la perovskita MAPI.

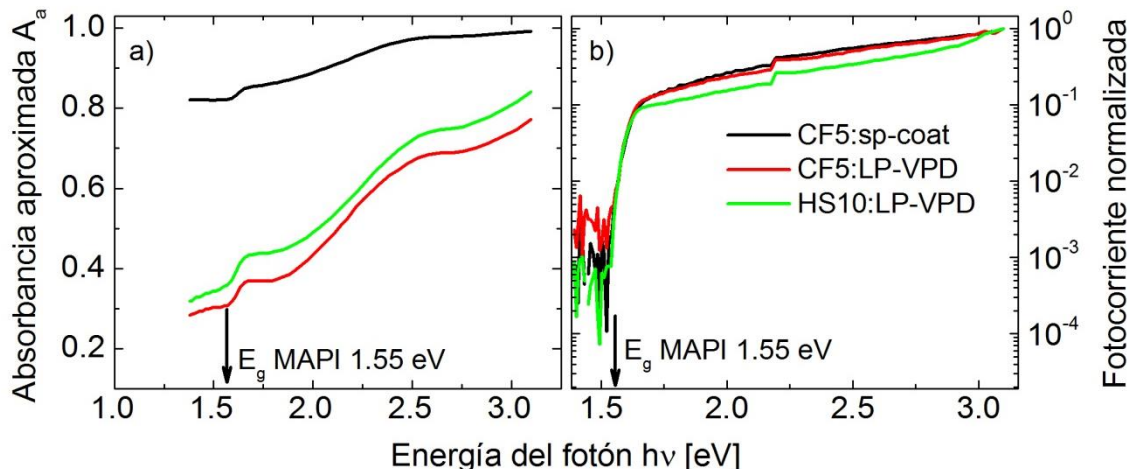


Figura 6.13. Espectro de absorbancia aproximada (a) y espectro de fotocorriente normalizado (b), de muestras de MAPI sobre vidrio, CF5:sp-coat, CF5:LP-VPD y HS10:LP-VPD. Alrededor de 2.2 eV se ve un salto en la medición de fotocorriente normalizada, producto de un error sistemático de medición relacionado con un cambio de filtro. Este error no pudo ser eliminado, pero se comprobó que está relacionado con la medición y no con un efecto de la muestra.

En la Figura 6.13b se presenta el espectro de fotocorriente normalizado de las muestras con contactos coplanares de Al, obtenido a partir de la medición de fotoconductividad resuelta espectralmente. Las propiedades electrónicas del material son suficientes para lograr la extracción de portadores ante un campo eléctrico de 50 V/cm, mucho menor que el presente en una celda solar que es del orden de los kV/cm. También se aprecia que la caída de la corriente para las tres muestras ocurre cerca de 1.55 eV, que corresponde con el gap esperable para el material, indicando una síntesis efectiva. En la región cercana al gap de PbI_2 (2.4 eV) no se ve ninguna modificación del comportamiento de la curva, indicando carencia o excesos despreciables de PbI_2 cerca de la superficie orientada al haz de luz incidente. Un exceso de PbI_2 producto de la síntesis o de la degradación de la muestra fue observado mediante fotoconductividad resuelta espectralmente por Holovsky et al. indicando la sensibilidad de la técnica para detectar otras fases optoelectrónicamente activas [94].

La extracción de cargas a campos bajos garantiza la capacidad del material de transportar portadores, en una celda que funciona con potenciales aplicados cercanos al punto de máxima potencia. Para tener una medida cuantitativa de la calidad electrónica del material sintetizado se efectuaron mediciones de la longitud de difusión ambipolar (L_{amb}) con la técnica SSPG. Esta medición ofrece una referencia de nivel de defectos que generan recombinación en el material. En la Figura 6.14 se muestra el Balberg plot [67] obtenido de la medición de SSPG sobre las muestras CF5:sp-coat, CF5:LP-VPD y HS10:LP-VPD, aplicando una tensión de 8 V.

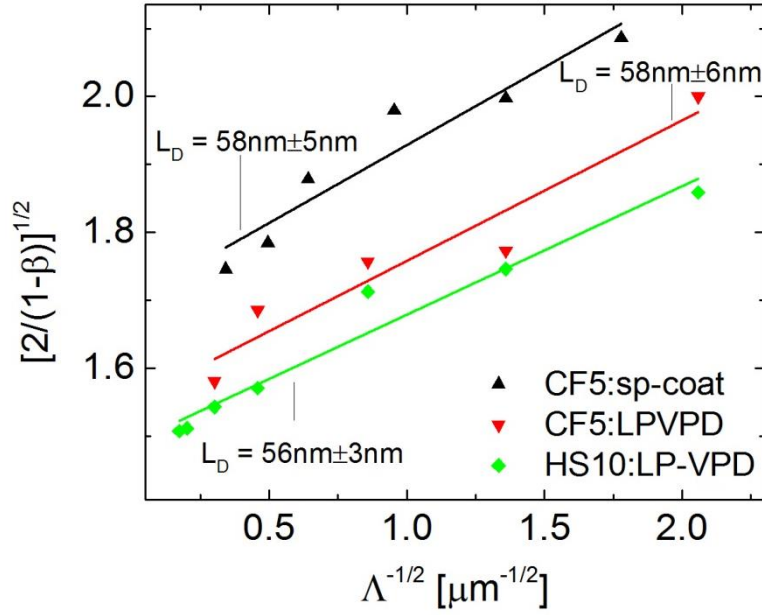


Figura 6.14. Balberg Plot de la medición de SSPF para las muestras de MAPI sobre vidrio, CF5:sp-coat, CH5:LP-VPD y HS10:LP-VPD. Las líneas indican los ajustes lineales utilizados para obtener las longitudes de difusión L_D .

Como se ve en la Figura 6.14, los valores de longitud de difusión se encuentran todos en el mismo orden, cercano a los 50 nm. Estudios de SSPG en MAPI llegaron a valores de longitud de difusión mayores a 300 nm [67,95], pero al mismo tiempo mediante *Photoluminescence Quenching* se obtuvieron valores de 1000 nm [48,96], resultados obtenidos para capas crecidas por centrifugado desde un solo paso de síntesis.

En resumen, se comprobó la capacidad de obtener perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a partir de capas de PbI_2 preparadas por LP-VPD, obteniendo propiedades electrónicas que se asemejan a las obtenidas para capas utilizadas para celdas solares.

7 Preparación, caracterización y modelado de celdas solares

En este capítulo se estudiaron tres tipos de celda solar, celdas orgánicas de heterojuntura plana (PHJ), celdas híbridas de heterojuntura distribuida (HBHJ) y celdas de perovskita metal-orgánica (PrC). En las secciones 7.1 y 7.2 se presentan los resultados de la preparación y caracterización de las celdas de tipo HBHJ y PrC, preparando las capas semiconductoras orgánicas e inorgánicas según lo presentado en las Secciones 4, 5 y 6. Las celdas de las Secciones 7.1 y 7.2 presentan un conjunto considerable de mecanismos de pérdidas actuando simultáneamente, que repercuten en las curvas tensión-corriente, cuyo modelado físico-matemático implicaría la necesidad de un modelo de gran complejidad. Por esta razón, para el modelado de celdas volcado sobre el final de este capítulo, se han elegido celdas PHJ en las que las curvas de salida reflejan un comportamiento fotovoltaico menos complejo, en clara presencia de un número acotado de mecanismos físicos. Para esto se utilizaron datos de celdas PHJ realizadas y optimizadas por la doctora Dolores Pérez en un estudio previo, realizado con materiales comparables.

7.1 Celdas híbridas

7.1.1 Descripción de las celdas

Se prepararon celdas híbridas sobre sustratos de TiO_2 nanoestructurado preparado por sol-gel sobre ITO. Se utilizaron todos los sustratos DxMx y Mx presentados previamente (ver Sección 4.2), que se diferencian en las temperaturas de calcinación de las capas, y en la presencia o no de una capa densa. Sobre los sustratos se realizó la incorporación del polímero P3HT según los métodos de la Sección 5.1. Para terminar la celda se depositó un electrodo circular de Ag por evaporación térmica de alto vacío, con un espesor de aproximadamente 150 nm y un área de 0.785 mm^2 . En la Figura 7.1 se esquematizan las celdas preparadas, suponiendo una infiltración completa del polímero en lo que se define como capa *bulk*. Sobre la capa *bulk* se presenta una capa de polímero denso que funcionará como capa de transporte de huecos, la existencia de esta capa ya fue comprobada en la Sección 5.1.

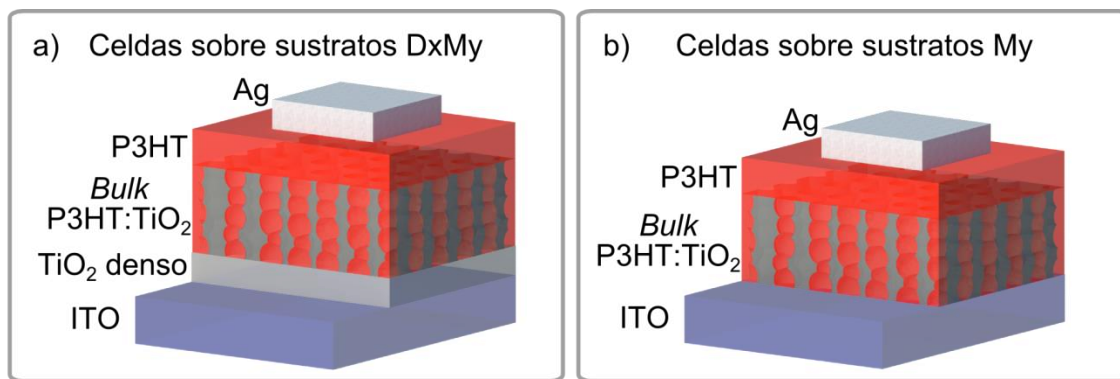


Figura 7.1. Esquema de la estructura de celdas híbridas sobre TiO_2 mesoestructurado incluyendo una capa densa de TiO_2 (a) y con la capa mesoporosa directamente sobre el ITO (b). La capa porosa infiltrada por el polímero se presenta como *bulk* $\text{P3HT}:\text{TiO}_2$.

Como contacto posterior se realizaron pruebas con oro además de plata, ya que la alineación energética entre el HOMO del P3HT y la función de trabajo del oro es mejor que con la plata (ver Figura 7.2a). En la Figura 7.2b se muestra la curva de tensión-corriente de dos celdas realizadas utilizando los sustratos D3M5 con 3 depósitos de P3HT, con plata y oro, que representan el comportamiento observado para múltiples celdas. Ambas curvas mostraron comportamientos muy similares, aunque el factor de llenado la plata fue 10% más alto. Como el costo del oro es mucho mayor que el de la plata, se decidió hacer todos los experimentos con Ag.

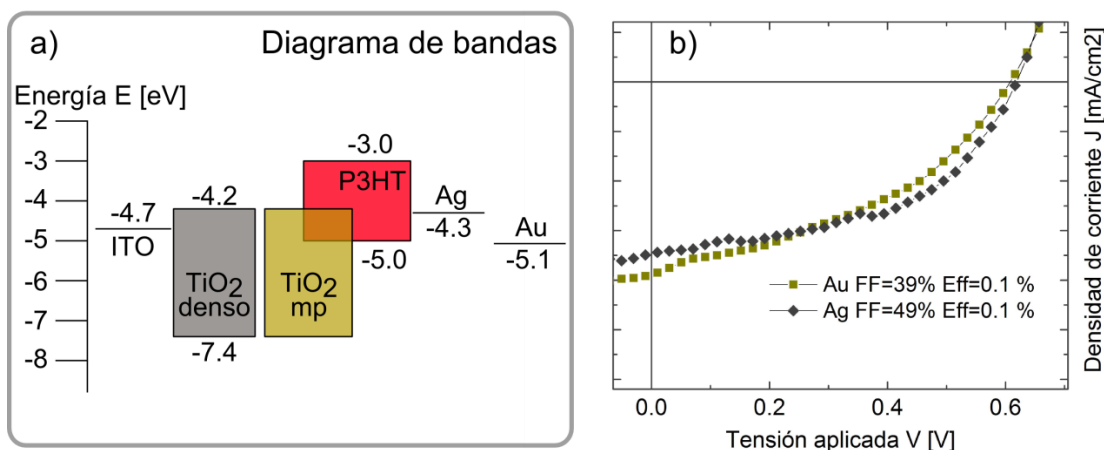


Figura 7.2. (a) Diagrama de bandas de una celda híbrida sobre un sustrato DxMy, con Ag y Au como contactos posteriores. (b) Curva tensión vs densidad de corriente de celdas híbridas preparadas sobre sustratos D3M5 con 3 depósitos de P3HT, y con Ag y Au como contactos posteriores.

7.1.2 Impacto de la cantidad de depósitos de P3HT en el funcionamiento de las celdas

Se realizaron celdas híbridas sobre el sustrato de TiO_2 D3M5, variando la cantidad de depósitos en 1, 2, 3 y 5, según los procesos mencionados en la Sección 5.1. Como se ve en la Figura 7.3, la respuesta tensión-corriente tiene una marcada dependencia con la cantidad de depósitos (el nombre de los dispositivos se define según la cantidad de depósitos). Los parámetros extraídos de la curva, tensión de circuito abierto (V_{OC}), densidad de corriente de corto circuito (J_{SC}), factor de llenado (FF) y eficiencia (η) se presentan en la Tabla 7-1.

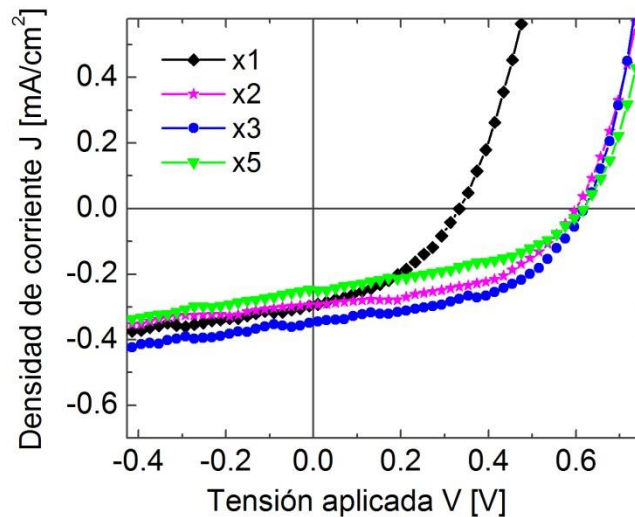


Figura 7.3. Curvas tensión-corriente de las celdas híbridas bajo iluminación, variando la cantidad de depósitos de polímero entre 1, 2, 3 y 5.

Tabla 7-1. Parámetros fundamentales de las celdas híbridas variando la cantidad de depósitos de polímero entre 1, 2, 3 y 5: eficiencia η , factor de llenado FF , densidad de corriente de corto circuito J_{SC} , tensión de circuito abierto V_{OC} .

Dispositivo	η [%]	FF [%]	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]
x1	0.04	40.00	0.29	0.33
x2	0.09	50.77	0.29	0.60
x3	0.10	49.16	0.35	0.62
x5	0.07	43.32	0.25	0.62

La tensión de circuito abierto (V_{OC}) de la muestra x1 es menor al 55% de la obtenido para 2, 3 y 5 depósitos. Para esta muestra se ve que no hay un cubrimiento regular de la superficie por parte de la capa HTL (ver Figura 5.3), lo que podría generar defectos en la composición de las capas, afectando la recombinación y bajando la V_{OC} . En cambio, J_{SC} no aumenta al pasar de 1 a 2 depósitos a pesar del aumento observado en la absorbancia (ver Figura 5.2), lo que puede indicar un aumento de

material fuera de los poros, que produce excitones que no logran ser separados para contribuir en la fotocorriente.

El dispositivo x3 muestra la mayor corriente y la mayor eficiencia. Al aumentar el número de depósitos a 5 se ve que la J_{SC} cae por debajo del valor obtenido para 1 depósito. Como se ve en la Figura 5.4, la cantidad de material fuera de los poros en x5 es mucho mayor de la observada para los demás dispositivos. Esta caída de corriente no está relacionada con una caída en la absorción de la muestra (ver Figura 5.2), pero puede estar relacionada con el hecho que los fotones reflejados en el electrodo no llegan a la capa *bulk*. Estos fotones generaran excitones suficientemente lejos de la interfaz inorgánica-orgánica como para producir la recombinación de los mismos. Para comprobar esta hipótesis se realizó una simulación de la distribución de campo eléctrico a lo largo del dispositivo para la longitud correspondiente al máximo de absorción del P3HT (ver Figura 7.4). La simulación se realizó utilizando el modelo de *TransferMatrix* desarrollado por George Burkhard y Eric Hoke [97], utilizando los siguientes espesores: ITO 100 nm, TiO₂ denso 50 nm, TiO₂:P3HT 100 nm, P3HT 15 y 150 nm (para representar las muestras x3 y x5), y plata 200 nm. Se ve una acumulación de campo cerca de la interfaz con la capa HTL para el menor espesor de polímero, y un valor mucho menor para esa zona de la muestra con HTL más grueso. Debido a que la infiltración no es completa, la zona más cercana a la interfaz con la HTL es la que aportará más portadores que se lograrán separar, lo que explica la menor corriente del dispositivo x5.

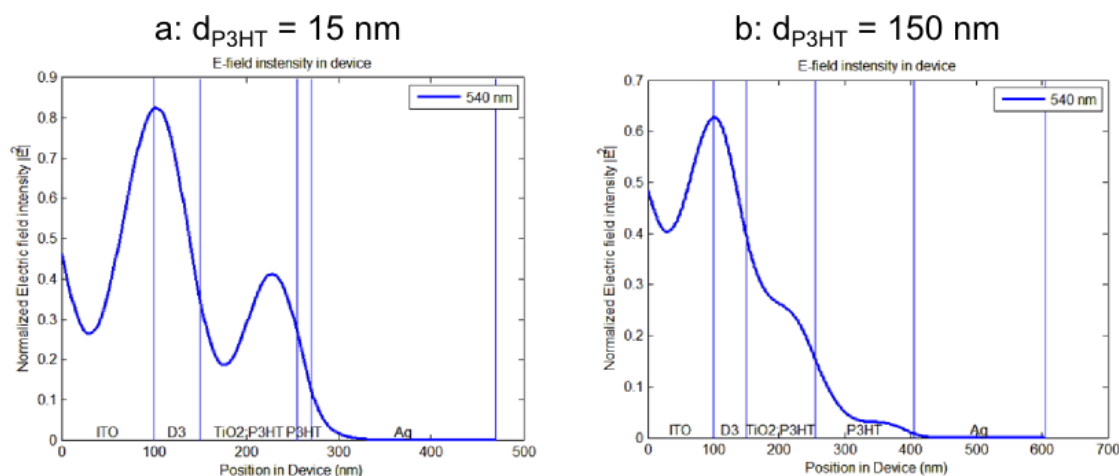


Figura 7.4. Simulación de la distribución del campo eléctrico en la muestra ITO/TiO₂/Bulk/P3HT/Ag utilizando el modelo de *Transfer Matrix*, variando el espesor de la capa HTL de P3HT; (a) 15 nm (x3), (b) 150 nm (x5).

7.1.3 Efecto de la capa inorgánica sobre el funcionamiento de las celdas híbridas

Para evaluar el efecto de la titania en el comportamiento fotovoltaico en celdas híbridas de TiO_2 y P3HT, se realizaron celdas sobre los sustratos de TiO_2 presentados en la Sección 4.2, que presentan diferencias en tamaño de los poros, cristalinidad y espesor de las paredes de la estructura [70]. Las celdas sobre los diferentes sustratos se realizaron fijando en 3 el número de depósitos de P3HT, que fue la cantidad de depósitos que otorgó el mejor resultado de η y J_{SC} en la Sección 7.2.2.

En la Figura 7.5a se presentan las curvas tensión-corriente de las celdas preparadas sobre los diferentes sustratos de TiO_2 , nombradas según el sustrato utilizado. En una primera observación se destaca que la celda D5M5 no presenta fotocorriente, mientras que todas las otras celdas presentan un comportamiento fotovoltaico. Al examinar la celda D5M5 iluminada y a oscuras (ver Figura 7.5b), se ve que las curvas son prácticamente iguales, implicando una baja actividad fotovoltaica. Este efecto puede ser producto de problemas en el transporte de portadores a los contactos, o del transporte de los excitones hacia las paredes de la titania.

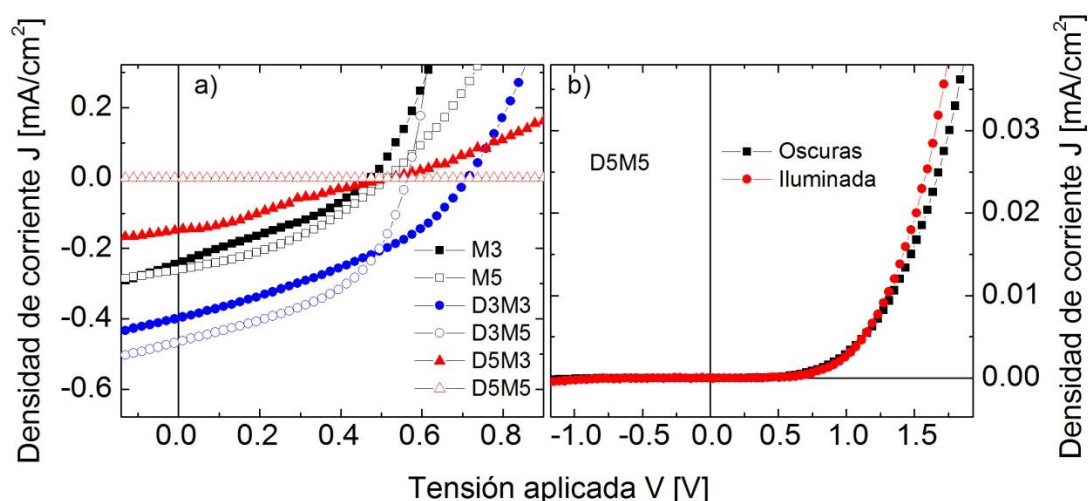


Figura 7.5. (a) Curvas tensión-corriente de celdas híbridas preparadas sobre sustratos de TiO_2 con diferentes tratamientos térmicos. (b) Curva tensión-corriente de la celda preparada sobre D5M5 a oscuras e iluminada.

En la Tabla 7-2 se presentan los parámetros extraídos de las curvas tensión-corriente para todos los dispositivos excepto D5M5, junto al tamaño de los poros, la forma de arreglo de los poros y la porosidad accesible (parámetros extraídos del trabajo de Violi et al. [70]). La celda D5M3 es la que presenta la menor eficiencia sugiriendo la presencia la capa D5 provoca problemas en el transporte de portadores o en la síntesis de la capa porosa, ya que las muestras D3Mx mostraron mejores resultados. Las propiedades de porosidad de las titanias DxM3 y DxM5 son similares entre sí y las movilidades de electrones están todas en los mismos órdenes (ver Sección 4.2.2), por lo que en primera instancia no se puede concluir cuál es el factor que evita el funcionamiento correcto de

estas celdas. Futuros estudios sobre las propiedades electrónicas de los dispositivos podrían otorgar una explicación de este fenómeno.

Tabla 7-2. Parámetros fotovoltaicos de las celdas híbridas sobre los sustratos de TiO_2 Mx, y DxDxMy: eficiencia η , factor de llenado FF , densidad de corriente de corto circuito J_{SC} , tensión de circuito abierto V_{OC} . Se presentan los valores de porosidad de los sustratos de TiO_2 extraídos del trabajo de Violi et al. [70].

Sustrato	η [%]	FF [%]	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]	Estructura de poros	Porosidad accesible [%]	Diámetro del poro [nm]
M3	0.04	32.67	0.24	0.47	Im3m local	39.2	8.2
M5	0.05	36.75	0.26	0.51	Colapsada	40.2	10.0
D3M3	0.10	36.57	0.40	0.71	Im3m	29.1	6.7
D3M5	0.12	47.57	0.47	0.56	Grid-like	49.2	9.0
D5M3	0.02	26.37	0.16	0.52	Im3m	28.9	6.4
D5M5	-	-	-	-	Grid-like	52.7	11.7

Las muestras D3M3 y D3M5 son las que mostraron mejores resultados, con eficiencias y corrientes muy similares entre sí. La diferencia en corriente de cortocircuito está relacionada con una mayor porosidad accesible y mayor diámetro del poro que permiten una mayor cantidad de polímero encerrada en los poros. Por otro lado las paredes de la titania D3M5 presentan cristalinidad de tipo cúbica Im3m, mientras que para D3M3 existe un orden de los poros pero las paredes tienen estructura amorfa [70]. Esta diferencia de cristalinidad es la responsable de una mayor resistencia serie (R_s), como se ve en la Figura 7.6 que repercute en la disminución del FF de D3M3 frente a D3M5.

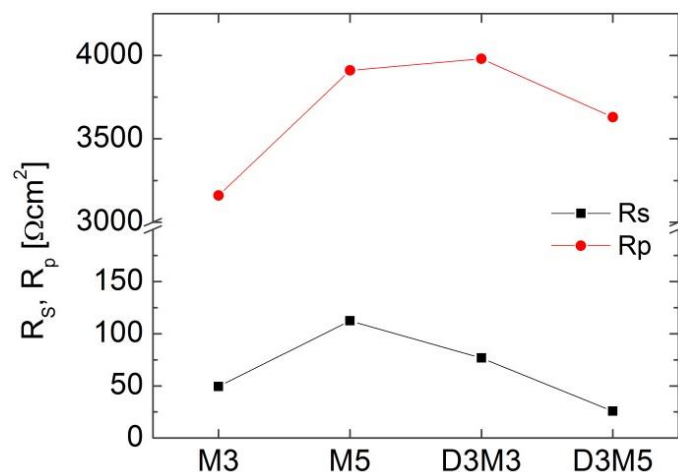


Figura 7.6. Valores de resistencia serie (R_s) y resistencia paralelo (R_p) extraídos de las curvas tensión-corriente de las muestras Mx y D3Mx, con el modelo de un diodo con fotocorriente constante.

Las celdas obtenidas preparando la capa densa directamente sobre el ITO muestran un comportamiento más pobre que el de D3My. En estas celdas la capa densa se encarga de bloquear el transporte directo de huecos y de excitones entre la capa de P3HT y la capa de ITO. Por otro lado, la capa densa cumple la función de agente estructurante para la capa porosa [70], lo que se ve reflejado en la falta de orden de los poros y de cristalinidad de las paredes de los sustratos My. La falta de cristalinidad y la recombinación de excitones en la superficie del ITO son las razones que justifican la baja en la fotocorriente de las celdas My frente a las celdas D3My. El menor valor de las resistencias serie de M3 frente a M5 se puede relacionar con la existencia de un orden cristalino local de tipo I3m3 en M3, que permite un mejor transporte de cargas con respecto a la estructura amorfa de M5. Esta diferencia cristalinidad no permite mejorar el desempeño de la celda, debido a que los problemas antes mencionados dominan en funcionamiento de los dispositivos.

7.1.4 Comportamiento anómalo de la respuesta espectral de las celdas

Es conocido en el campo de la fotovoltaica basada en TiO_2 los efectos que sufren las celdas solares cuando son expuestas a radiación UV, ya sean celdas sensibilizadas por colorante [98], celdas orgánicas [99–103] o celdas híbridas similares a las utilizadas en este trabajo [104]. En todos los casos se ve una mejora de la fotocorriente generada por la celda luego de la exposición a radiación UV, efecto conocido para dispositivos de TiO_2 desde el trabajo de Ghosh et al. de 1969 en rutilo [78]. Este efecto fue en general asociado a la presencia de estados electrónicos de defecto propios de la síntesis de la titania, que corresponde a trampas superficiales y profundas, vacancias de oxígeno y defectos intersticiales de Ti^{+3} respectivamente.

A partir de la observación de variaciones en la respuesta espectral de las celdas híbridas utilizadas en este trabajo al iluminar con luz UV y visible, se decidió realizar un estudio detallado sobre las celdas solares realizadas sobre el sustrato de TiO_2 D3M5, preparada con 3 depósitos de P3HT. En la Figura 7.7 se muestra la eficiencia cuántica externa de las celdas (EQE) comparada con los espectros de absorción del sustrato D3M5 y de una capa de P3HT sobre vidrio. La contribución de la fotocorriente a partir de 450 nm corresponde a los excitones fotogenerados en el P3HT que logran disociarse en la interfaz con el TiO_2 (esquemática por el diagrama de bandas de la Figura 7.2a). El pico en la absorbancia del TiO_2 correspondiente a 440 nm se ha asociado a vacancias de oxígeno que generan estados de defecto dentro del gap [105]. Debido a que los pares electrón–hueco generados en esa banda se logran extraer, ocurre una réplica del pico en la EQE en $\lambda = 440$ nm.

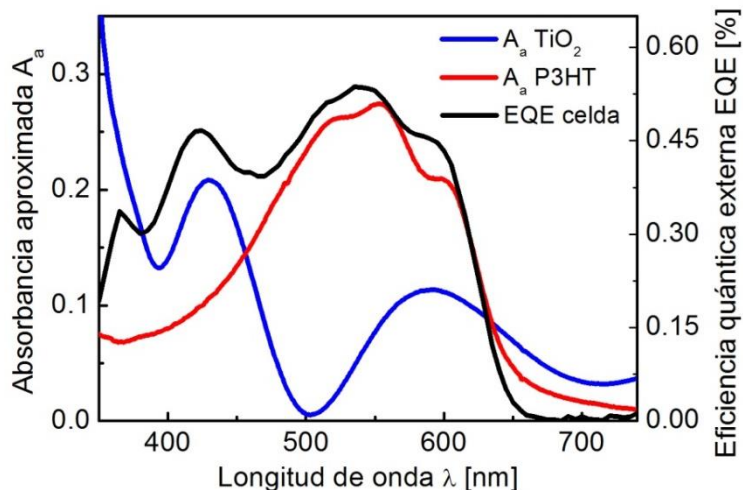


Figura 7.7. Eficiencia cuántica externa (EQE) de la celda híbrida comparada con los espectros de absorción aproximada del sustrato de TiO_2 D3M5 y con el de una capa de P3HT sobre vidrio.

Se observa un efecto sobre la EQE al cambiar la longitud de onda inicial del barrido de EQE, yendo hacia el espectro UV. En la Figura 7.8a se muestra el aumento de la respuesta de la celda al cambiar la longitud de onda inicial pasando de 400 nm a 350 nm, con un aumento de alrededor del 60 % para el pico de 560 nm. La curva obtenida desde 400 nm corresponde a la medición realizada en un dispositivo nuevo, sin someterse a radiación (más allá de la luz ambiente). El efecto se aprecia desde el comienzo del barrido y se mantiene para el resto de las longitudes de onda durante el resto del barrido.

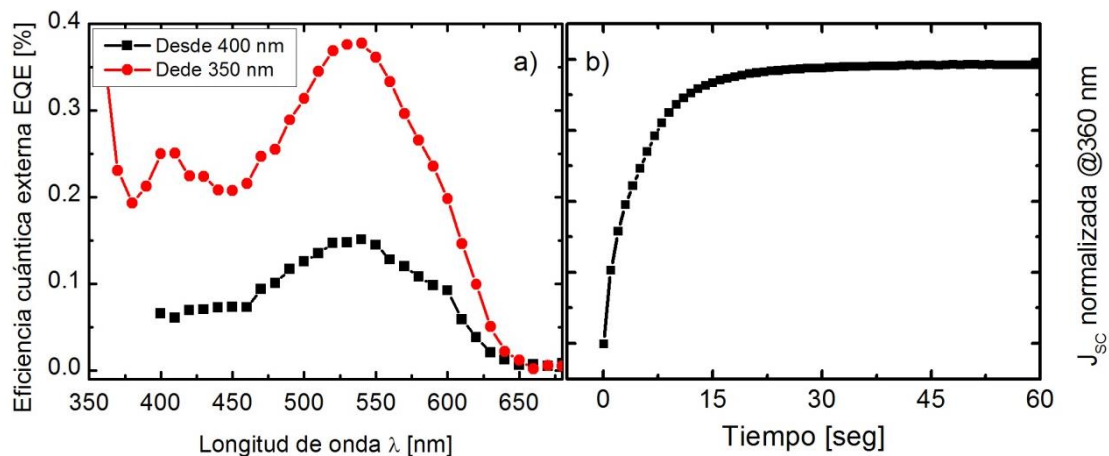


Figura 7.8. (a) Eficiencia cuántica externa de las celdas híbridas cambiando la longitud de onda inicial. (b) Curva de corriente de cortocircuito normalizada en función del tiempo de exposición de una celda a luz monocromática de 360 nm.

Para evaluar el efecto aislado de la luz UV se ilumina la muestra con luz de $\lambda = 360$ nm utilizando el mismo banco de ensayo de EQE, mientras se censa la corriente con el amplificador *lock-in* (ver Figura 7.8b). Se puede observar que la corriente producida por luz de 360 nm aumenta cinco veces con 15 segundos de iluminación. Pasado el tiempo de subida el valor de corriente se mantiene constante, indicando una saturación del efecto observado.

El aumento de la corriente producido por la radiación UV fue previamente asociado a defectos electrónicos y estructurales en la titania [106–109]. Los métodos de síntesis de la titania utilizada en este trabajo generan un material con un alto grado de defectos, asociados a los elevados tratamientos térmicos utilizados necesarios para eliminar el surfactante y definir los poros. El surfactante es calcinado en una atmósfera de oxígeno y CO₂ gaseoso, lo que permite la generación de vacancias de oxígeno, cuando este es expulsado junto al CO₂. Los sitios de ausencia de oxígeno se convierten en sitios de cargas positivas localizadas en los átomos de Ti, y se pueden manifestar como dos tipos de defectos, una vacancia de oxígeno doblemente ionizada (V_O^{2+}) o dos vacancias de oxígeno simplemente ionizadas (V_O^+). Los centros V_O^{2+} son termodinámicamente más estables y por lo tanto más abundantes. Los defectos se encuentran separados energéticamente por ≈ 0.2 eV. Esto permite que un electrón excitado que cae en V_O^{2+} pueda decaer a V_O^+ fácilmente, quedando cerca de la banda de conducción, ya que este último es un defecto superficial [109].

El efecto visto en las Figura 7.8a y b se puede asociar a que la radiación UV produce la ocupación de los defectos V_O^+ que se encuentran cercanos a la banda de conducción, lo que lleva a que el nivel de Fermi se acerque a la banda, generando un efecto de tipo dopaje. Este proceso elimina parte de las trampas para los electrones, permitiendo que los electrones fotogenerados en la banda de conducción tengan un camino menos defectuoso, aumentando su movilidad. El llenado de trampas se completa en medio minuto, llegando a una corriente de saturación. Mediciones de espectroscopía transitoria se podrían realizar para confirmar esta hipótesis.

Al realizar un experimento de iluminación constante con luz visible de 560 nm, se vio un efecto opuesto al obtenido para luz UV. Se realizó la medición de EQE de un dispositivo nuevo y luego de 10 minutos de iluminar con 560 nm, siempre realizando barridos desde 400 nm para evitar el aumento producido por la componente UV. El resultado, como se puede observar en la Figura 7.9a, fue el decremento de la respuesta para todo el espectro, con una caída en la EQE del pico de 560 nm del 60 %. El efecto necesita un tiempo de exposición mucho mayor que al iluminar con radiación UV, en la respuesta de la corriente a 560 nm (ver Figura 7.9b) se observa que luego de 10 minutos

la corriente sigue bajando. A partir de esto podemos concluir que este efecto tiene un tiempo de duración de más de diez veces el tiempo del efecto UV.

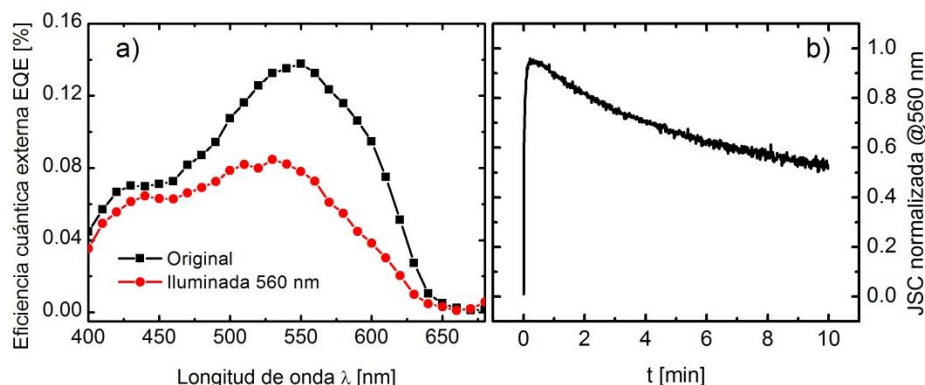


Figura 7.9. (a) Eficiencia cuántica externa de las celdas híbridas antes y después de ser iluminadas con luz de 560 nm durante 10 minutos. (b) Curva de corriente de cortocircuito normalizada en función del tiempo de exposición de una celda a luz de 560 nm.

El efecto producido con la luz visible puede estar relacionado con la fotogeneración de excitones en el P3HT, debido a que solo se observa para radiación en la zona de absorción del polímero. El mecanismo que rige este efecto puede ser la recombinación de los excitones fotogenerados a partir de los centros V_O^+ generados en la superficie de la titania (ver diagrama de bandas en la Figura 7.10), que tiende a ser más defectuosa que el interior de la capa. Este proceso de recombinación compite con la extracción de cargas producto del campo eléctrico, y requiere la no muy eficiente interacción de cargas entre TiO_2 y P3HT, es lógico que su duración sea mucho mayor que el proceso con UV que solo involucra al TiO_2 . Esta hipótesis deberá ser comprobada en futuros trabajos mediante técnicas que permitan el estudio fundamental de trampas, como la espectroscopía transitoria.

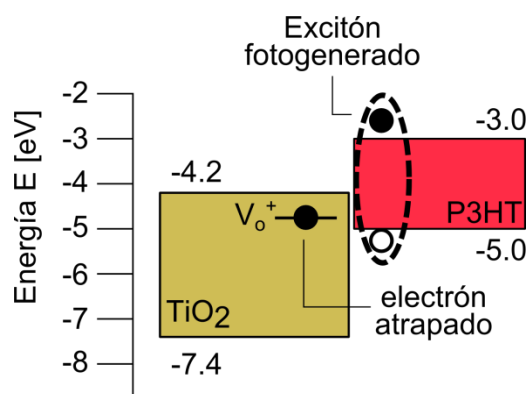


Figura 7.10. Esquema del diagrama de bandas en la juntura entre el P3HT y el TiO₂. Se presenta un estado de defecto V_o^+ a 0.5 eV de la banda de conducción del TiO₂ con un electrón atrapado [108].

Los efectos observados en la literatura con la luz UV hablan, en general, de una mejora en la respuesta de tensión-corriente al iluminarla con luz blanca. En este trabajo no se observó ningún tipo de efecto al iluminar con luz blanca, lo que se adjudica a que ambos efectos se cancelan entre sí. En la Figura 7.11 se observa que al iluminar con luz blanca, la corriente de cortocircuito aumenta rápidamente pero luego caer tendiendo a un valor de saturación a los 20 segundos. Esto muestra la presencia de los dos efectos presentados anteriormente, y destaca la diferencia de tiempos entre ambos procesos.

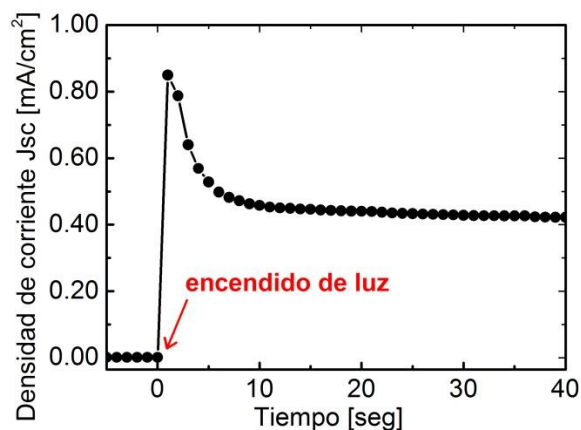


Figura 7.11. Curva de densidad corriente de cortocircuito (J_{sc}) en función del tiempo bajo iluminación de luz blanca con filtro AM 1.5.

Otro aspecto interesante del efecto observado es la reversibilidad. En la Figura 7.12 se puede ver la respuesta de la densidad de corriente de corto circuito, al aplicar ciclos de 5 minutos de exposición UV, y ciclos de 10 minutos de exposición bajo luz de 560 nm. La diferencia en los valores de corriente entre las exposiciones a UV y visible se relacionan con la diferencia de potencia de la lámpara para las distintas longitudes de onda (como se mencionó anteriormente fue utilizada una

lámpara de Xenón con filtro AM1.5). Los valores de ciclos sucesivos son muy similares entre sí, aunque existe una leve tendencia al aumento de corriente. Este aumento remanente se provoca porque el tiempo de exposición a luz visible no es suficiente para asegurar la liberación de las trampas que provocan el aumento por UV.

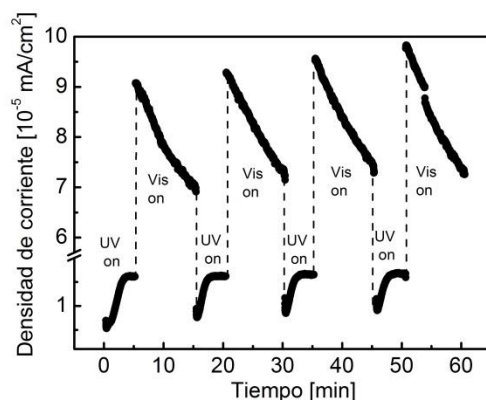


Figura 7.12. Densidad de corriente de cortocircuito alternando la longitud de onda de la luz incidente entre 360 nm (UV) y 560 nm (Vis).

En la Figura 7.13 se analiza la reversibilidad de los efectos haciendo mediciones posteriores a la excitación. Para UV se excitó con 360 nm durante 1 minuto y se observó la relajación manteniendo la celda 8 a oscuras (Figura 7.13a). Para luz visible se excitó con luz de 560 nm durante 10 minutos y se volvió a medir la EQE 10 minutos después manteniendo la celda a oscuras (Figura 7.13b). Todas las curvas se realizaron midiendo desde 400 nm para no incluir el efecto UV producto del barrido. Las mediciones muestran que para los efectos de ambas longitudes de onda la curva tiende a volver al valor original. Mediante esta metodología no es posible lograr ver la recuperación al valor original, debido a que el simple hecho de medir en algún rango específico altera el estado de ocupación o desocupación de las trampas, pero si manifiesta que ambos efectos tienen un proceso de relajación posterior.

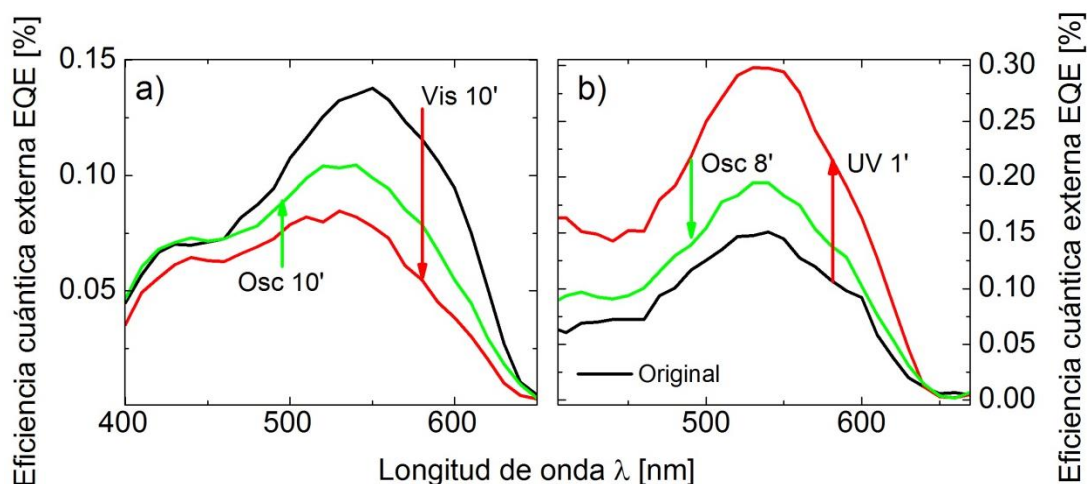


Figura 7.13. Espectros de eficiencia cuántica espectral de celdas híbridas recién preparadas, expuestas a iluminación de 560 nm por 10 minutos (a) y de 360 nm durante 1 minuto (b), y guardadas a oscuras después de la irradiación durante 10 y 8 minutos respectivamente.

La respuesta selectiva de las celdas a las diferentes longitudes de onda muestran que la composición espectral de la luz incidente puede generar un efecto neto, debido a que los efectos UV y visible no se cancelen. Como esta respuesta proviene de los defectos en el TiO_2 podría extenderse a cualquier dispositivo con TiO_2 , indicando la necesidad de estudios espectrales transitorios para poder definir la importancia del efecto en las condiciones normales de funcionamiento de la celda solar.

7.2 Celdas de perovskita

7.2.1 Preparación de celdas

Se realizaron celdas sobre capas de PbI_2 preparadas por LP-VPD con las condiciones de la muestra HS10 (ver Sección 4.3.2), sobre sustratos de FTO/ TiO_2 (obtenido por pulverizado pirolítico según los métodos de la Sección 4.1). La reacción se obtuvo incorporando $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) por centrifugado (*spin-coating*) desde una solución de MAI:isopropanol de 10 mg/mL, depositando 400 μL con la muestra en movimiento a 4000 rpm en una atmósfera de humedad controlada entre 20 y 40 %. La muestra se somete posteriormente a un recocido a 100 °C en aire.

La preparación de las celdas se continúa con la realización de una capa de transporte de huecos. Se utilizaron dos compuestos para evaluar las capacidades de ambos sistemas, P3HT y Spiro-MeOTAD. La capa de P3HT se preparó desde una solución en tolueno de 10 mg/mL, depositando 150 μL para luego activar el disco a 3000 rpm. El Spiro-MeOTAD también fue

preparado por centrifugado desde una solución en clorobenceno de 3 mg/mL, con el agregado de 4.8% del peso de Spiro-MeOTAD en tetrater butyl CuPc. Se colocaron 90 μ L de la solución sobre la perovskita y se realizó el centrifugado a 4000 rpm durante 30 segundos, después de realizar una rampa de 800 rpm/s para llegar a 4000 rpm.

Para finalizar la celda se evapora un contacto circular de oro de 0.785 mm² mediante evaporación del alto vacío. En la Figura 7.14 se presenta un esquema de las celdas preparadas en esta sección.

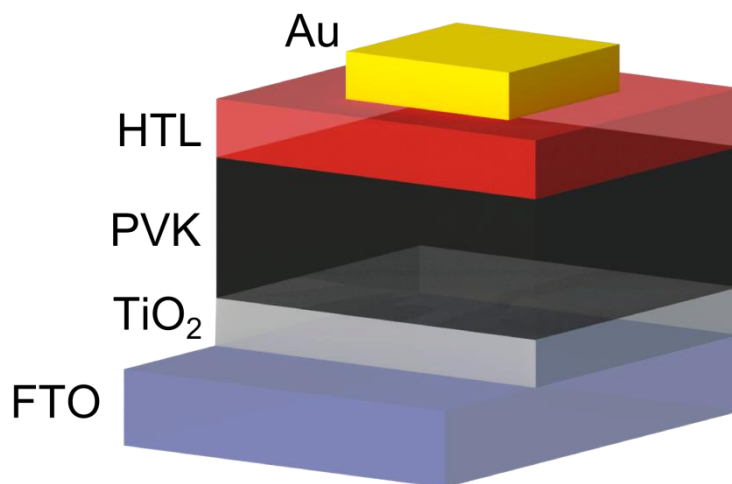


Figura 7.14. Esquema de celda de perovskita utilizada donde la capa de transporte de huecos HTL puede ser P3HT o Spiro-OMeTAD.

7.2.2 Caracterización de celdas

En la Figura 7.15 se presentan las curvas tensión-corriente de las celdas preparadas a partir del PbI₂ depositado por LP-VPD con P3HT (Figura 7.15a) y Spiro-OMeTAD como HTL (Figura 7.15b). Para ambas celdas se puede observar un comportamiento de histéresis en la curva de tensión-corriente, cuando se ejecuta un barrido de tensión de negativo a positivo (directa) o de positivo a negativo (reversa). Los barridos utilizados en este trabajo fueron desde -1 V a 1 V y luego de 1 V a -1 V con una velocidad de barrido de 0.66 V/s, dando mejores parámetros de funcionamiento para los barridos en reversa (1 V a -1 V) para ambas celdas (ver Tabla 7-3). La celda realizada con Spiro-OMeTAD presenta una menor deriva entre los valores de directa y reversa, en comparación con la celda de P3HT que muestra una variación mayor al 60 % en la eficiencia y la corriente de corto circuito. Este comportamiento de histéresis se encuentra reportado para celdas basadas en las diferentes perovskitas metal-orgánicas, y puede depender no solo del sentido del barrido sino también de la velocidad del mismo, o de los valores máximos de tensión a

los que llega [110]. En este trabajo se buscó describir el funcionamiento de los dispositivos a grandes rasgos, por lo que no se profundizó en el estudio de la histéresis.

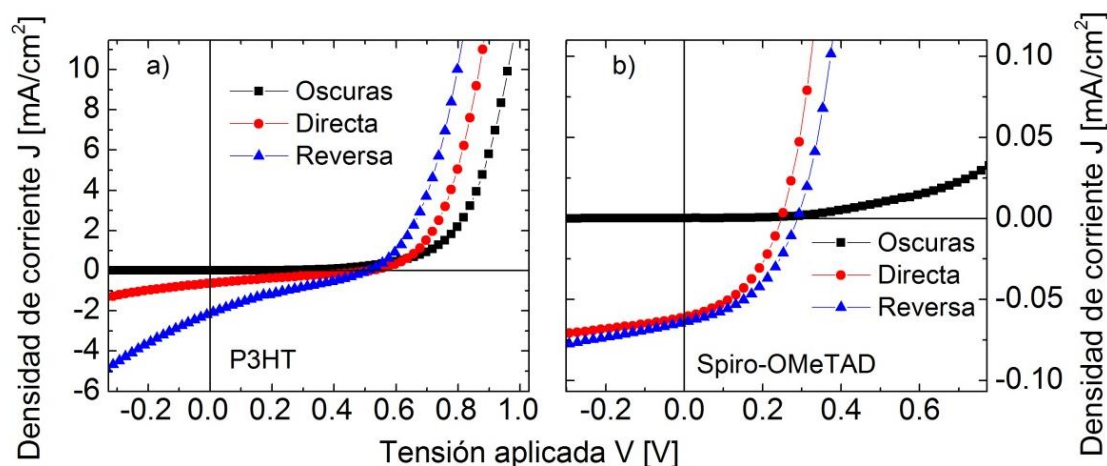


Figura 7.15. Curvas tensión-corriente de celdas de perovskita variando la capa HTL entre P3HT (a) y Spiro-OMeTAD (b). La curva Directa un barrido de tensión de -1 V a 1 V, mientras que la curva Reversa representa un barrido posterior de 1 V a -1 V.

Tabla 7-3. . Parámetros fundamentales de las celdas de perovskita a partir de capas de PbI_2 depositadas por LP-VPD, para dos capas de transporte de huecos distintas, P3HT y Spiro-OMeTAD: eficiencia η , factor de llenado FF , densidad de corriente de corto circuito J_{SC} tensión de circuito abierto V_{OC} . Los datos denominados Directa corresponden a la curva realizada desde -1 V a 1 V y los denominados Reversa a la posterior curva realizada de 1 V a -1 V.

HTL	Medición	η [%]	FF [%]	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]
P3HT	Directa	0.08	24.68	0.63	0.52
	Reversa	0.25	22.85	2.13	0.51
Spiro-OMeTAD	Directa	0.0065	43.81	0.061	0.25
	Reversa	0.0081	43.06	0.064	0.29

En cuanto a los parámetros eléctricos de salida la celda con P3HT dio mejores resultados que la celda con Spiro-OMeTAD, exceptuando el factor de llenado que dio un valor muy pobre para una celda solar. En ambos tipos de celdas, los valores de V_{OC} , J_{SC} y η se encuentran muy por debajo a los presentados en la literatura para celdas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Si bien son necesarios estudios

complementarios a la curva tensión-corriente y mayor conocimiento de las propiedades de las capas, es posible sugerir algunos de los problemas más probables que están sucediendo en estas celdas. La realizada con P3HT presenta una tensión de circuito abierto unos 300 mV a 500 mV por debajo de los valores típicos para celdas con P3HT, mientras que la corriente de cortocircuito es al menos un orden de magnitud menor al esperado. Estos parámetros sugieren una elevada recombinación de portadores fotogenerados. Asimismo, el factor de llenado cercano al 25% coincide con el factor de llenado de una característica $J(V)$ lineal entre J_{SC} y V_{OC} , sugiriendo una recolección sumamente pobre de portadores fotogenerados. El valor del FF podría relacionarse con la resistencia paralelo, pero la influencia de R_p parece ser mucho menor, debido a la horizontalidad de alrededor de $V=0$ de la curva a oscuras. Para la celda con Spiro-OMeTAD, la tensión de circuito abierto es aún menor, pero la eficiencia extremadamente baja se debe principalmente a la corriente de cortocircuito. Nuevamente, tanto dicha corriente como la baja tensión de circuito abierto acusan una gran cantidad de defectos y por lo tanto una recombinación notablemente elevada. El factor de llenado del orden del 40 % indica que la extracción de portadores no se halla severamente limitada.

Las observaciones realizadas sugieren que para ambos tipos de celdas, los factores limitantes pueden tener que ver con altas densidades de defectos que pueden ocurrir en interfaces mal formadas, o de defectos intrínsecos a la perovskita como bordes de grano, defectos cristalinos o interfases con PbI_2 no reaccionado, con una alta densidad de defectos interfaciales. Otra razón que podría justificar el comportamiento de estas celdas es un desajuste de las energías de las capas HTL y ETL, que podría impedir la extracción de los portadores, como reducir la fotocorriente o la tensión de circuito abierto.

Por otra parte, si la capa de perovskita no se conforma de manera uniforme, se pueden generar zonas con una muy baja o nula cantidad de perovskita, anulando por completo el efecto fotoactivo, lo que podría llevar a que solo algunas secciones puntuales de la celda funcionen de adecuadamente. A los fines de analizar si existen defectos de formación de la capa de perovskita se realizaron mediciones de microscopía de fuerza atómica (AFM) [111] sobre las celdas cubiertas con P3HT (Figura 7.16). En las imágenes de AFM se puede observar que la capa estudiada no es compacta, ya que se observan deflexiones del orden de 300 nm entre pico y valle, que alcanzan la máxima deflexión permitida en este ensayo. Esta topología posiblemente sea producto de una mala formación de la capa de perovskita, replicada o empeorada por el polímero. Es muy probable que esta capa resultante conlleve a un mal cubrimiento de la capa metálica que se evapora posteriormente sobre el P3HT, con un espesor menor a 50 nm. Si bien esta observación no permite dar un diagnóstico concluyente, es sumamente posible que el mal recubrimiento de la perovskita

evite el contacto apropiado entre la perovskita recubierta por P3HT y el Au de contacto, resultando una extracción deficiente de los portadores fotogenerados.

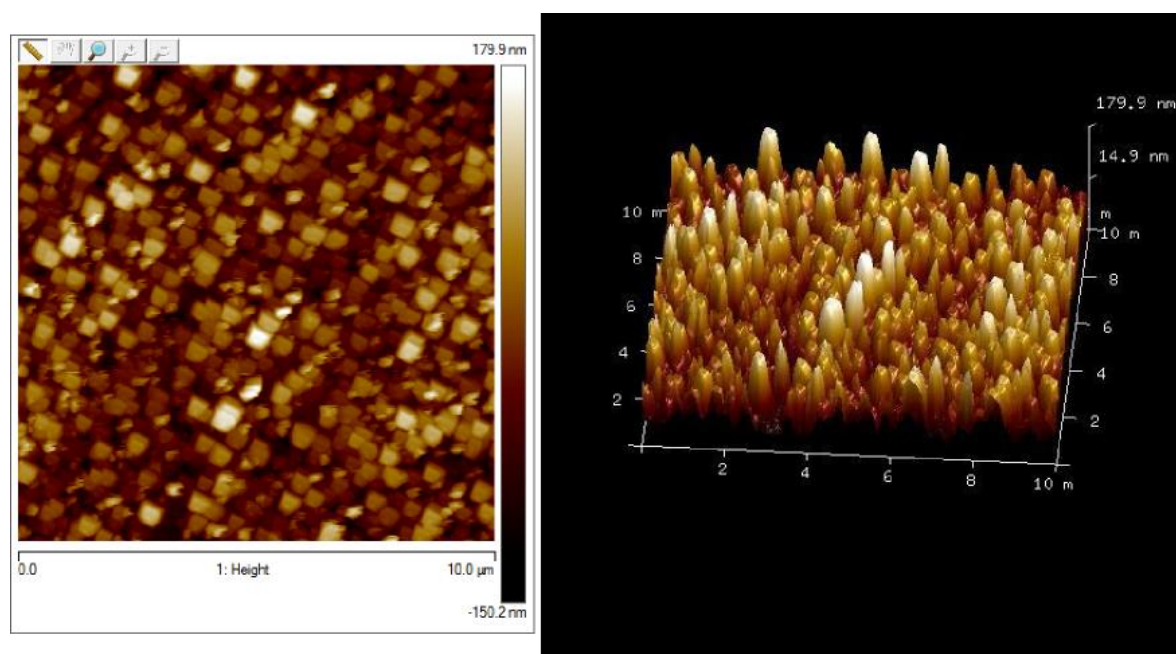


Figura 7.16. Imágenes de microscopio de fuerza atómica (AFM) de la superficie de las muestras de FTO/TiO₂/PVK/P3HT.

A partir de esta sección y de la sección 6.1 se puede concluir que la técnica LP-VPD sirve para obtener capas de PbI₂ capaces de crecer la perovskita CH₃NH₃PbI₃, pero existen problemas en el material o en las interfaces que impiden el buen funcionamiento de la celda. En este trabajo se llevó a cabo un estudio preliminar de la técnica, quedando para un trabajo futuro realizar un estudio detallado de las características de las perovskitas obtenidas variando los parámetros de evaporación del PbI₂, y de la reacción con MAI. También se deberá hacer un estudio detallado de la conformación de la capa de perovskita sobre FTO/TiO₂, analizando los espesores obtenidos y la estructura final de la capa, que pueden ser responsables de la baja fotocorriente.

7.3 Celdas orgánicas de heterojuntura plana

Las celdas orgánicas de heterojuntura plana (Figura 2.10a) representan la estructura más sencilla capaz de generar celdas solares funcionales. Su mayor limitación está relacionada con los bajos espesores utilizados para las capas activas, relacionados a las bajas longitudes de difusión de excitones. Una forma de entender el funcionamiento de las celdas solares de este tipo es a partir de modelar analíticamente las curvas tensión-corriente, lo que permite obtener parámetros para

comparar resultados entre diferentes materiales y estrategias. En este trabajo se plantea un modelo que necesite la menor cantidad de parámetros posibles y al mismo tiempo pueda ajustar curvas de celdas reales de materiales tradicionales como la ftalocianina de cobre (CuPc) y el fulereno (C_{60}), y de materiales novedosos como la porfirina *Pt-Tetraphenylbenzoporphyrin* (PtTPBP). Particularmente se busca que pueda ajustar la curvatura para tensiones cercanas al punto de máxima potencia y lograr un ajuste correcto para diferentes niveles de iluminación.

7.3.1 Celdas caracterizadas

Se estudiaron celdas solares orgánicas de heterojuntura plana, preparadas por alto vacío por la Dra. M. D. Pérez en *University of Southern California*, Los Ángeles, Estados Unidos. La estructura de celdas utilizada fue ITO/donor/ C_{60} /BCP/Al, como se ve esquematiza en la Figura 7.17, utilizando como material donador las moléculas CuPc y PtTPBP, los detalles de preparación de los dispositivos y tratamiento de los precursores se describen en el trabajo de Pérez et al. [44]. La capa de BCP cumple de la función de proteger al C_{60} en la evaporación del Al, y no interfiere al transporte de cargas debido a su espesor. Las estructuras de las celdas incluyendo los espesores de las capas fueron:

- ITO / CuPc (20 nm) / C_{60} (40 nm) / BCP (100 nm) / Al (100 nm)
- ITO / PtTPBP (12.5 nm) / C_{60} (40 nm) / BCP (10 nm) / Al (100 nm)

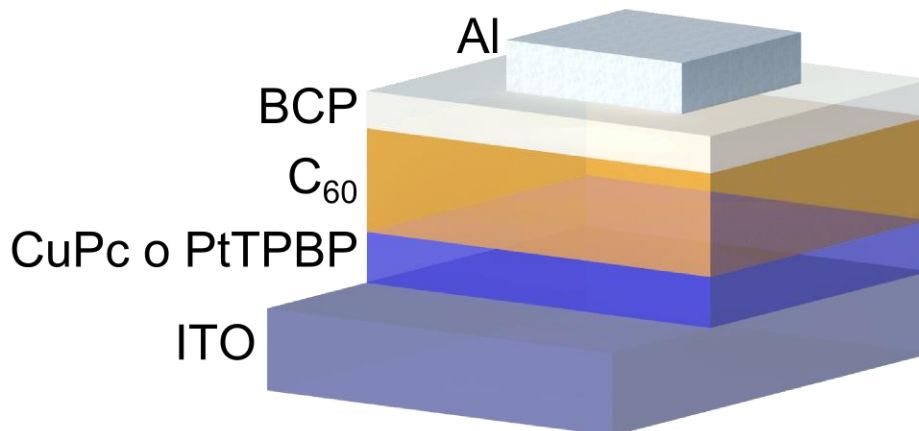


Figura 7.17. Estructura de celda orgánica de heterojuntura plana utilizada para obtener las curvas tensión-corriente. Como material donador se utilizaron las moléculas CuPc y PtTPBP.

Se estudió el comportamiento a diferentes niveles de iluminación, controlándola con filtros de intensidad transmitida 80, 60, 40 y 20 %. En la Tabla 7-4 se muestran los valores intensidad de luz (I_0) resultante con los diferentes filtros. Las intensidades iniciales (sin filtro) fueron distintas para los dos tipos de celdas, 396 mW/cm² para la celda con CuPc y 152 mW/cm² para la celda con PtTPBP.

Tabla 7-4. Descripción de las potencias lumínicas utilizadas para calcular las curvas tensión-corriente.

Filtro	I_0 [mW/cm ²]	
	CuPc	PtTPBP
20	83	35
40	160	66
60	256	100
80	311	120
Sin	396	152

En la Figura 7.18 se muestran las curvas ensión-corriente obtenidas para ambos sistemas de materiales. Nótese que los valores de J_{SC} son mayores en las celdas con CuPc, con respecto a los de las celdas con PtTPBP para el mismo filtro, pero también esto se mantiene si comparamos intensidades de luz similares. Las eficiencias de estas celdas varían con I_0 desde 0.85 a 0.88 para las celdas con CuPc, y de 0.88 a 0.94 para las celdas con PtTPBP.

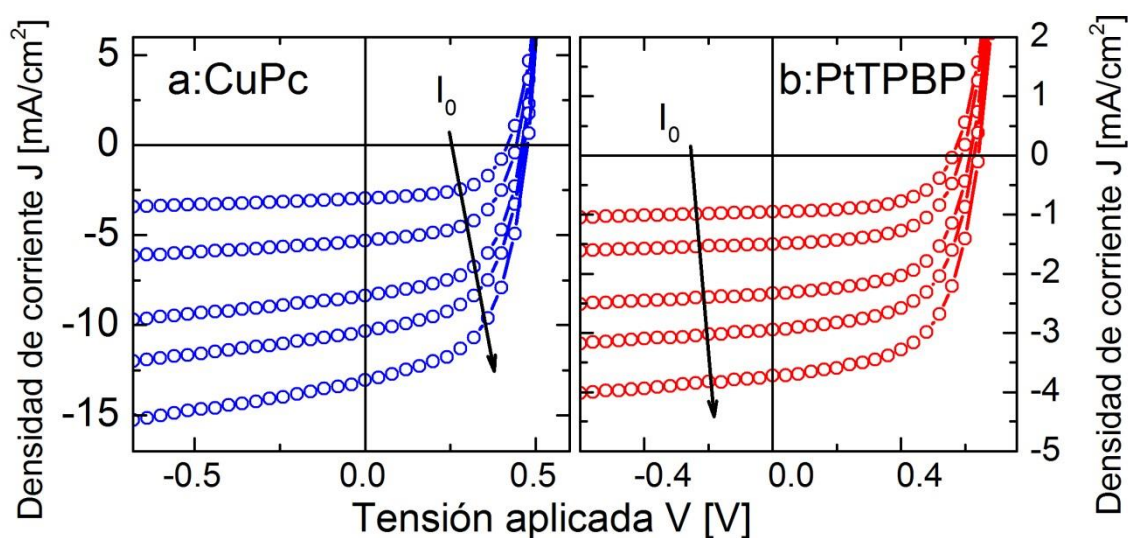


Figura 7.18. Curvas tensión-corriente de las celdas orgánicas de CuPc/C₆₀ (a) y PtTPBP/C₆₀ (b) cambiando la intensidad de iluminación. a) I_0 de 83 mW/cm² a 396 mW/cm². b) I_0 de 35 mW/cm² a 152 mW/cm².

De la Figura 7.18 se destaca que la pendiente de las curvas para tensiones negativas se modifica con la iluminación. Se tratará de explicar este fenómeno a través del resultado del ajuste de las curvas.

7.3.2 Modelo para la curva tensión-corriente

Existen múltiples modelos para celdas de heterojuntura plana, desde modelos de muy baja complejidad [112], a otros con un detalle físico elevado [113]. En este trabajo se buscó implementar un modelo con la menor cantidad de parámetros, y capaz de responder a dos aspectos físicos fundamentales de las celdas de heterojuntura plana, que se pueden intuir de la Figura 7.18: la dependencia de la fotocorriente con la tensión aplicada [113], y la variación de la resistencia paralelo con la iluminación [114]. Basándonos en el principio de superposición [115] se plantea el circuito equivalente de la celda solar de la Figura 7.19 donde se separa la densidad de corriente (J) y la tensión aplicada (V) en los bornes de la celda, de la corriente producto del funcionamiento de los materiales ($J_{física}$) y de las pérdidas resistivas (R_p y R_s).

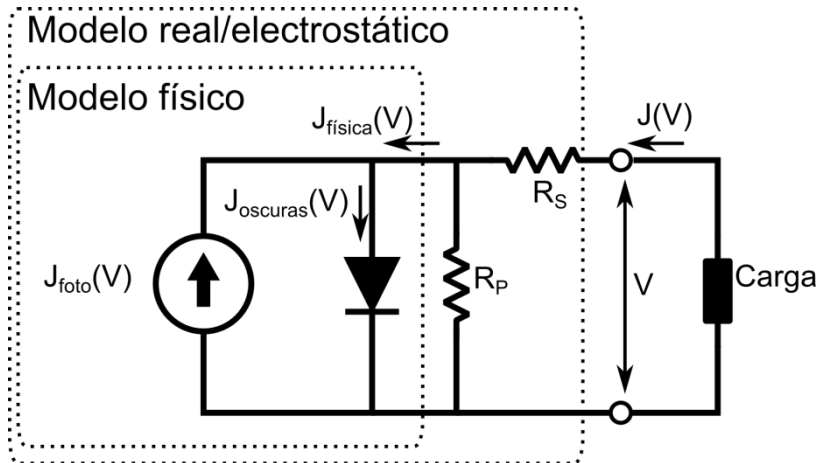


Figura 7.19. Descripción del circuito equivalente implementado en el modelo. El símbolo de fuente de corriente se utiliza para indicar la fotocorriente y el símbolo del diodo se utiliza para representar un comportamiento no lineal con la tensión aplicada (V).

La corriente provocada por efectos de la juntura semiconductor se puede definir como $J_{física}(V) = J_{oscuras}(V) - J_{foto}(V)$ (representada en el la Figura 7.19 como modelo físico), donde $J_{oscuras}$ representa la componente de corriente sin iluminación, y J_{foto} la fotocorriente. Resolviendo el circuito equivalente obtenemos la siguiente expresión implícita de J :

$$J(V) = J_{física}(V - JR_s) + \frac{V - JR_s}{R_p} \quad (6.1)$$

Para la densidad de corriente a oscuras se utilizó el modelo más familiar para la fotovoltaica, que es la ecuación de Shockley para el comportamiento de un diodo p-n [116]. Si bien originalmente es un modelo desarrollado para celdas p-n, su desempeño para celdas orgánicas de tipo PHJ ya se ha comprobado [117,118]. Dicha ecuación define a $J_{oscuras}$ como:

$$J_{oscuras}(V) = J_s (e^{V/n_d V_T} - 1) \quad (6.1)$$

donde J_s representa la corriente de saturación inversa, n_d el factor de idealidad y $V_T = kT/q$ (donde k es la constante de Boltzman, T la temperatura de la celda y q la carga del electrón). El factor de idealidad nos define la existencia de un mecanismo de recombinación dominante, generalizándose en 1 cuando este es recombinación radiante en las zonas cuasi-neutrales y 2 cuando se produce dominada por cargas no compensadas [115]. Para celdas orgánicas este valor puede ser mucho mayor a 2 [113].

En cuanto a la fotocorriente J_{foto} , como se mencionó previamente existe una dependencia de J_{foto} con la tensión aplicada, lo que evita tomar una fotocorriente constante. Se ha asociado esta dependencia principalmente a los procesos que median la disociación de los excitones fotogenerados en portadores libres. Por esto se definirá la fotocorriente como:

$$J_{foto} = J_{foto-sat} P_{dis}$$

$$P_{dis} = \frac{k_{dis}}{k_{dis} + k_{rec}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{rec}}{k_{dis}}} \quad (6.1)$$

donde $J_{foto-sat}$ representa la fotocorriente de saturación, que es la fotocorriente obtenida si todos los excitones son disociados. P_{dis} es la probabilidad de disociación de excitones, que está asociada a la relación entre la tasa de disociación de excitones (k_{dis}) y a la tasa de recombinación de excitones (k_{rec}). Cuando $k_{rec} \rightarrow 0$ la probabilidad tiende a uno, lo que significa que todo excitón fotogenerado logrará la disociación. Si $k_{rec} > k_{dis}$ la probabilidad será menor a 0.5. En este trabajo se consideró k_{rec} constante con la tensión aplicada. Para la dependencia de k_{dis} con la tensión aplicada se implementará el modelo de Onsager-Braun [51], que fue presentado con más detalle en la Sección 2.6. El formalismo de Onsager-Braun describe k_{dis} según:

$$\begin{aligned}
k_{dis} &= c_{rec} \frac{J_1(2\sqrt{-2a_{dis}F})}{\sqrt{-2a_{dis}F}} \\
c_{rec} &= \frac{3}{4\pi a^3} k_r e^{-E_b/kT} \\
a_{dis} &= \frac{q^3}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r(kT)^2}
\end{aligned} \tag{6.1}$$

donde q es la carga del electrón, ϵ_0 la permitividad del vacío, ϵ_r la permitividad relativa del material, k la constante de Boltzman, T la temperatura y F el campo eléctrico, que para estas celdas se aproximará como $F = (V-V_{bi})/d$, donde V_{bi} es el potencial interno y d el espesor total de las capas activas. La constante c_{rec} tiene en cuenta la separación espacial entre el hueco y el electrón (a), la tasa de generación de excitones a partir de portadores libres (k_r) y la energía de enlace entre el electrón y el hueco (E_b) de un mismo excitón, definida por fuerzas de Coulomb.

Como fue mencionado en la Sección 2.6 en el modelo de Onsager-Braun se plantea la generación de un estado de transferencia de carga, producido por la separación del electrón y el hueco en los dos materiales, pero que mantiene el excitón enlazado. En el trabajo de Petersen et al. [52] se presentan dos modelos de k_{dis} alternativos, uno a partir de estados de transferencia de carga considerando los aspectos tridimensionales del fenómeno, y otro a partir del tunelamiento de uno de los portadores hacia el otro material. Como se detalló en la Sección 2.6 los tres modelos tienen comportamientos funcionales muy similares a temperatura constante. Se decidió trabajar con el modelo de Onsager-Braun debido a que es un modelo probado en múltiples trabajos para este tipo de celdas. En la realidad los fenómenos sucederán en simultáneo y no se podrá identificar el proceso dominante a temperatura constante [52].

Teniendo en cuenta lo presentado podemos resumir el modelo utilizado en este trabajo según la siguiente ecuación implícita de la curva $J(V)$ de la celda:

$$J(V) = J_s [e^{(V-JR_s)/n_idkT} - 1] - J(-1V)F_{prop} \left\{ 1 + \frac{z_{rec} \sqrt{-2a_{dis}(V-V_{bi}/d)}}{J_1[\sqrt{-8a_{dis}(V-V_{bi}/d)}]} \right\}^{-1} + \frac{V-JR_s}{R_p} \tag{6.1}$$

donde F_{prop} es un factor de ajuste que define la corriente $J_{foto-sat} = J(-1V)F_{prop}$, donde $J(-1V)$ es la corriente obtenida a -1 V. Este constante se define para poder estimar la fotocorriente máxima o de saturación a partir de $J(-1V)$, quitando la reducción de corriente provocada por el comportamiento

no lineal de la celda y por la presencia de la resistencia paralelo. La constante de ajuste z_{rec} se define como $z_{rec} = k_{rec} / c_{rec}$.

Por lo tanto, el modelo queda definido con 6 parámetros de ajuste, n_{id} , J_S , F_{prop} , z_{rec} , R_P y R_S . El valor de V_{bi} se aproxima de la diferencia de las funciones de trabajo de los contactos metálicos, en el caso de las celdas utilizadas ITO y aluminio ($V_{bi} = 0.6$ eV). La constante a_{dis} solo depende de la permitividad relativa de los materiales que aportan excitones, en este trabajo se utilizará $\epsilon_r = 3$ para los donores y aceptores, que es un valor razonable para semiconductores orgánicos [112], lo que da un valor de $a_{dis} = 3.59 \times 10^{-5}$ cm/V.

Para evaluar la sensibilidad del modelo obtuvieron curvas tensión-corriente variando alguno de los parámetros del modelo dejando otros fijos. El valor de $a_{dis} = 3.59 [10^{-5} \text{ cm/V}]$ se utilizó para todas las curvas. Los valores de partida de los otros parámetros fueron tomados similares a los provistos por la curva de CuPc/C60 sin filtro: $n_{id} = 2$, $J_S = 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$, $z_{rec} = 0.6$, $F_{prop} = 0.85$, $J(-1V) = 16.14 \text{ mA/cm}^2$, $R_P = 400 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ y $R_S = 0.25 \text{ } \Omega\text{cm}^2$. En la Figura 7.20 se presentan las curvas tensión-corriente del modelo variando los diferentes parámetros en comparación con la curva obtenida con las condiciones de partida (curva con línea gruesa).

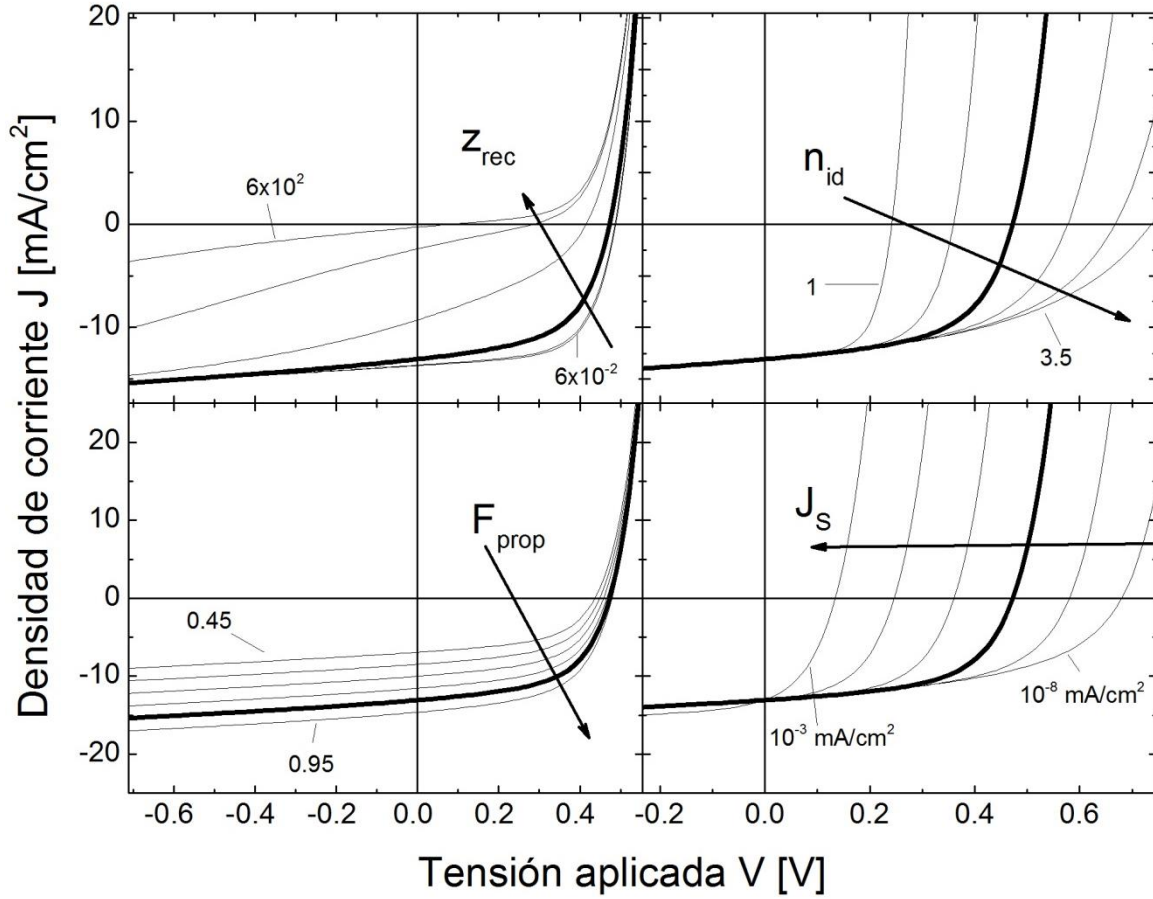


Figura 7.20. Curvas tensión-corriente obtenidas a partir del modelo de la ecuación 7.6. Los parámetros generales utilizados fueron (línea gruesa): $n_{id} = 2$, $J_s = 10^{-6}$ mA/cm², $z_{rec} = 0.6$, $F_{prop} = 0.85$, $J(-1) = 16.14$ mA/cm², $R_p = 400$ Ωcm² y $R_s = 0.25$ Ωcm². Para el gráfico de z_{rec} se tomaron valores desde 6×10^{-2} a 6×10^2 con un paso logarítmico de 10 entre curvas. Para el gráfico de n_{id} se tomaron valores de 1.5 a 3.5 con un paso de 0.5 entre curvas. Para el gráfico de F_{prop} se tomaron valores entre 0.45 y 0.95 con un paso de 0.1 entre curvas, para el gráfico de J_s se tomaron valores entre 10^{-8} a 10^{-3} mA/cm² con un paso logarítmico de 10.

De la Figura 7.20 se puede observar la influencia de V_{OC} con J_s . Esta relación se puede aproximar considerando $J_{física} = 0$ y $J_{oscuras}$ según la ecuación 7.2, para obtener $V_{OC-aprox}$:

$$V_{OC-aprox} = n_{id} V_t \ln \left[\frac{J_{foto}(V_{OC-aprox})}{J_s} \right] \quad (6.1)$$

La ecuación 7.6 coincide con lo visto en la Figura 7.20, al aumentar J_s disminuye V_{OC} . La ecuación 7.6 también se puede utilizar para explicar el aumento de V_{OC} conforme aumenta n_{id} . La constante F_{prop} solo afecta a la fotocorriente, ya que determina la relación entre la densidad de corriente a -1 V con la máxima corriente que se puede obtener del dispositivo. Para estos tres parámetros las curvas siguen preservando un comportamiento exponencial, al contrario de lo que se

logra con z_{rec} cuando su valor aumenta más allá de 6. Esto indica que cuando la tasa de recombinación de excitones k_{rec} supera a la tasa de generación de excitones libres (k_r presente en c_{rec}) la recombinación domina los mecanismos físicos de la celda, afectando el transporte de los portadores y la extracción de corriente. También se observa que las curvas tensión-corriente tienden a una misma curva cuando $z_{rec} < 0.6$. Esto implica que la probabilidad de disociación no domina el comportamiento de la celda, quedando definido por el comportamiento exponencial de $J_{oscuras}$. En la Figura 7.21 se puede ver la dependencia de la probabilidad de disociación con los valores utilizados para la Figura 7.20, con $z_{rec} = 0.06, 0.6$ y 6 . Para $z_{rec} = 0.06$ y 0.6 $P_{dis} \rightarrow 1$, lo que significa que la fotocorriente se comportará como constante.

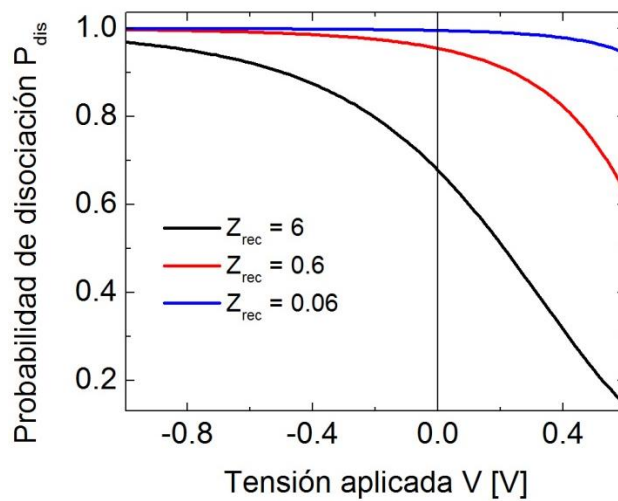


Figura 7.21. Dependencia de la probabilidad de disociación de excitones P_{dis} con la tensión aplicada para $z_{rec} = 0.06, 0.6$ y 6 .

En la Tabla 7-5 se puede ver los parámetros involucrados en los ajustes de las curvas, los mismos fueron implementados en el *software* Wolfram Mathematica [119] minimizando una función de error relativo entre el modelo y el valor experimental. La minimización fue llevada a cabo mediante el método de recocido simulado.

Tabla 7-5. Parámetros utilizados en los ajustes de las curvas.

Parámetro	Origen o valor
d	60 nm (CuPc)
	52.5 nm (PtTPBP)
V_{bi}	0.6 eV
J (-1 V)	Datos experimentales
ε	3
a_1	$3.59 \cdot 10^{-5}$ cm/V
T	300 °K
F_{prop}	<i>Fit</i>
C_{rec}	<i>Fit</i>
J_S	<i>Fit</i>
n_{id}	<i>Fit</i>
R_P	<i>Fit</i>
R_S	<i>Fit</i>

7.3.3 Ajustes de curvas tensión-corriente y obtención de parámetros

En la Figura 7.22 se puede ver el ajuste de las curvas a oscuras, con la ecuación 7.2. Para el ajuste de la curva de la celda de CuPc, se utilizó un valor de $R_P \rightarrow \infty$. Ambos ajustes resultan satisfactorios en el seguimiento de la curva. El ajuste dio como resultado valores para J_S , n_{id} , R_S y R_P que serán contrastados más adelante con los resultados obtenidos para las curvas iluminadas, reportándose los valores para la curva a oscuras como intensidad $I_0 = 0$.

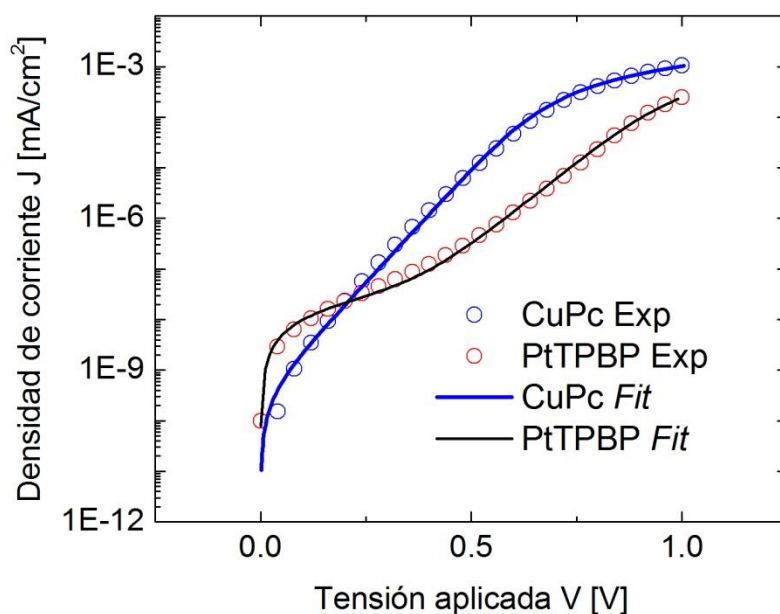


Figura 7.22. Curvas tensión-corriente de celdas orgánicas de CuPc/C₆₀ y PtTPBP/C₆₀ a oscuras (círculos) y curvas producidas a partir del ajuste de los datos con el modelo (línea continua).

En la Figura 7.23 se observan los resultados del ajuste de la curva tensión-corriente de los datos con el modelo. Para ambos materiales donores y para las diferentes intensidades se logran ajustes satisfactorios para todas las tensiones aplicadas. Otra forma de presentar los datos es a través de la resistencia dinámica dV/dJ , que divide la curva en tres zonas marcadas, una dominada por R_p para $V < 0$ V, otra dominada por R_s para tensiones mayores de 0.9 V, y en entre estas dos una zona dominada por la curvatura de la curva tensión-corriente. En la Figura 7.24 se observa que el modelo logra ajustar satisfactoriamente la curva dV/dJ . Para poder tener una mejor apreciación sobre la zona dominada por R_s sería necesario un barrido de tensión más extendido.

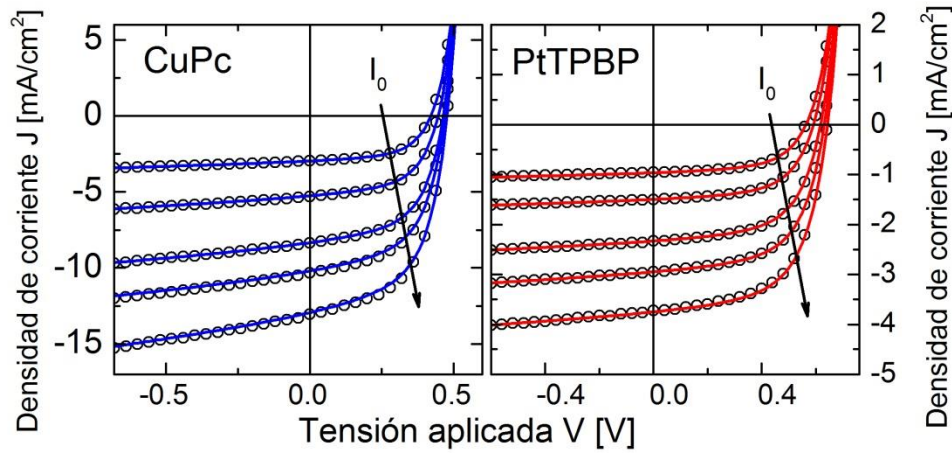


Figura 7.23. Curvas tensión-corriente de celdas orgánicas de CuPc/C₆₀ y PtTPBP/C₆₀ en función de la intensidad de luz (círculos) y curvas producidas a partir del ajuste de los datos con el modelo.

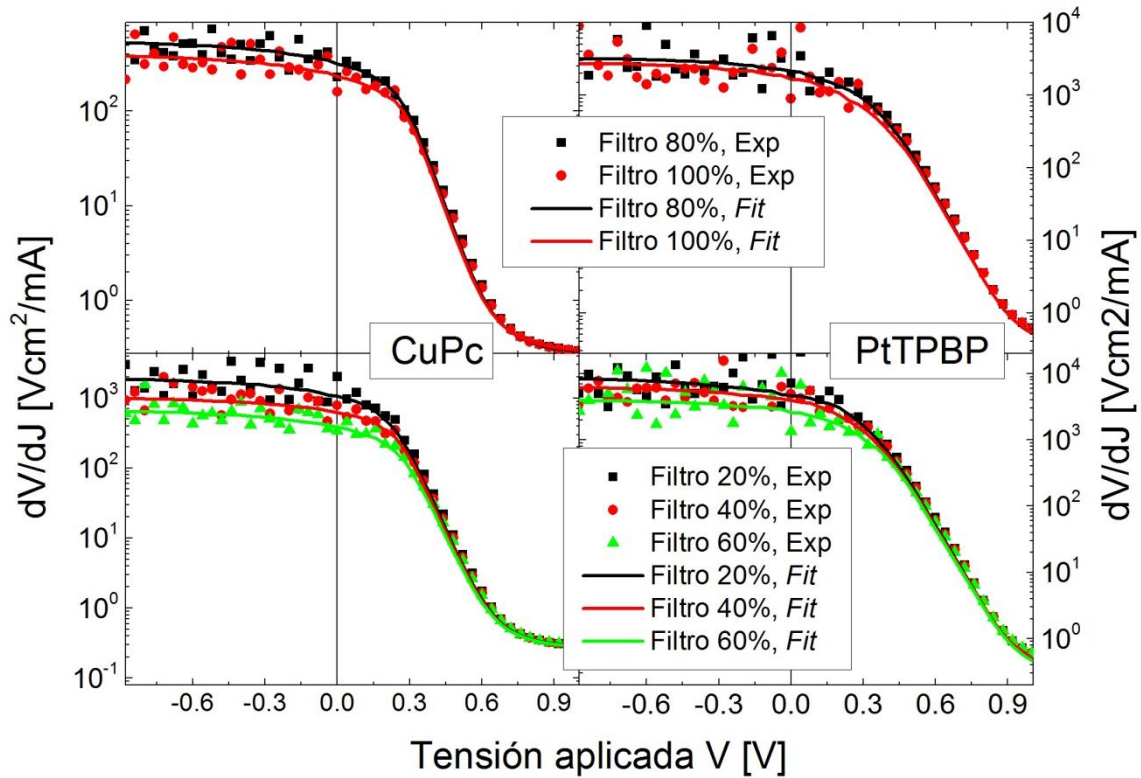


Figura 7.24. Curvas de resistencia dinámica dV/dJ de celdas orgánicas de CuPc/C₆₀ y PtTPBP/C₆₀ en función de la intensidad de luz (curvas Exp). Se muestran también las curvas obtenidas a partir de ajustar las curvas de tensión-corriente (curvas Fit).

En la Figura 7.25 se presentan los parámetros obtenidos de los ajustes a diferentes intensidades I_0 , los valores de R_S , J_S y n_{id} con intensidad 0 fueron obtenidos de ajustar las curvas a oscuras (Figura 7.22). Para R_S y para F_{prop} se puede ver una baja variación que no define alguna tendencia

clara para ambos materiales, como así también para J_s y n_{id} para PtTPBP. La corriente J_s para la celda de CuPc aumenta con la intensidad hasta llegar a una saturación para una intensidad de 256 mW/cm^2 . Este comportamiento indica una dependencia de los mecanismos de recombinación con I_0 y que se manifiesta alrededor de los 100 mW/cm^2 que es el valor de operación estándar de una celda solar. La variación de n_{id} para CuPc también podría estar relacionada una dependencia de los mecanismos de recombinación con I_0 pero presenta una baja dispersión cuando $I_0 \neq 0$.

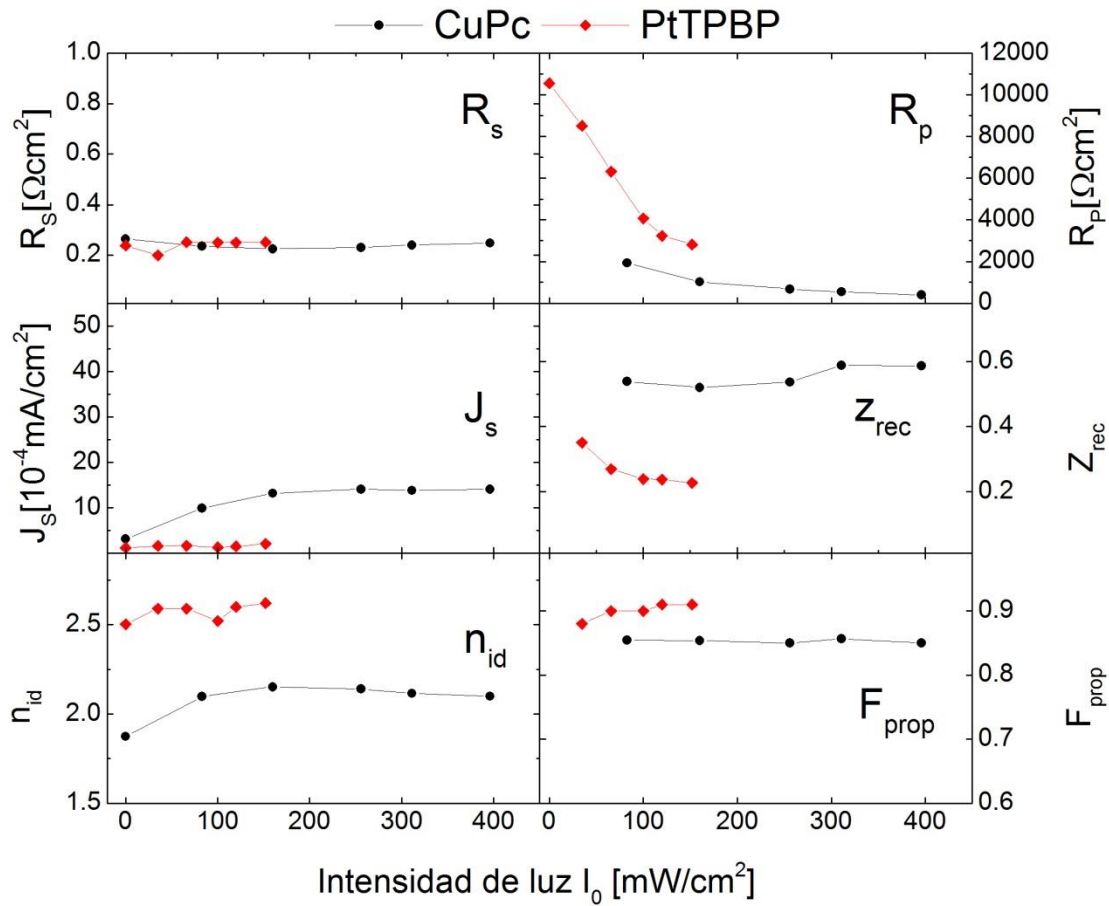


Figura 7.25. Parámetros obtenidos de los ajustes de las curvas tensión-corriente de las celdas con capas donoras de CuPc y PtTPBP. Los parámetros de las figuras de R_s , J_s , n_{id} y los de R_p para PtTPBP, incluyen valores obtenidos a oscuras ($I_0 = 0$). Para CuPc, R_p tiende a infinito. Para Z_{rec} y F_{prop} se obtuvieron valores únicamente a condiciones iluminadas.

Para z_{rec} en la celda de CuPc tampoco se aprecia una tendencia clara, pero en el caso de PtTPBP se ve una caída del valor con la iluminación desde 0.35 a 0.23. Esta variación podría estar indicando un aumento en la tasa de recombinación de excitones o un aumento en c_{rec} , ambos comportamientos llevan al aumento de la probabilidad de disociación de excitones, pero es necesario un estudio más detallado para entender el origen de esta variación. Si se contrastan los valores de z_{rec} con las Figuras 7.20 y 7.21, se puede ver que estos valores corresponden prácticamente a la zona de

saturación de este parámetro, lo que indica que la probabilidad de disociación no dominará el comportamiento de la curva. Al calcular la probabilidad de disociación con los datos de la curva de CuPc sin filtro, se ve que su valor varía de 0.99 a 0.7 con tensiones de -1 V a 0.6 V, tendiendo a cero para tensiones mayores. Esto marca que la dependencia de la fotocorriente con la tensión aplicada no será dominante para estos materiales y condiciones de ensayo para el rango de tensiones de interés para la fotovoltaica. Esto implica que considerando la fotocorriente constante se podría obtener un ajuste de curvas satisfactorio con parámetros cercanos a los obtenidos en este trabajo. El efecto que se observa en la resistencia paralelo (R_p) se tratará en la sección siguiente.

7.3.4 Análisis de la dependencia de la fotocorriente y la resistencia paralelo con la irradiancia

En la Figura 7.25 se ve que el valor de R_p decrece en ambas celdas a medida que aumenta la intensidad de luz I_0 . Para entender este comportamiento se exponen los datos según la inversa de R_p en función de la intensidad de luz (ver Figura 7.26). Al presentar los datos de esta forma se ve que la dependencia es lineal con la iluminación. Otros autores han observado variaciones de este tipo en celdas orgánicas de juntura plana, y han mostrado que este efecto no corresponde a una resistencia paralelo de la celda [112,114].

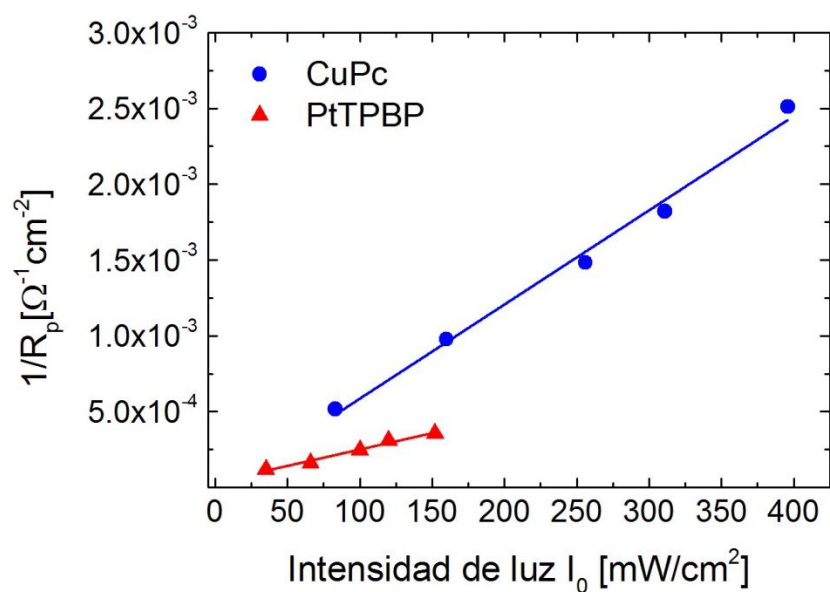


Figura 7.26. Relación entre la inversa de la resistencia paralelo y la intensidad de la luz para las celdas orgánicas basadas en CuPc y PtTPBP.

Al ajustar las curvas de la Figura 7.26 se ve que a iluminación 0 existirá un valor de $1/R_p$ distinto de cero. Esto permite escribir una ecuación del tipo:

$$\frac{1}{R_p}(I_0) = \frac{1}{R_{p,oscuras}} + \frac{1}{R_{p,foto}} I_0 \quad (6.1)$$

Renshaw et al. [114] asocian el valor de $1/R_{p,foto}$ a un valor de conductancia que proviene de la fotoconductividad de los semiconductores orgánicos. Esta suposición asume que existe un aumento de la concentración de portadores libres, debido a los excitones que se disocian en el medio de las capas semiconductoras sin llegar a la juntura. Para explicar por qué estos portadores fotogenerados no aportan a la fotocorriente se puede tomar como referencia el trabajo de Braunger et al. [120], donde asocian el cambio en la resistencia paralelo a la presencia de *shunts* o contacto entre materiales a partir de agujeros en las capas intermedias. En este trabajo observan que al excitar con diferentes longitudes de onda esta resistencia paralelo cambia, similar a lo visto por Jeong et al. [112], sugiriendo que solo alguno de los materiales fotoactivos es el responsable de este efecto. Estos *shunts* implican el contacto parcial o total de uno de los materiales semiconductores con el contacto opuesto, a partir de un mal cubrimiento o una mala formación de las capas.

La existencia de *shunts* produce en general un aumento de R_p , asociándolo a la existencia de caminos directos entre los dos contactos de la celda solar. La dependencia de R_p con la intensidad nos habla de *shunts* producidos por materiales fotoactivos, como pueden ser el donador o el aceptor de estas celdas. También cabe destacar que a diferencia del trabajo de Braunger et al., dicha dependencia es lineal para $1/R_p$ (ver ecuación 7.7), lo que indicaría un contacto óhmico del tipo metal-semiconductor-metal o la generación de defectos en la interfaz metal-semiconductor que permiten un comportamiento resultante de ese tipo.

Esta interpretación de la resistencia paralelo podría permitir identificar defectos en la constitución de las diferentes capas semiconductoras, un análisis completo contemplaría la obtención de curvas tensión-corriente a diferentes intensidades de luz, con diferentes fuentes de luz monocromática que exciten a los diferentes materiales, y la creación de dispositivos metal-semiconductor-metal con las diferentes capas para poder evaluar el tipo de contacto que se genera pudiendo identificar qué material es el responsable si el comportamiento es exponencial o lineal. Es fundamental para estos análisis contar con un modelo que reproduzca la dependencia de la fotocorriente con la intensidad, porque de otra manera parte de esta dependencia alteraría los valores de R_p obtenidos.

8 Conclusiones

Las celdas solares basadas en semiconductores orgánicos tienen un lugar muy importante en la comunidad científica, debido a la facilidad de preparación y a sus interesantes ventajas. Existen diferentes problemas en estos tipos de celda que deben ser solucionados para lograr convertirlas en una tecnología factible para niveles de producción industriales. El camino de lograr celdas eficientes solo se puede llevar a cabo a partir de tres ejes, la preparación, la caracterización y el modelado de los comportamientos físicos, tanto de capas semiconductoras como de celdas solares. Este círculo permite identificar las limitaciones de los diseños de las celdas y en la elección de los materiales, y proponer alternativas en busca de un mejor funcionamiento. Durante el transcurso de este trabajo se abarcaron tres tipos de celdas, orgánicas de heterojuntura plana (PHJ), híbridas orgánicas-inorgánicas de heterojuntura distribuida y celdas planas basadas en perovskita metal-orgánica. El estudio de cada tipo de celda se hizo con énfasis en uno de los tres puntos mencionados anteriormente: PHJ en modelado, híbridas en caracterización y perovskita en métodos de preparación. Tanto para híbridas como para perovskita primero se realizaron estudios de las capas semiconductoras aisladas. Las conclusiones y métodos involucrados en cada tipo de celda se pueden trasladar a los otros debido a la gran cantidad de mecanismos y materiales en común.

Se realizó la preparación de capas destinadas a la obtención de celdas solares híbridas, depositando el polímero P3HT por centrifugado (*spin-coat*) sobre sustratos de TiO_2 mesoestructurado preparados por técnica sol-gel. Se obtuvieron celdas con eficiencias comparables con los resultados obtenidos en la bibliografía para celdas similares. Se estudió el impacto de la cantidad de depósitos del polímero, siendo tres capas la cantidad de mejor resultados, cantidad que permite saturar el relleno con polímero en los poros sin generar una capa de polímero adicional innecesariamente gruesa. Una capa gruesa reduce la cantidad de luz reflejada en el contacto posterior que se puede aprovechar.

Se aplicaron diferentes temperaturas de calcinación de las capas de TiO_2 densa y porosa, obteniéndose los mejores resultados cuando las temperaturas finales de los procesos térmicos fueron 550 °C y 350 °C respectivamente. La incorporación de una capa densa es fundamental para evitar un contacto electrónico directo entre el polímero y el contacto delantero, y para ayudar a la cristalización de la matriz porosa. Por otro lado, al utilizar una temperatura de calcinación de la capa densa de 550 °C se arruinó el desempeño de los dispositivos, aunque las propiedades estructurales y la movilidad de electrones no mostraran mayores diferencias entre las celdas con la

capa densa tratada a 350 °C o 550 °C. Para poder explicar este fenómeno será necesario un estudio posterior con más detalle sobre las propiedades electrónicas de la capa de TiO₂.

Estudios de la eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas híbridas de mejor desempeño revelaron un efecto anómalo, con una respuesta selectiva según la zona del espectro solar involucrada. Al iluminar con luz ultravioleta (menor a 380 nm) se produce un aumento de la fotocorriente que se mantiene durante todo el barrido de EQE (de UV a infrarrojo). Si se ilumina constantemente con luz UV se logra después de un minuto llegar a una saturación del aumento de corriente. Al iluminar con luz visible (mayor a 500 nm) se ve un efecto opuesto, donde la EQE decrece. Al iluminar con luz visible en forma constante se observa, también, una saturación del efecto, pero con un tiempo necesario mayor a 10 minutos. Ambos efectos son reversibles, y pueden ser descritos a partir de la interacción con defectos superficiales de la titania. Al iluminar con luz ultravioleta se excita solo el TiO₂, lo que puede producir el llenado de las trampas superficiales, generando un efecto de dopado que aumenta la movilidad de electrones. En el caso de luz visible, solo se excita el polímero; al disociarse el excitón los electrones quedan capturados en las trampas superficiales generando un efecto de recombinación mediada por los defectos. Es importante destacar que ninguno de los efectos persiste al iluminar con luz blanca, lo que implica una cancelación de los mismos. Estos efectos podrían afectar las mediciones de curva tensión-corriente, ya que su cancelación depende directamente de la composición espectral de la fuente de luz blanca.

En los estudios de celdas orgánicas se trabajó sobre de curvas tensión-corriente de celdas orgánicas de heterojuntura plana basadas en dos materiales donores distintos, y en un mismo aceptor (C₆₀), obtenidas de *University of Southern California* (Los Ángeles, Estados Unidos). Se planteó un modelo analítico de las curvas tensión-corriente, incluyendo la dependencia de la disociación de excitones con el campo eléctrico según el modelo de Onsager-Braun. Esta incorporación permitió el ajuste de curvas tensión-corriente para ambos materiales, cambiando la intensidad de la luz incidente. El modelo también logró ajustar las curvas de la resistencia efectiva (dV/dJ) para todos los valores de iluminación. Dos resultados se lograron obtener de este análisis. Por un lado la incorporación de un término dependiente del campo eléctrico mejora el ajuste de los datos, en estos tipos de celda, y para estas iluminaciones, no se logra observar una dependencia alta cerca del punto de máxima potencia. Esto indica que para esos valores de campo el efecto de la disociación de excitones es menor que el que produce el comportamiento exponencial propio del funcionamiento semiconductor. Por otro lado, se aprecia una dependencia lineal entre la intensidad de la luz incidente y la inversa de la resistencia paralelo. Esto indica la presencia de canales fotoconductivos, que al aumentar la intensidad de luz reducen directamente el factor de llenado de las celdas. Estos

canales podrían ser producidos por contactos directos entre uno de los semiconductores orgánicos y el contacto eléctrico contrario, a partir de la aparición de agujeros o *pinholes*. De esta forma la determinación de la resistencia paralela a partir de un modelado correcto, puede permitir detectar posibles problemas en la formación de capas de las celdas orgánicas.

El estudio preliminar de celdas solares de perovskita se llevó a cabo desde un enfoque experimental, buscando implementar materiales obtenidos por técnicas no explotadas hasta el momento y que tienen la capacidad de realizar una celda incluyendo todas las capas, en condiciones controladas y de bajo costo. Para esto se trabajó sobre un proceso de síntesis de dos pasos: la evaporación de PbI_2 en bajo vacío (LP-VPD) y la reacción con $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) por LP-VPD, *spin-coat* o inmersión en una solución de MAI (*dip*). En primera instancia se realizó un estudio detallado del impacto de los parámetros de la preparación de capas de PbI_2 y de la elección del sustrato. Se concluyó que todos los casos se logran obtener depósitos microcristalinos con cristales hexagonales bien definidos, en depósitos uniformes. La elección de los parámetros de preparación de las capas condiciona el acomodamiento de los cristales, lográndose obtener capas donde los cristales están bien orientados de forma paralela al sustrato, y otras capas más desordenadas con espacios abiertos o huecos en su interior. La elección del sustrato también influye en el ordenamiento de los cristales aumentándose el desorden al pasar de vidrio, a vidrio cubierto con óxido de flúor dopado con estaño (FTO).

Se realizaron estudios preliminares de la reacción de las capas de PbI_2 con MAI, y se comprobó que por los tres métodos se logró obtener perovskita. Las capas de perovskita mostraron características de absorción y de fotoconductividad similares a lo obtenido en la literatura. Al evaluar la longitud de difusión, como parámetro de la calidad electrónica de la PVK, se obtuvieron longitudes del orden de 50 nm, en capas obtenidas tanto por centrifugado como por LP-VPD. Esta longitud de difusión resulta promisoría para la preparación de celdas solares, incluso para celdas eficientes si pudiera aumentarse por encima de los 100 nm, aproximándose al espesor requerido para la absorción completa de luz en la perovskita.

Utilizando los resultados preliminares se preparó PbI_2 sobre TiO_2 obtenido por pulverizado pirolítico sobre FTO, para luego reaccionarlo por centrifugado con MAI. La capa de perovskita fue cubierta con el polímero P3HT o con la molécula Spiro-OMeTAD y luego con oro, conformándose una estructura de celda solar. Ambos dispositivos mostraron una respuesta fotovoltaica, pero con eficiencias y corrientes de cortocircuito que se encuentran muy por debajo de los valores esperables para estos dispositivos. El estudio de la superficie de los dispositivos no permitió ver mayores problemas en la fabricación de la perovskita. Los problemas de funcionamiento del dispositivo

pueden provenir de interfaces electrónicamente deficientes entre la perovskita y las capas aledañas, o por problemas electrónicos en la capa de perovskita.

La realización preliminar de celdas de perovskita nos permite ver que es posible utilizar la técnica LP-VPD para obtener este tipo de materiales. Trabajos futuros deberán enfocarse en estudios detallados de la formación de la perovskita sobre el TiO_2 , incluyendo la formación y tamaño de los cristales de perovskita y el excedente de PbI_2 . También deben ser evaluadas las características electrónicas de las interfaces entre la perovskita y los otros semiconductores, probando capas complementarias para evaluar el efecto. La demostración de la factibilidad de la técnica LP-VPD para la preparación de perovskitas puede contribuir a la factibilidad industrial de una tecnología fotovoltaica basada en perovskitas.

9 Bibliografía

- [1] BP, BP Statistical Review of World Energy June 2017, 2017. <https://www.bp.com>.
- [2] U.S. Energy Information Administration (EIA), International Energy Outlook 2017, 2017.
- [3] International Energy Agency, Energy Access Outlook 2017 From Poverty to Prosperity, 2017.
- [4] World Economic Forum, The Global Risks Report 2017 12th Edition, 2017.
- [5] Equipo del Observatorio Económico Social / UNR, Informe Especial n°13 [Energías renovables: Hecho en Argentina], Universidad Nacional de Rosario, 2017. <http://www.observatorio.unr.edu.ar/energias-renovables-hecho-en-argentina/>.
- [6] Antonio Luque, Steven Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Second Edition, John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken, New Jersey, 2011.
- [7] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A.W.Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (version 51), Prog. Photovolt. Res. Appl. 26 (2018) 3–12. doi:10.1002/pip.2978.
- [8] M.A. Green, Commercial progress and challenges for photovoltaics, Nat. Energy. 1 (2016) 15015. doi:10.1038/nenergy.2015.15.
- [9] Dr. Simon Philipps, Werner Warmuth, Photovoltaics Report, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE with support of PSE AG, 2017. <https://www.ise.fraunhofer.de/>.
- [10] U.S. Energy Information Administration, Electric Power Monthly, U.S. Energy Information Administration, 2018. <https://www.eia.gov/electricity/monthly/>.
- [11] Growth of photovoltaics, https://en.wikipedia.org/wiki/Growth_of_photovoltaics.
- [12] C.W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 183–185. doi:10.1063/1.96937.
- [13] C. Deibel, V. Dyakonov, Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells, Rep. Prog. Phys. 73 (2010) 096401. doi:10.1088/0034-4885/73/9/096401.
- [14] M.D. McGehee, Nanostructured Organic–Inorganic Hybrid Solar Cells, MRS Bull. 34 (2009) 95–100. doi:10.1557/mrs2009.27.
- [15] J. Weickert, R.B. Dunbar, H.C. Hesse, W. Wiedemann, L. Schmidt-Mende, Nanostructured Organic and Hybrid Solar Cells, Adv. Mater. 23 (2011) 1810–1828. doi:10.1002/adma.201003991.

- [16] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 68 (2017) 234–246. doi:10.1016/j.rser.2016.09.097.
- [17] M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 4 (2003) 145–153. doi:10.1016/S1389-5567(03)00026-1.
- [18] S. Yang, W. Fu, Z. Zhang, H. Chen, C.-Z. Li, Recent advances in perovskite solar cells: efficiency, stability and lead-free perovskite, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 11462–11482. doi:10.1039/C7TA00366H.
- [19] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6050–6051. doi:10.1021/ja809598r.
- [20] J. Zhao, X. Zheng, Y. Deng, T. Li, Y. Shao, A. Gruverman, J. Shield, J. Huang, Is Cu a stable electrode material in hybrid perovskite solar cells for a 30-year lifetime?, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 3650–3656. doi:10.1039/C6EE02980A.
- [21] W.S. Yang, J.H. Noh, N.J. Jeon, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S.I. Seok, High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange, *Science*. 348 (2015) 1234–1237. doi:10.1126/science.aaa9272.
- [22] M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, M. Khaja Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel, Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1989–1997. doi:10.1039/C5EE03874J.
- [23] W.S. Yang, B.-W. Park, E.H. Jung, N.J. Jeon, Y.C. Kim, D.U. Lee, S.S. Shin, J. Seo, E.K. Kim, J.H. Noh, S.I. Seok, Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells, *Science*. 356 (2017) 1376–1379. doi:10.1126/science.aan2301.
- [24] Oxford Photovoltaics, <https://www.oxfordpv.com/>.
- [25] Saule Technologies, <http://sauletech.com/>.
- [26] J.J. Berry, J. van de Lagemaat, M.M. Al-Jassim, S. Kurtz, Y. Yan, K. Zhu, Perovskite Photovoltaics: The Path to a Printable Terawatt-Scale Technology, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 2540–2544. doi:10.1021/acsenenergylett.7b00964.
- [27] M.A. Green, A. Ho-Baillie, Perovskite Solar Cells: The Birth of a New Era in Photovoltaics, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 822–830. doi:10.1021/acsenenergylett.7b00137.
- [28] G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Graetzel, M.K. Nazeeruddin,

One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering, *Nat. Commun.* 8 (2017) 15684. doi:10.1038/ncomms15684.

- [29] J. Huang, S. Tan, P.D. Lund, H. Zhou, Impact of H₂O on organic–inorganic hybrid perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 2284–2311. doi:10.1039/C7EE01674C.
- [30] M. Liu, M.B. Johnston, H.J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature*. 501 (2013) 395–398. doi:10.1038/nature12509.
- [31] C.-W. Chen, H.-W. Kang, S.-Y. Hsiao, P.-F. Yang, K.-M. Chiang, H.-W. Lin, Efficient and Uniform Planar-Type Perovskite Solar Cells by Simple Sequential Vacuum Deposition, *Adv. Mater.* 26 (2014) 6647–6652. doi:10.1002/adma.201402461.
- [32] M. Baldo, M. Deutsch, P. Burrows, H. Gossenberger, M. Gerstenberg, V. Ban, S. Forrest, Organic Vapor Phase Deposition, *Adv. Mater.* 10 (1998) 1505–1514. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199812)10:18<1505::AID-ADMA1505>3.0.CO;2-G.
- [33] F. Yang, M. Shtein, S.R. Forrest, Morphology control and material mixing by high-temperature organic vapor-phase deposition and its application to thin-film solar cells, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 014906. doi:10.1063/1.1941480.
- [34] M.A. Baldo, V.G. Kozlov, P.E. Burrows, S.R. Forrest, V.S. Ban, B. Koene, M.E. Thompson, Low pressure organic vapor phase deposition of small molecular weight organic light emitting device structures, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 3033–3035. doi:10.1063/1.120281.
- [35] M. Rusu, J. Gasiorowski, S. Wiesner, N. Meyer, M. Heuken, K. Fostiropoulos, M.C. Lux-Steiner, Fine tailored interpenetrating donor–acceptor morphology by OVPD for organic solar cells, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 7160–7166. doi:10.1016/j.tsf.2007.12.004.
- [36] M. Heuken and N. Meyer, in: *Org Electron*, edited by H. Klauk, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006), n.d.: p. 203–232.
- [37] P. Luo, Z. Liu, W. Xia, C. Yuan, J. Cheng, Y. Lu, Uniform, Stable, and Efficient Planar-Heterojunction Perovskite Solar Cells by Facile Low-Pressure Chemical Vapor Deposition under Fully Open-Air Conditions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 2708–2714. doi:10.1021/am5077588.
- [38] R.R. Lunt, B.E. Lassiter, J.B. Benziger, S.R. Forrest, Organic vapor phase deposition for the growth of large area organic electronic devices, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 233305. doi:10.1063/1.3271797.
- [39] Martin Pope Charles E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, in: *Electron. Process. Org. Cryst. Polym.*, Oxford University Press, Oxford, 1999: pp. 70–73.

- [40] Jenny Nelson, The Physics of Solar Cells, in: Phys. Sol. Cells, Imperial College Press, Londres, n.d.: pp. 73–74.
- [41] Jerzy Ruzyllo, Semiconductor Glossary: A Resource For Semiconductor Community (Second Edition), World Scientific, Penn State University, 2016.
- [42] B.O. Aduda, P. Ravirajan, K.L. Choy, J. Nelson, Effect of morphology on electron drift mobility in porous TiO₂, Int. J. Photoenergy. (2004). doi:10.1155/S1110662X04000170.
- [43] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, Sci. Rep. 2 (2012). doi:10.1038/srep00591.
- [44] M.D. Perez, C. Borek, P.I. Djurovich, E.I. Mayo, R.R. Lunt, S.R. Forrest, M.E. Thompson, Organic Photovoltaics Using Tetraphenylbenzoporphyrin Complexes as Donor Layers, Adv. Mater. 21 (2009) 1517–1520. doi:10.1002/adma.200802683.
- [45] M.T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research, Adv. Mater. 23 (2011) 3597–3602. doi:10.1002/adma.201100792.
- [46] Q. Ma, S. Huang, X. Wen, M.A. Green, A.W.Y. Ho-Baillie, Hole Transport Layer Free Inorganic CsPbIBr₂ Perovskite Solar Cell by Dual Source Thermal Evaporation, Adv. Energy Mater. 6 (2016) n/a-n/a. doi:10.1002/aenm.201502202.
- [47] M. Grätzel, The Rise of Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells, Acc. Chem. Res. 50 (2017) 487–491. doi:10.1021/acs.accounts.6b00492.
- [48] S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J.P. Alcocer, T. Leijtens, L.M. Herz, A. Petrozza, H.J. Snaith, Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber, Science. 342 (2013) 341–344. doi:10.1126/science.1243982.
- [49] Y.-C. Wang, J. Chang, L. Zhu, X. Li, C. Song, J. Fang, Electron-Transport-Layer-Assisted Crystallization of Perovskite Films for High-Efficiency Planar Heterojunction Solar Cells, Adv. Funct. Mater. (2017). doi:10.1002/adfm.201706317.
- [50] K. Taretto, M. Soldera, A. Koffman-Frischknecht, Material Parameters and Perspectives for Efficiency Improvements in Perovskite Solar Cells Obtained by Analytical Modeling, IEEE J. Photovolt. 7 (2017) 206–213. doi:10.1109/JPHOTOV.2016.2627398.
- [51] C.L. Braun, Electric Field Assisted Dissociation of Charge Transfer States as a Mechanism of Photocarrier Production, J Chem Phys U. S. 80:9 (1984). http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=6306969 (accessed December 20, 2012).

- [52] A. Petersen, A. Ojala, T. Kirchartz, T.A. Wagner, F. Würthner, U. Rau, Field-dependent exciton dissociation in organic heterojunction solar cells, *Phys. Rev. B.* 85 (2012) 245208. doi:10.1103/PhysRevB.85.245208.
- [53] M. Wright, A. Uddin, Organic—inorganic hybrid solar cells: A comparative review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 107 (2012) 87–111. doi:10.1016/j.solmat.2012.07.006.
- [54] M.D. Tyona, A theoretical study on spin coating technique, *Adv. Mater. Res.* 2 (2013) 195–208. doi:10.12989/amr.2013.2.4.195.
- [55] D. Perednis, L.J. Gauckler, Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis, *J. Electroceramics.* 14 (2005) 103–111. doi:10.1007/s10832-005-0870-x.
- [56] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity, *Chem. Mater.* 20 (2008) 682–737. doi:10.1021/cm702100t.
- [57] F.F. Navarro, P.I. Djurovich, M.E. Thompson, Metal deposition for optoelectronic devices using a low vacuum vapor phase deposition (VPD) system, *Org. Electron.* 15 (2014) 3052–3060. doi:10.1016/j.orgel.2014.08.049.
- [58] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3rd ed, Wiley-IEEE Press, 2006, n.d.
- [59] R. Wirth, Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale, *Chem. Geol.* 261 (2009) 217–229. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.05.019.
- [60] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2004.
- [61] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982. doi:10.1103/PhysRev.56.978.
- [62] Eugene Hecht, *Óptica, Tercera*, Pearson Educación, Madrid, 2008.
- [63] R.E. Denton, R.D. Campbell, S.G. Tomlin, The determination of the optical constants of thin films from measurements of reflectance and transmittance at normal incidence, *J. Phys. Appl. Phys.* 5 (1972) 852. doi:10.1088/0022-3727/5/4/329.
- [64] N.F. Mott, R.W. Gurney, *Electronic processes in ionic crystals*, 2nd ed, Oxford : Clarendon Press, 1948. <http://trove.nla.gov.au/version/21177251>.
- [65] P.N. Murgatroyd, Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect, *J. Phys. Appl. Phys.* 3 (1970) 151. doi:10.1088/0022-3727/3/2/308.

- [66] D. Ritter, E. Zeldov, K. Weiser, Steady-state photocarrier grating technique for diffusion length measurement in photoconductive insulators, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 791–793. doi:10.1063/1.97548.
- [67] I. Levine, S. Gupta, T.M. Brenner, D. Azulay, O. Millo, G. Hodes, D. Cahen, I. Balberg, Mobility–Lifetime Products in MAPbI₃ Films, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 5219–5226. doi:10.1021/acs.jpcllett.6b02287.
- [68] Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5, <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.
- [69] H. Kim, K.-G. Lim, T.-W. Lee, Planar heterojunction organometal halide perovskite solar cells: roles of interfacial layers, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 12–30. doi:10.1039/C5EE02194D.
- [70] I.L. Violi, M.D. Perez, M.C. Fuertes, G.J.A.A. Soler-Illia, Highly Ordered, Accessible and Nanocrystalline Mesoporous TiO₂ Thin Films on Transparent Conductive Substrates, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 4320–4330. doi:10.1021/am300990p.
- [71] A. Koffman-Frischknecht, F. Gonzalez, J. Plá, I. Violi, G.J.A.A. Soler-Illia, M.D. Perez, Impact of the titania nanostructure on charge transport and its application in hybrid solar cells, *Appl. Nanosci.* (2018) 1–9. doi:10.1007/s13204-018-0639-6.
- [72] M.D. Stamate, On the dielectric properties of dc magnetron TiO₂ thin films, *Appl. Surf. Sci.* 218 (2003) 318–323. doi:10.1016/S0169-4332(03)00624-X.
- [73] E.J.W. Crossland, N. Noel, V. Sivaram, T. Leijtens, J.A. Alexander-Webber, H.J. Snaith, Mesoporous TiO₂ single crystals delivering enhanced mobility and optoelectronic device performance, *Nature.* 495 (2013) 215–219. doi:10.1038/nature11936.
- [74] T. Dittrich, E.A. Lebedev, J. Weidmann, Electron Drift Mobility in Porous TiO₂ (Anatase), *Phys. Status Solidi A.* 165 (1998) R5–R6. doi:10.1002/(SICI)1521-396X(199802)165:23.0.CO;2-9.
- [75] Fernando González, Alejandro Koffman Frischknecht, M. Dolores Pérez, CELDAS SOLARES HÍBRIDAS DE TiO₂:P3HT. ESTUDIOS ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICOS, *Av. EN Energ. Renov. MEDIO AMBIENTE.* 2016 (2016).
- [76] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature.* 499 (2013) 316–319. doi:10.1038/nature12340.
- [77] İ.A. Kariper, Optical and structural properties of PbI₂ thin film produced via chemical dipping method, *Opt. Rev.* 23 (2016) 401–408. doi:10.1007/s10043-016-0218-6.

- [78] T. Ghosh, S. Bandyopadhyay, K.K. Roy, S. Kar, A.K. Lahiri, A.K. Maiti, K. Goswami, Optical and structural properties of lead iodide thin films prepared by vacuum evaporation method, *Cryst. Res. Technol.* 43 (2008) 959–963. doi:10.1002/crat.200811160.
- [79] D. Liu, J. Yang, T.L. Kelly, Compact Layer Free Perovskite Solar Cells with 13.5% Efficiency, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 17116–17122. doi:10.1021/ja508758k.
- [80] J.H. Heo, H.J. Han, D. Kim, T.K. Ahn, S.H. Im, Hysteresis-less inverted CH₃NH₃PbI₃ planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 1602–1608. doi:10.1039/C5EE00120J.
- [81] L. Huang, X. Sun, C. Li, R. Xu, J. Xu, Y. Du, Y. Wu, J. Ni, H. Cai, J. Li, Z. Hu, J. Zhang, Electron transport layer-free planar perovskite solar cells: Further performance enhancement perspective from device simulation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 157 (2016) 1038–1047. doi:10.1016/j.solmat.2016.08.025.
- [82] M. Schieber, N. Zamoshchik, O. Khakhan, A. Zuck, Structural changes during vapor-phase deposition of polycrystalline-PbI₂ films, *J. Cryst. Growth.* 310 (2008) 3168–3173. doi:10.1016/j.jcrysgro.2008.02.030.
- [83] G. Zentai, L. Partain, R. Pavlyuchkova, C. Proano, G.F. Virshup, P. Bennett, K. Shah, Y. Dmitriev, J. Thomas, Improved properties of PbI₂ x-ray imagers with tighter process control and using positive bias voltage, in: 2004: pp. 668–676. doi:10.1117/12.535994.
- [84] R. Ahuja, H. Arwin, A. Ferreira da Silva, C. Persson, J.M. Osorio-Guillén, J. Souza de Almeida, C. Moyses Araujo, E. Veje, N. Veissid, C.Y. An, I. Pepe, B. Johansson, Electronic and optical properties of lead iodide, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 7219–7224. doi:10.1063/1.1523145.
- [85] Jacques I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, 2nd ed, Dover Publications, United States, 1975.
- [86] K.M. Coakley, M.D. McGehee, Photovoltaic cells made from conjugated polymers infiltrated into mesoporous titania, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 3380–3382. doi:10.1063/1.1616197.
- [87] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H.-S. Duan, H.-H. Wang, Y. Liu, G. Li, Y. Yang, Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 622–625. doi:10.1021/ja411509g.
- [88] M. K. Gangishetty, R.W. J. Scott, T. L. Kelly, Effect of relative humidity on crystal growth, device performance and hysteresis in planar heterojunction perovskite solar cells, *Nanoscale.* 8 (2016) 6300–6307. doi:10.1039/C5NR04179A.
- [89] G. Niu, W. Li, F. Meng, L. Wang, H. Dong, Y. Qiu, Study on the stability of CH₃NH₃PbI₃ films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-

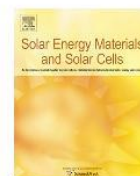
- solid-state hybrid solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2013) 705–710. doi:10.1039/C3TA13606J.
- [90] Y.C. Kim, N.J. Jeon, J.H. Noh, W.S. Yang, J. Seo, J.S. Yun, A. Ho-Baillie, S. Huang, M.A. Green, J. Seidel, T.K. Ahn, S.I. Seok, Beneficial Effects of PbI₂ Incorporated in Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) n/a-n/a. doi:10.1002/aenm.201502104.
- [91] F. Liu, Q. Dong, M.K. Wong, A.B. Djurišić, A. Ng, Z. Ren, Q. Shen, C. Surya, W.K. Chan, J. Wang, A.M.C. Ng, C. Liao, H. Li, K. Shih, C. Wei, H. Su, J. Dai, Is Excess PbI₂ Beneficial for Perovskite Solar Cell Performance?, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) n/a-n/a. doi:10.1002/aenm.201502206.
- [92] L. Calió, S. Kazim, M. Grätzel, S. Ahmad, Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 14522–14545. doi:10.1002/anie.201601757.
- [93] A.M.A. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles, M.I. Alonso, O.J. Weber, P. Azarhoosh, M. van Schilfgaarde, M.T. Weller, T. Bein, J. Nelson, P. Docampo, P.R.F. Barnes, Reversible Hydration of CH₃NH₃PbI₃ in Films, Single Crystals, and Solar Cells, *Chem. Mater.* 27 (2015) 3397–3407. doi:10.1021/acs.chemmater.5b00660.
- [94] J. Holovsky, S. De Wolf, J. Werner, Z. Remeš, M. Müller, N. Neykova, M. Ledinský, L. Černá, P. Hrzina, P. Löper, B. Niesen, C. Ballif, Photocurrent Spectroscopy of Perovskite Layers and Solar Cells: A Sensitive Probe of Material Degradation, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 838–843. doi:10.1021/acs.jpcllett.6b02854.
- [95] G.W.P. Adhyaksa, L.W. Veldhuizen, Y. Kuang, S. Brittman, R.E.I. Schropp, E.C. Garnett, Carrier Diffusion Lengths in Hybrid Perovskites: Processing, Composition, Aging, and Surface Passivation Effects, *Chem. Mater.* 28 (2016) 5259–5263. doi:10.1021/acs.chemmater.6b00466.
- [96] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S.S. Lim, Y.M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T.C. Sum, Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH₃NH₃PbI₃, *Science*. 342 (2013) 344–347. doi:10.1126/science.1243167.
- [97] G.F. Burkhard, E.T. Hoke, M.D. McGehee, Accounting for Interference, Scattering, and Electrode Absorption to Make Accurate Internal Quantum Efficiency Measurements in Organic and Other Thin Solar Cells, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3293–3297. doi:10.1002/adma.201000883.
- [98] L. Cabau, L. Pellejà, J.N. Clifford, C.V. Kumar, E. Palomares, Light soaking effects on charge recombination and device performance in dye sensitized solar cells based on indoline–cyclopentadithiophene chromophores, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 8994–9000. doi:10.1039/C3TA11242J.

- [99] H. Schmidt, K. Zilberberg, S. Schmale, H. Flügge, T. Riedl, W. Kowalsky, Transient characteristics of inverted polymer solar cells using titaniumoxide interlayers, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 243305. doi:10.1063/1.3455108.
- [100] J. Kim, G. Kim, Y. Choi, J. Lee, S. Heum Park, K. Lee, Light-soaking issue in polymer solar cells: Photoinduced energy level alignment at the sol-gel processed metal oxide and indium tin oxide interface, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 114511. doi:10.1063/1.4728173.
- [101] Mathilde R. Lilliedal, Andrew J. Medford, Morten V. Madsen, Kion Norrman, Frederik C. Krebs, The effect of post-processing treatments on inflection points in current–voltage curves of roll-to-roll processed polymer photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 2018–2031. doi:10.1016/j.solmat.2010.06.007.
- [102] Takayuki Kuwabara, Taketoshi Nakayama, Konosuke Uozumi, Takahiro Yamaguchi, Kohshin Takahashi, Highly durable inverted-type organic solar cell using amorphous titanium oxide as electron collection electrode inserted between ITO and organic layer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 92 (2008) 1476–1482. doi:10.1016/j.solmat.2008.06.012.
- [103] A. Guerrero, S. Chambon, L. Hirsch, G. Garcia-Belmonte, Light-modulated TiO_x Interlayer Dipole and Contact Activation in Organic Solar Cell Cathodes, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 6234–6240. doi:10.1002/adfm.201401233.
- [104] P. Ravirajan, P. Atienzar, J. Nelson, Post-Processing Treatments in Hybrid Polymer/Titanium Dioxide Multilayer Solar Cells, *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 7 (2012) 498–502. doi:10.1166/jno.2012.1379.
- [105] Y. Tamaki, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, A. Furube, Femtosecond Visible-to-IR Spectroscopy of TiO₂ Nanocrystalline Films: Elucidation of the Electron Mobility before Deep Trapping, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 11741–11746. doi:10.1021/jp901833j.
- [106] B.J. Morgan, G.W. Watson, Intrinsic n-type Defect Formation in TiO₂: A Comparison of Rutile and Anatase from GGA+U Calculations, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 2321–2328. doi:10.1021/jp9088047.
- [107] J. Nowotny, Titanium dioxide-based semiconductors for solar-driven environmentally friendly applications: impact of point defects on performance, *Energy Environ. Sci.* 1 (2008) 565–572. doi:10.1039/B809111K.
- [108] T. Yamamoto, T. Ohno, A hybrid density functional study on the electron and hole trap states in anatase titanium dioxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2011) 589–598. doi:10.1039/C1CP21547G.
- [109] H.X. Zhu, P.X. Zhou, X. Li, Jun-Ming Liu, Electronic structures and optical properties of rutile TiO₂ with different point defects from DFT + U calculations, *Phys. Lett. A.* 378 (2014) 2719–2724. doi:10.1016/j.physleta.2014.07.029.

- [110] C. Li, A. Guerrero, Y. Zhong, S. Huettnner, Origins and mechanisms of hysteresis in organometal halide perovskites, *J. Phys. Condens. Matter.* 29 (2017) 193001. doi:10.1088/1361-648X/aa626d.
- [111] D. Abou-Ras, T. Kirchartz, U. Rau, eds., *Front Matter*, in: *Adv. Charact. Tech. Thin Film Sol. Cells*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016: pp. I–XXXVII. doi:10.1002/9783527699025.fmatter1.
- [112] W.-I. Jeong, Y.E. Lee, H.-S. Shim, T.-M. Kim, S.-Y. Kim, J.-J. Kim, Photoconductivity of C60 as an Origin of Bias-Dependent Photocurrent in Organic Photovoltaics, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 3089–3094. doi:10.1002/adfm.201200069.
- [113] N.C. Giebink, G.P. Wiederrecht, M.R. Wasielewski, S.R. Forrest, Ideal diode equation for organic heterojunctions. I. Derivation and application, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 155305. doi:10.1103/PhysRevB.82.155305.
- [114] C.K. Renshaw, J.D. Zimmerman, B.E. Lassiter, S.R. Forrest, Photoconductivity in donor-acceptor heterojunction organic photovoltaics, *Phys. Rev. B.* 86 (2012) 085324. doi:10.1103/PhysRevB.86.085324.
- [115] K. Taretto, *Las células solares y sus fundamentos: Principios de funcionamiento y criterios de diseño*, Editorial Académica Española, 2012.
- [116] W. Shockley, The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors, *Bell Syst. Tech J.* 28 (1949).
- [117] W.J. Potscavage, S. Yoo, B. Kippelen, Origin of the open-circuit voltage in multilayer heterojunction organic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 193308. doi:10.1063/1.3027061.
- [118] N. Li, B.E. Lassiter, R.R. Lunt, G. Wei, S.R. Forrest, Open circuit voltage enhancement due to reduced dark current in small molecule photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 023307. doi:10.1063/1.3072807.
- [119] www.wolfram.com, *Mathematica 7.0*.
- [120] D. Braunger, D. Hariskos, T. Walter, H.W. Schock, An 11.4% efficient polycrystalline thin film solar cell based on CuInS₂ with a Cd-free buffer layer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 40 (1996) 97–102. doi:10.1016/0927-0248(95)00069-0.

10 *Publicaciones*

- 2016 A. Koffman Frischknecht, E. Yaccuzzi, J. Plá, M. D. Pérez – Anomalous photocurrent response of hybrid TiO₂:P3HT solar cells under different incident light wavelengths – *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 157, 907-912 – DOI:10.1016/j.solmat.2016.08.009
- 2016 F. González, A Koffman Frischknecht, M. Dolores Perez – Celdas solares híbridas de TiO₂:P3HT. Estudios estructurales y electrónicos – *Avances En Energías Renovables y Medio Ambiente* 2016
- 2017 K. Taretto, M. Soldera and A. Koffman-Frischknecht – Material Parameters and Perspectives for Efficiency Improvements in Perovskite Solar Cells Obtained by Analytical Modeling – *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 7, no. 1, pp. 206-213, Jan. 2017 – DOI: 10.1109/JPHOTOV.2016.2627398
- 2018 A. Koffman-Frischknecht, F. Gonzalez, J. Plá, I. Violi, G.J.A.A. Soler-Illia, M.D. Perez – Impact of the titania nanostructure on charge transport and its application in hybrid solar cells – *Applied Nanoscience* (2018) 1–9 – DOI: 10.1007/s13204-018-0639-6.
- 2018 A. Koffman-Frischknecht, M. Soldera, F. Soldera, M. Troviano, L. Carlos, M.D. Perez, K. Taretto – Tuning morphological features of lead iodide by low pressure vapor phase deposition – *Thin Solid Films*. 653 (2018) 249–257 – DOI: 10.1016/j.tsf.2018.03.040.



Anomalous photocurrent response of hybrid TiO₂:P3HT solar cells under different incident light wavelengths



Alejandro Koffman Frischknecht^{c,d}, Exequiel Yaccuzzi^a, Juan Plá^a, M. Dolores Perez^{a,b,*}

^a Departamento Energía Solar, GlyA, Centro Atómico Constituyentes, CNEA, CONICET Avda. Gral. Paz 1499, San Martín 1650, Buenos Aires, Argentina

^b Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín, Martín de Irigoyen No. 3100, San Martín 1650, Buenos Aires, Argentina

^c Departamento de Electrotecnia (FAIN-UNCo), Buenos Aires 1400, 8300 Neuquén, Provincia de Neuquén, Argentina

^d Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas (PROBIEN, CONICET-UNCo), Neuquén, Argentina

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 June 2016

Received in revised form

8 August 2016

Accepted 15 August 2016

Keywords:

Hybrid solar cells

UV enhancement

Mesoporous titania

ABSTRACT

Ordered mesoporous titania present optimum optical and electronic characteristics for solar cells applications. Hybrid solar cells that combine a dye polymer and porous titania is being studied as an inexpensive alternative to solid state photoconversion devices and the role of the inorganic/organic interface is relevant to understanding the efficiency parameters. Many reports have described UV enhancement and light soaking effects for solid state hybrid cells containing titania. In this work, we study devices fabricated by incorporating P3HT into the ordered pores of a sol-gel synthesized nanocrystalline titania. We observe that the spectral response is modified upon illumination at different wavelengths. When irradiated with UV light (below 370 nm), the spectral response is drastically enhanced but when shined with visible light, the external quantum efficiency is reduced. Both effects are reversible such that several enhancement/degradation cycles can be performed. The detrimental visible light effect takes longer than the UV enhancement, which suggests a polymer mediated mechanism. Upon AM 1.5 illumination, both opposing effects are present and results in a J_{sc} that is sensitive to the measuring time and the test irradiation spectrum.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Solid state hybrid solar cells containing titania and polymeric dyes are being studied due to the promise of cost-effective devices arising from the combination of inorganic and organic materials [1–5]. Bulk heterojunctions minimize the detrimental effects of small exciton diffusion length inherent of organic materials, and the use of titania as the electron acceptor layer additionally provides a robust matrix with tailored pores of controlled size and order [6,7]. Polymeric compounds offer the versatility of chemical synthesis to fine tune their properties and promise cost reduction. Polymers can be easily incorporated within the titania pores by simple solution methods in order to create the inorganic/organic (I/O) interface for charge separation. However, these devices have yet to demonstrate improved performances; the advantages of fabricating a device with a designed 3D inorganic structure is rapidly counterfeited by the challenges of understanding a complex

I/O interface and the impact of combining donor and acceptor materials with dissimilar carrier mobilities [8–10].

Nanostructured titania has been described as an optimum material for many optoelectronic applications and photocatalysis due to its electronic, optical and structural properties [11–13]. It makes for an adequate electron acceptor and the band gap energies allow charge separation at the interface if paired with the right organic material [14–17]. Highly organized porous titania with elevated surface area can be achieved by simple sol-gel synthesis from the ethanolic Ti(IV) precursors and surfactant solution [18–21]. Upon the appropriate thermal treatment, crystalline anatase walls are obtained for sol-gel mesoporous titania that are suitable for optoelectronic applications when the substrate used is a transparent conductor electrode like ITO-covered glass [22].

Enhancement of the solar cell performance upon irradiation with UV light has been described for devices comprising titania and P3HT polymer and is a current topic of discussion [23–27]. The improvement of the photoconversion under UV light is originated at the titania layer due to the inherent electronic traps of the material. Strikingly, this effect is observed for hybrid solar cells containing titania of different nature, e.g. for thin (~10 nm)

* Corresponding author at: Departamento Energía Solar, GlyA, Centro Atómico Constituyentes, CNEA, CONICET Avda. Gral. Paz 1499, San Martín 1650, Buenos Aires, Argentina.

E-mail address: mdperez@tandar.cnea.gov.ar (M.D. Perez).

amorphous TiO_x [28] and for thick nanocrystalline porous titania (220 nm) typically employed in dye-sensitized solar cells [29]. This effect is a result of the population of titania defects. In parallel, copious amounts of works have dedicated extensively to the study of photoelectronic processes of rutile, anatase and amorphous titania [12,30–33]. The increase of the photocurrent upon UV light exposition for titania materials has been known for a long time, first shown for rutile in 1969 by Ghosh et al. [34]. In general, it has been fully agreed on the existence of a number of inherent defect states that correspond to shallow and deep trap levels, O vacancies and interstitial Ti³⁺, respectively, that play a major role on the electronic conductivity [35–39].

In this report, we present the effects of monochromatic irradiation on titania/polymer heterojunction devices, both under UV and visible light, and its impact on the device spectral response. We describe opposite enhancement and degradation of the photocurrent for UV and visible light irradiation respectively. It is the first time that a distinctive visible light response has been described for this type of devices and it insinuates the possibility of use of hybrid photovoltaics as light sensing devices with specific photoresponse to the illumination wavelength.

2. Material and methods

Hybrid photovoltaic devices were fabricated with the following architecture: ITO/TiO₂ dense/TiO₂ porous: P3HT/P3HT/Ag. The titania layers (a bottom 50 nm dense layer and a top 140 nm mesoporous layer) were prepared onto an ITO-covered glass substrate using the sol-gel method from a water-ethanol solution containing a TiCl₄ precursor, as previously reported (sample D3M5 in Ref. [22]). Further heat treatment up to 500 °C was conducted in order to ensure high porous volume and crystalline anatase walls. The P3HT was incorporated inside the titania pores by spin coating (3000 rpm, 60 s) from the toluene solution (10 mg/mL), previous soaking for 60 s to allow penetration of the solution inside the pores. We completed 3 P3HT depositions, each one followed by thermal annealing at 200 °C for 5 min in ambient atmosphere and washing of the surface with toluene between depositions to remove the top non-infiltrated polymer and improve filling of the pore volume. A 150 nm Ag electrode was evaporated in a vacuum chamber ($P_{\text{base}} = 1.10^{-5}$ Torr) through a shadow mask (device area = 7.85×10^{-3} cm²) to complete the device fabrication.

FE-SEM images were obtained with a ZEISS LEO 982 GEMINI field emission electron microscope in the secondary-electron mode, using an in-lens detector to improve resolution. Samples supported for side-view images were cut with a diamond tip in small squares and taped with an adhesive carbon tape to an L-shape aluminum support.

External quantum efficiency (EQE) and current vs. voltage (IV) measurements were performed using a calibrated InGaP reference solar cell provided by the IES (Instituto de Energía Solar – Universidad Politécnica de Madrid). InGaP was the preferred reference cell due to the similar photoresponse in the visible region of the spectrum. EQE measurements were performed with a setup composed by a Scientech 9055 monochromator, a Stanford Research SR380 lock-in amplifier and a Thorlabs chopper. IV measurements were carried out with a Keithley 2602 source meter and a 75 W Xenon lamp (Scientech) with an AM1.5 G filter as a solar simulator. The J_{sc} time dependence was measured using the monochromator light output at the desired wavelength.

3. Results and discussion

Devices were fabricated by incorporation of the polymer inside the titania pores by spin coating a solution of P3HT dissolved in

toluene. The impregnation of the polymer within the titania matrix can be observed from the SEM images (Fig. 1A–E). For the clean titania (A and B), the top-view image reveals the open pores in a “grid-like” order structure with pore diameters of ~10 nm. The side-view image reveals how the open pores create accessible vertical channels of 10 nm diameters accordingly, with a dense (non-porous) titania layer before the ITO. The dense titania bottom layer acts as the electron transporting layer (ETL) and prevents charge recombination at the ITO interface. Images C, D and E correspond to the TiO₂:P3HT composite and reveal that the polymer is penetrating within the titania pores. From images C and D we observe that the vertical channels can no longer be distinguished and a polymer-like soft texture can be observed. The top-view image (E) reveals that a thin polymer layer remains on top of the titania that behaves as the HTL (hole transporting layer). The remaining thin 20 nm top layer is necessary as a hole conducting layer to prevent direct contact of the top metal electrode, Ag, with the porous titania. The device architecture is as follows:

ITO/TiO₂(50 nm)/TiO₂:P3HT(140 nm)/P3HT(20 nm)/Ag (150 nm) (Fig. 1F).

The typical device efficiency parameters were obtained from the measured IV curve under 1sun illumination shown in Fig. 2, J_{sc} = 0.47 mA/cm², Voc = 0.56 V, FF = 0.48. The resulting efficiency (η = 0.12%) is similar to previous reports for devices employing titania: P3HT heterojunctions, even though the titania layer were reportedly obtained through different synthetic methods, with the most used material being the nanocrystalline TiO₂ deposited by doctor blade technique from its anatase paste [2,4,15,40–45]. The low efficiency is a consequence of the low J_{sc}; since the devices are quite thin, with only 150 nm of TiO₂:P3HT bulk film, with low illumination harvest that results in reduced absorption efficiency. Also, sol-gel synthesized titania yields pores with an amount of rather poorly interconnected pores that may prevent efficient charge extraction.

The device response to different wavelengths within the solar spectrum is characterized by its EQE presented in Fig. 2. In the visible range, the signal is originated by the photoactivity of the P3HT polymer and replicates the absorption spectral shape of a P3HT neat film. From the deconvolution analysis (presented as Supplementary material in Appendix A), the peaks of the titania and P3HT films absorption spectra can be uniquely identified and matched to the EQE maxima. The titania is responsible for the device photocurrent response in the UV region as expected from its large band gap. The lower energy bands of the titania absorption spectrum do not present photoactivity, as it is not reflected in the EQE, because they correspond to thin film interference effects. The ~440 nm titania absorption band has been assigned to mid gap states generated by oxygen vacancies [39].

The EQE signal is very sensitive to the experimental wavelength chosen to start the measurement scan. We observe that the photocurrent increases markedly when the measurement is started at wavelengths below 370 nm. Qualitatively, the effect is quick because no sustained irradiation is needed to observe an EQE enhancement, and it is long termed such that monochromatic photocurrent increase is observed throughout the entire scan. In Fig. 3 (left) we present the EQEs, by measuring the scan starting at 400 nm, typically presented in most papers, and the scan starting at 360 nm. It can be immediately observed that the EQE is drastically augmented when the initial scan wavelength is reduced and it keeps going up as further scans starting at 360 nm are performed (not shown). It must be noted that the initial EQE curves were measured on “fresh” devices, i.e. recently prepared cells with no further light exposure but the room natural illumination. UV enhancement has been reported previously, [23–27] however, those findings were observed for the IV curve under white light illumination and little is known of its effect on the spectral

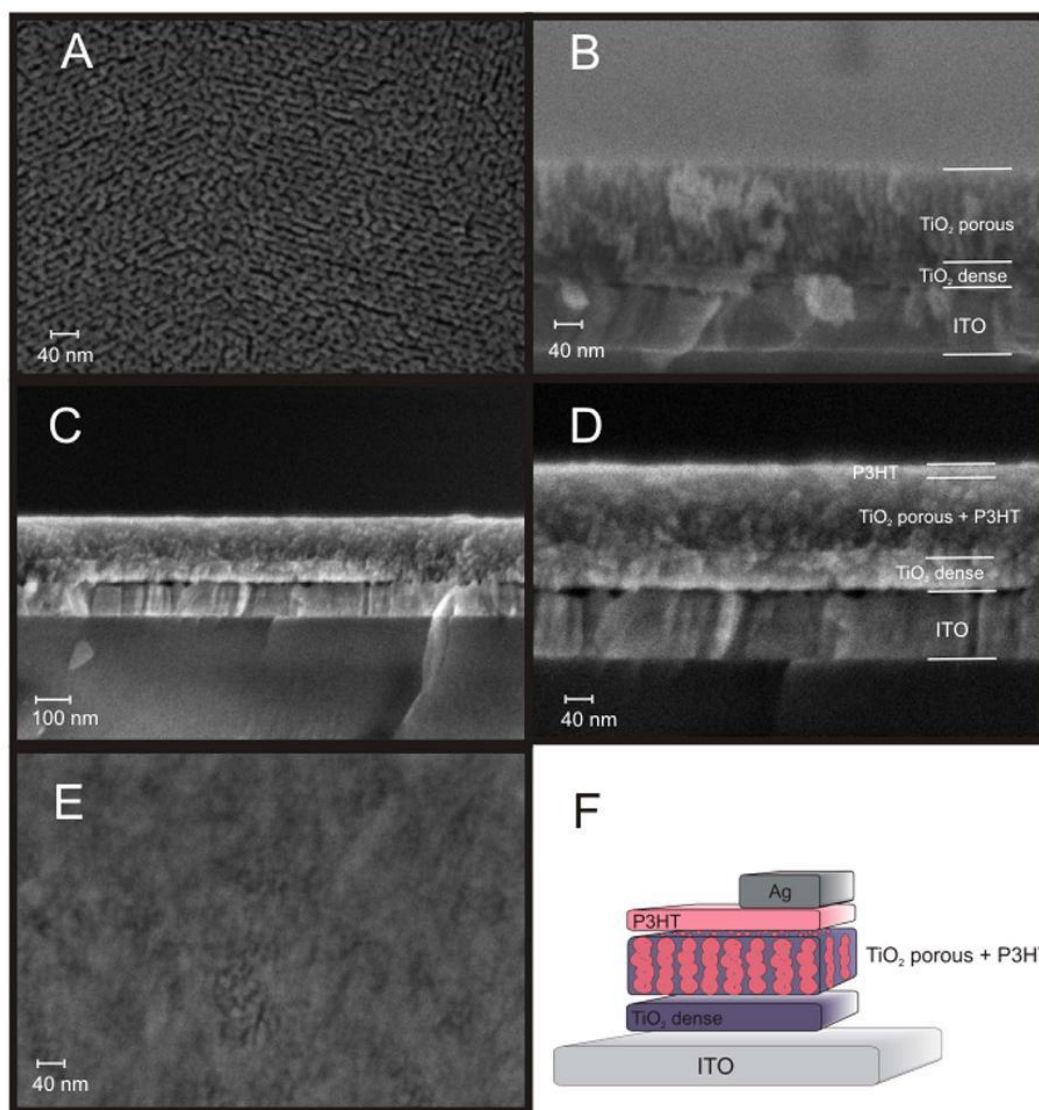


Fig. 1. (A) Top-view FE-SEM image of clean porous TiO₂. (B) Side view FE-SEM image of the titania nanostructure on ITO. (C) and (D) Side view FE-SEM images of the TiO₂:P3HT composite. (E) Top-view FE-SEM image of the TiO₂:P3HT composite. (F) Schematics of the device architecture.

response. Previous reports have assigned the UV enhancement effects observed in similar hybrid devices, to the presence of structural and electronic defects in the titania [46–49]. The sol-gel synthesized titania is a highly defective material due to the intense heat treatments necessary to remove the surfactant and to open the porosity. The 3D ordered surfactant is burned in an oxygen atmosphere into gaseous CO₂ so as to form the titania pores. When the CO₂ is expelled, it leaves oxygen vacancies in the titania walls. The absence of an oxygen atom in the titania structure produces a site with two positive charges that are localized on the Ti atoms, resulting in two possible defects, one doubly ionized oxygen vacancy (V_O^{2+}) or two singly ionized oxygen vacancies (V_O^+). These are shallow defects that lay very close to the conduction band (CB). The V_O^{2+} center is thermodynamically most stable and is reportedly the major defect in the bulk and surface titania. These two states are separated by ~ 0.2 eV, such that when a photoelectron is generated with sufficient energy to populate the V_O^{2+} center, it is easily reduced to V_O^+ [48]. The V_O^+ center is a shallow donor that

raises the Fermi level near the CB, hence, upon photoelectron trapping, the titania becomes a n-type doped semiconductor with higher electron mobilities. The result is a material with improved electronic properties that provides enhancement of the entire EQE. We studied the enhancement effect in time for a given illumination wavelength in the UV region, and observed a steep photocurrent increase as the traps become filled, followed by saturation at almost half a minute (Fig. 3, right). An astounding 400% increase in photocurrent is observed for illumination at 360 nm.

Strikingly, the opposite is observed under visible light illumination; a distinct deterioration of the EQE signal occurs when only the visible component of the spectrum reaches the device. To observe this effect, the devices were exposed to 560 nm light (the P3HT maximum absorption peak) for 10 min and yielded a reduction of the EQE signal by almost 60% (see Fig. 4). However, this effect is slower than the UV response, it is only after longer irradiation periods with visible light that the degradation becomes visible, as opposed to the UV effect. Electronic traps may also be

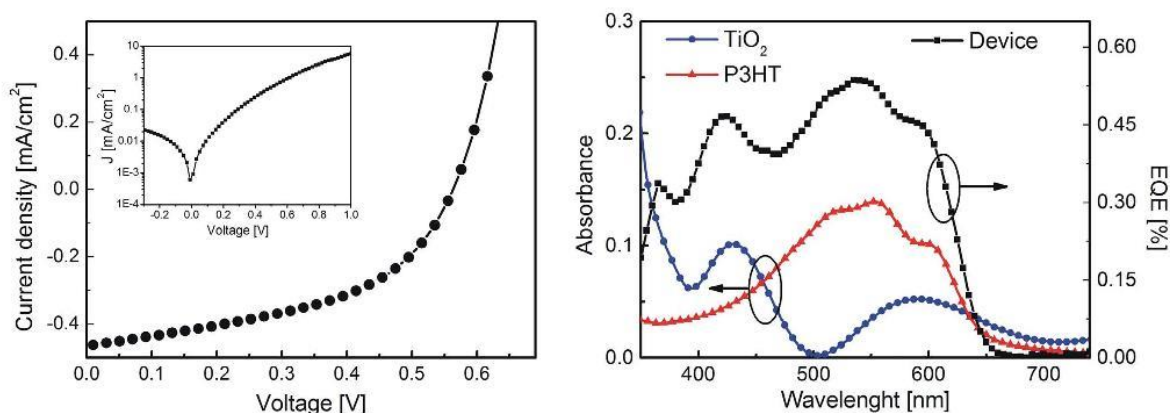


Fig. 2. Left: IV curve for dark (inset) and 1 sun illumination of the devices with structure ITO/TiO₂ (50 nm)/TiO₂:P3HT(140 nm)/P3HT(20 nm)/Ag(150 nm). Right: EQE of the device in black squares, P3HT absorption spectra in red triangles and titania absorption spectra in blue dots. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

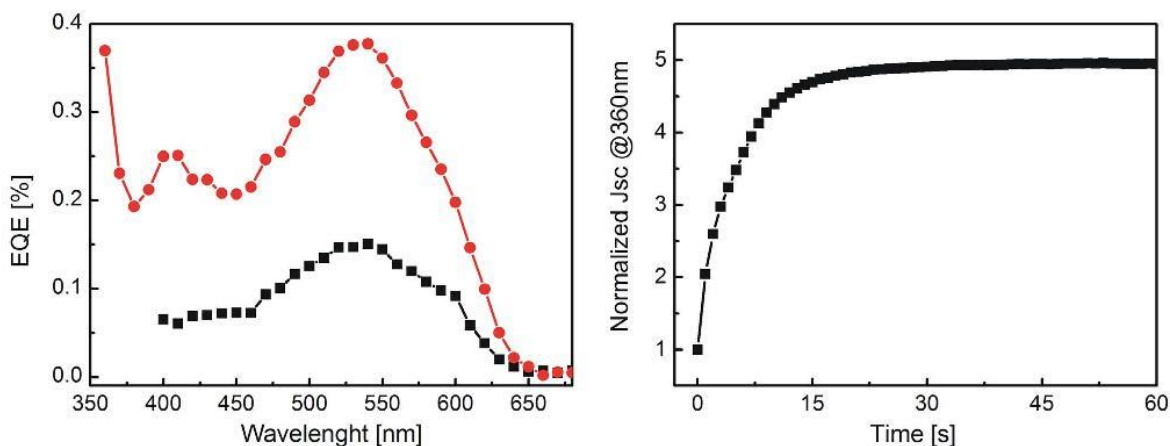


Fig. 3. Left: EQE scans initiated at different wavelengths. Right: J_{sc} vs. time under 360 nm monochromatic light device illumination.

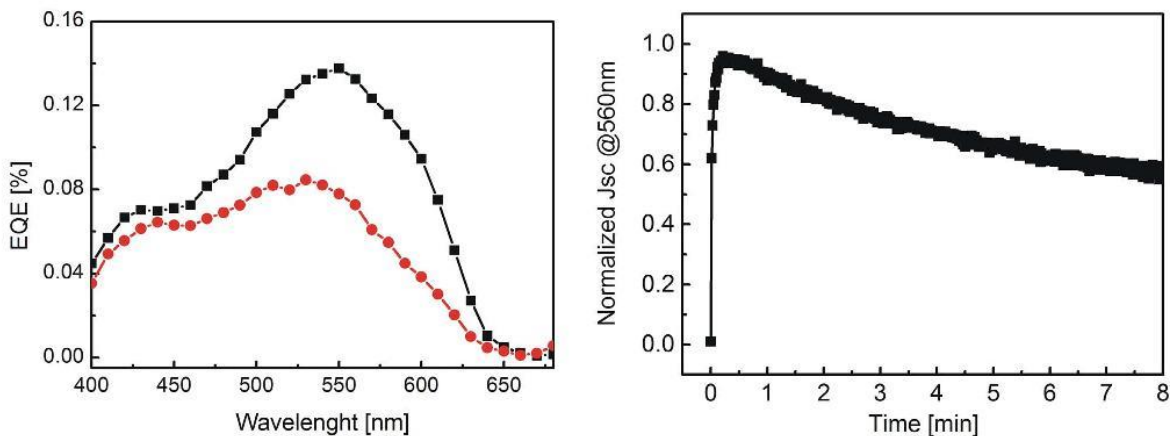


Fig. 4. Left: Original EQE (black) and after 10 min under constant 560 nm monochromatic irradiation (red). Right: J_{sc} vs. time under 560 nm monochromatic light device illumination. J_{sc} has been normalized by the J_{sc} (560 nm) of the original photoresponse prior to irradiation. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

responsible for this effect although they must be mediated by the P3HT excitons since the J_{sc} decrease is only observed for wavelengths corresponding to the polymer photoactive range. The vis-photogenerated excitons at the P3HT that reach the I/O interface

will possibly recombine with the titania high mobility Vo⁺ centers hence reducing the J_{sc}. This recombination may be slower because it competes with charge generation at the interface and it would need to involve not so efficient TiO₂:P3HT orbital overlap. This

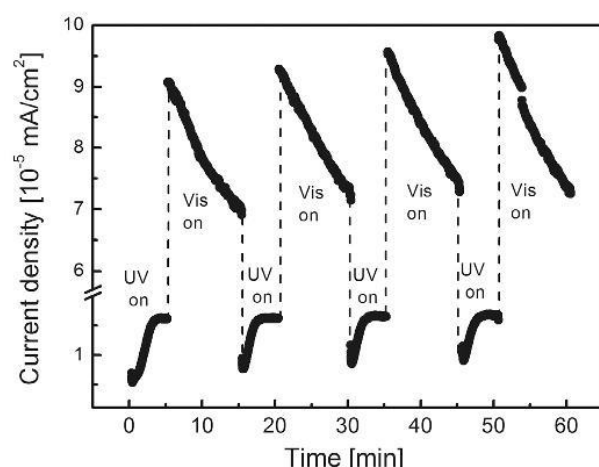


Fig. 5. Device current density under monochromatic illumination alternating wavelengths of 360 and 560 nm.

hypothesis should be validated experimentally in the future by a fundamental study of the material traps and charge recombination by transient spectroscopy.

The photocurrent time dependence also presents an initial slow decay due to trap depletion before it approaches a plateau as the traps become empty. We can also observe an initial short signal rise with similar characteristic time as the one at 360 nm. This could indicate that, upon light absorption of P3HT in the vicinity of the interface, there is a probability that electrons are injected into the titania surface traps, also creating an n-type doping effect. However, once recombination of titania electron traps with P3HT holes becomes important, the other effect can be disregarded and the photocurrent is reduced significantly.

Both UV enhancement and visible degradation are reversible processes and oppose each other as demonstrated in Fig. 5, where the photocurrent under successive exposition to 360 and 560 nm illuminations are presented. For 560 nm, the resulting photocurrent is about 8 times larger than the photocurrent at 360 nm due to the higher photon content of the Xe lamp spectrum and the higher responsivity of the device in the visible region. The current increases when irradiated with UV light and it decreases when illuminated with visible light. A cumulative enhancement effect is visible because consecutive cycles start at higher photocurrents. This may be originated by the fact that degradation is not sustained long enough to ensure depletion the populated traps and the material cannot return to the original trap densities.

Relaxation of the signal in the dark is also observed when illumination is turned off such that the EQE slowly goes back to the original values. This was observed for both the enhanced (UV) and the degraded (visible) curves, indicating a thermal relaxation of the populated electron traps or a repopulation of the depleted traps. The relaxation of the enhanced UV signal was reported previously and even though the relaxation times are difficult to measure because the measurement itself modifies the signal, i.e. when we illuminate the device to read the photocurrent it immediately becomes affected by it, we could observe that it takes more than 30 min for the UV enhanced signal to decay to its original value (see [Supplementary material in Appendix A](#)).

Upon white light illumination, necessary for IV curve testing and determination of the electrical parameters, both effects (UV enhancement and visible degradation) are present at the same time and cancel each other out. The resulting J_{sc} will depend on the time it takes to complete the IV scan and also on the amount of photons with energies within the UV and the visible region of the

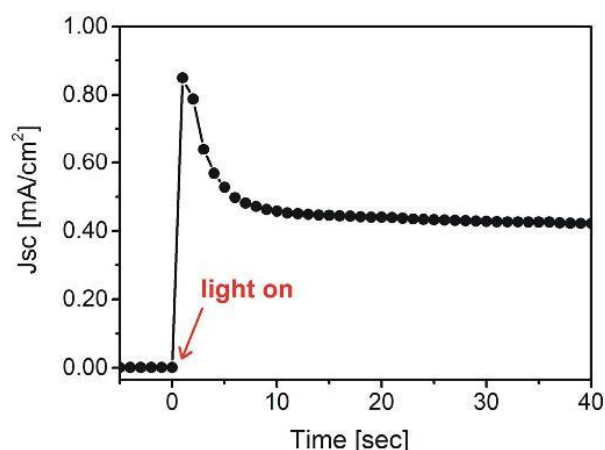


Fig. 6. J_{sc} vs time under AM1.5 filtered Xe lamp illumination conditions.

illumination source. When we examine the device J_{sc} under white light with time, we observe an initial fast photocurrent increase due to the quick UV enhancement, followed by a reduction of the photocurrent due to the visible effect that is slower and compensates the initial increase as trap recombination takes place (see Fig. 6). A J_{sc} stabilization is observed at times higher than 10 s, reaching a plateau where the resulting J_{sc} value is a result of the correlation of the number of photons of different energies and the device responsivity (absorption) to each one of them. Usually, Xe lamps with AM1.5 filters are used for efficiency measurements but sometimes other lamps can be used and the resulting effect should be acknowledged to avoid possible biased efficiencies due to high or low UV content of the lamp as compared to the solar AM1.5 spectrum. Also, it is important that each point measurement in the IV scan is taken at the time where the photocurrent has reached the plateau to avoid overestimation of the efficiency.

4. Conclusions

We have demonstrated that sol-gel synthesized mesoporous titania films used for the fabrication of hybrid solar cells present a number of electronic defects responsible for a relevant dependence of the photocurrent on the incident light wavelength and should be accounted for during signal acquisition so as not to concur in distorted results. Upon UV monochromatic illumination, the device has a strong photocurrent enhancement over the whole wavelength range due to the filling of shallow traps that become donor sites with an n-doping effect; therefore the titania electron mobilities are improved. Contrarily, when the device is illuminated with monochromatic light in the visible range, we observe a visible degradation of the photocurrent because of a polymer mediated recombination of the trapped titania electrons. We also determined that the typical rise/decay times are quite long such that persistent effects are observed during the entire EQE wavelength scan. This investigation has presented a new point of view for the UV-enhanced efficiency for titania-based solar cells and introduced a visible degradation effect that has been overlooked in previous reports. The reported opposite response of these devices to different regions of the solar spectrum can be used as an advantage in light sensing applications, we can envision their use as tools that present different responses in UV and visible light.

Acknowledgments

This work was funded by CNEA, and grants PIP2012–2014 No. 01052 (CONICET) and PICT2011 No. 1401 (ANPCyT). The authors are indebted to M.C. Marchi (CMA-UBA) for the SEM measurements and Galo J.A.A. Soler-Illia's Nanochemistry group for the titania films preparation facility. J. Plá and M. Dolores Perez are permanent researchers at Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). A.K. Frischknecht and E. Yacuzzi are supported by CONICET doctoral fellowships.

Appendix A. Supplementary information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2016.08.009>.

References

- [1] S. Günes, N.S. Sariciftci, Hybrid solar cells, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 581–588.
- [2] K. Naomii, H. Satoshi, S. Yuta, O. Hideo, I. Shinzaburo, B. Hiroaki, Improvement of charge injection efficiency in organic-inorganic hybrid solar cells by chemical modification of metal oxides with organic molecules, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 183513.
- [3] Z. Rui, J. Chang-Yun, L. Bin, S. Ramakrishna, Highly efficient nanoporous TiO₂-polythiophene hybrid solar cells based on interfacial modification using a metal-free organic dye, *Adv. Mater.* 21 (2009) 994–1000.
- [4] M. Wright, A. Uddin, Organic-inorganic hybrid solar cells: a comparative review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 107 (2012) 87–111.
- [5] T. Xu, Q. Qiao, Conjugated polymer-inorganic semiconductor hybrid solar cells, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2700–2720.
- [6] P. Heremans, D. Cheyns, B.P. Rand, Strategies for increasing the efficiency of heterojunction organic solar cells: material selection and device architecture, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1740–1747.
- [7] J. Roncali, Molecular bulk heterojunctions: an emerging approach to organic solar cells, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1719–1730.
- [8] I. Haeldermans, K. Vandewal, W.D. Oosterbaan, A. Gadisa, J. DaHaen, M.K. Van Bael, J.V. Manca, J. Mullens, Ground-state charge-transfer complex formation in hybrid poly(3-hexyl thiophene): titanium dioxide solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 223302.
- [9] A. Panda, C.K. Renshaw, A. Oskooi, K. Lee, S.R. Forrest, Excited state and charge dynamics of hybrid organic/inorganic heterojunctions. II. Experiment, *Phys. Rev. B* 90 (2014) 045303.
- [10] C.K. Renshaw, S.R. Forrest, Excited state and charge dynamics of hybrid organic/inorganic heterojunctions. I. Theory, *Phys. Rev. B* 90 (2014) 045302.
- [11] Y. Bai, I. Mora-Seró, F. De Angelis, J. Bisquert, P. Wang, Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications, *Chem. Rev.* 114 (2014) 10095–10130.
- [12] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515–582.
- [13] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D. W. Bahnemann, Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9919–9986.
- [14] S. Agarwala, M. Kevin, A.S.W. Wong, C.K.N. Peh, V. Thavasi, G.W. Ho, Mesophase ordering of TiO₂ film with high surface area and strong light harvesting for dye-sensitized solar cell, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2 (2010) 1844–1850.
- [15] K.M. Coakley, M.D. McGehee, Photovoltaic cells made from conjugated polymers infiltrated into mesoporous titania, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 3380–3382.
- [16] M. Rawolle, K. Sarkar, M.A. Niedermeier, M. Schindler, P. Lellig, J.S. Gutmann, J.-F. Moulin, M. Haese-Seiller, A.S. Wochnik, C. Scheu, P. Müller-Buschbaum, Infiltration of polymer hole-conductor into mesoporous titania structures for solid-state dye-sensitized solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 719–729.
- [17] H. Wang, C.C. Oey, A.B. Djurisić, M.H. Xie, Y.H. Leung, K.K.Y. Man, W.K. Chan, A. Pandey, J.-M. Nunzi, P.C. Chui, Titania bicontinuous network structures for solar cell applications, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 023507.
- [18] P.C. Angelomé, L. Andrin, M.E. Calvo, F.G. Requejo, S.A. Bilmes, G.J.A.A. Soler-Illia, Mesoporous anatase TiO₂ films: use of Ti K XANES for the quantification of the nanocrystalline character and substrate effects in the photocatalysis behavior, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 10886–10893.
- [19] X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959.
- [20] A.G. Macedo, L.L. Mattos, E.R. Spada, R.B. Serpa, C.S. Campos, I.R. Grova, L. Ackcelrud, Fo.T. Reis, M.L. Sartorelli, L.S. Roman, Preparation of porous titanium oxide films onto indium tin oxide for application in organic photovoltaic devices, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5375–5379.
- [21] G.J.A.A. Soler-Illia, O. Azzaroni, Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 1107–1150.
- [22] L.L. Violi, M.D. Perez, M.C. Fuentes, G.J.A.A. Soler-Illia, Highly ordered, accessible and nanocrystalline mesoporous TiO₂ thin films on transparent conductive substrates, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 4320–4330.
- [23] L. Cabau, L. Pelleja, J.N. Clifford, C.V. Kumar, E. Palomares, Light soaking effects on charge recombination and device performance in dye sensitized solar cells based on indoline-cyclopentadithiophene chromophores, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 8994–9000.
- [24] A. Guerrero, S. Chambon, L. Hirsch, G. Garcia-Belmonte, Light-modulated TiO_x interlayer dipole and contact activation in organic solar cell cathodes, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 6234–6240.
- [25] T. Kuwabara, T. Nakayama, K. Uozumi, T. Yamaguchi, K. Takahashi, Highly durable inverted-type organic solar cell using amorphous titanium oxide as electron collection electrode inserted between ITO and organic layer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 (2008) 1476–1482.
- [26] M.R. Lilliedal, A.J. Medford, M.V. Madsen, K. Norrman, F.C. Krebs, The effect of post-processing treatments on inflection points in current-voltage curves of roll-to-roll processed polymer photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 2018–2031.
- [27] H. Schmidt, K. Zilberberg, S. Schmale, H. Flugge, T. Riedl, W. Kowalsky, Transient characteristics of inverted polymer solar cells using titanium oxide interlayers, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 243305.
- [28] J. Kim, G. Kim, Y. Choi, J. Lee, S. Heum Park, K. Lee, Light-soaking issue in polymer solar cells: Photoinduced energy level alignment at the sol-gel processed metal oxide and indium tin oxide interface, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 114511.
- [29] P. Ravirajan, P. Atienzar, J. Nelson, Post-processing treatments in hybrid polymer/titanium dioxide multilayer solar cells, *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 7 (2012) 498–502.
- [30] M.C. Fravventura, L.D.A. Siebbeles, T.J. Savenije, Mechanisms of photogeneration and relaxation of excitons and mobile carriers in anatase TiO₂, *J. Phys. Chem. B* 118 (2014) 7337–7343.
- [31] M.H. Rittmann-Frank, C.J. Milne, J. Rittmann, M. Reinhard, T.J. Penfold, M. Chergui, Mapping of the photoinduced electron traps in TiO₂ by picosecond x-ray absorption spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 5858–5862.
- [32] S.H. Szczepankiewicz, A.J. Colussi, M.R. Hoffmann, Infrared spectra of photoinduced species on hydroxylated titania surfaces, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 9842–9850.
- [33] S.H. Szczepankiewicz, J.A. Moss, M.R. Hoffmann, Slow surface charge trapping kinetics on irradiated TiO₂, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 2922–2927.
- [34] A.K. Ghosh, F.G. Wakim, R.R. Addiss, Photoelectronic processes in rutile, *Phys. Rev.* 184 (1969) 979–988.
- [35] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, Electronic structure of defect states in hydroxylated and reduced rutile TiO₂ (110) surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 166803.
- [36] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, Reduced and n-type doped TiO₂: nature of Ti3+ species, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 20543–20552.
- [37] E. Finazzi, C. Di Valentin, G. Pacchioni, Nature of Ti interstitials in reduced bulk anatase and rutile TiO₂, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 3382–3385.
- [38] C.C. Mercado, F.J. Knorr, J.L. McHale, S.M. Usmani, A.S. Ichimura, L.V. Saraf, Location of hole and electron traps on nanocrystalline anatase TiO₂, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 10796–10804.
- [39] Y. Tamaki, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, A. Furube, Femtosecond visible-to-IR spectroscopy of TiO₂ nanocrystalline films: elucidation of the electron mobility before deep trapping, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 11741–11746.
- [40] A. Abruci, I.K. Ding, M. Al-Hashimi, T. Segal-Peretz, M.D. McGehee, M. Heeney, G.L. Frey, H.J. Snaith, Facile infiltration of semiconducting polymer into mesoporous electrodes for hybrid solar cells, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3051–3058.
- [41] C.H. Wu, H. Li, H.H. Fong, V.A. Pozdin, L.A. Estroff, G.G. Malliaras, Room-temperature preparation of crystalline TiO₂ thin films and their applications in polymer/TiO₂ hybrid optoelectronic devices, *Org. Electron.* 12 (2011) 1073–1079.
- [42] N.J. Gerein, M.D. Fleischauer, M.J. Brett, Effect of TiO₂ film porosity and thermal processing on TiO₂ P3HT hybrid materials and photovoltaic device performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 2343–2350.
- [43] H.J. Her, J.M. Kim, C.J. Kang, Y.S. Kim, Hybrid photovoltaic cell with well-ordered nanoporous titania-P3HT by nanoimprinting lithography, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 1301–1304.
- [44] W.P. Liao, S.C. Hsu, W.H. Lin, J.J. Wu, Hierarchical TiO₂ nanostructured array/P3HT hybrid solar cells with interfacial modification, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 15938–15945.
- [45] M. Planells, A. Abate, H.J. Snaith, N. Robertson, Oligothiophene interlayer effect on photocurrent generation for hybrid TiO₂/P3HT solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 17226–17235.
- [46] B.J. Morgan, G.W. Watson, Intrinsic n-type defect formation in TiO₂: a comparison of rutile and anatase from GGA+U calculations, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2321–2328.
- [47] J. Nowotny, Titanium dioxide-based semiconductors for solar-driven environmentally friendly applications: impact of point defects on performance, *Energy Environ. Sci.* 1 (2008) 565–572.
- [48] T. Yamamoto, T. Ohno, A hybrid density functional study on the electron and hole trap states in anatase titanium dioxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 589–598.
- [49] H.X. Zhu, P.X. Zhou, X. Li, J.M. Liu, Electronic structures and optical properties of rutile TiO₂ with different point defects from DFT+U calculations, *Phys. Lett.* 378 (2014) 2719–2724.



Impact of the titania nanostructure on charge transport and its application in hybrid solar cells

Alejandro Koffman-Frischknecht¹ · Fernando Gonzalez¹ · Juan Plá¹ · Ianina Violi¹ · Galo J. A. A. Soler-Illia² · M. Dolores Perez^{1,3}

Received: 17 November 2017 / Accepted: 9 January 2018
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

Porous titania films are widely studied in a number of optoelectronic applications due to its favorable optical and electronic characteristics. Mesoporous titania thin films (MTTFs) with tunable pore size, pore order, accessibility and crystallinity are of interest in electronic devices due to the potential for optimization of the desired characteristics for charge separation and carrier transport. In this work, several MTTFs were prepared by sol-gel chemistry with different structural properties tuned by post-synthesis thermal treatment. The effect of the structural properties (pore diameter, order and accessibility) on the electrical properties of the material was studied by films fabrication onto a transparent conducting electrode, ITO, such that it enables optoelectronic applications. The performance as photoanode was explored by the fabrication of hybrid polymer (P3HT): titania solar cells. Not only does structural properties affect polymer impregnation inside the titania pores as expected and hence impacts charge separation at the interface, but also the thermal treatment affects crystallinity and the films electronic properties. A more complete picture about the electronic properties of the different MTTFs prepared in this work was studied by mobility measurement by space charge limited current and impedance spectroscopy.

Keywords Mesoporous titania · Hybrid solar cells · Transport properties

Introduction

Porous titania thin films are widely studied in a number of applications, like photocatalysis (Al-Hamdi et al. 2017; Cao et al. 2014; Hoffmann et al. 1995; Schneider et al. 2014), sensors (Fujishima et al. 2008; Şennik et al. 2010; Zakrzewska 2004) and particularly in optoelectronic devices (Shakeel Ahmad et al. 2017; Wu et al. 2011). It is extensively used for solar cells (Abrusci et al. 2011; Bai et al. 2014; Coakley and McGehee 2003; Jafarzadeh et al. 2016; Rawolle et al. 2013; Wright and Uddin 2012) and is now thriving again due to its application in perovskite solar cells (Günes and Sariciftci 2008; Hwang et al. 2017; Zhang et al. 2016; Zuo et al. 2016). In those devices, the titania is mostly fabricated from a nanocrystalline titania paste that yields films with high porosity and thicknesses that can vary from a few hundred nanometers to microns. However, the accessible porosity, pore diameter and pore order are hard to control due to the nature of the fabrication method. Many efforts have been dedicated to the study of mesoporous titania thin films (MTTFs) to achieve tunable pore size, pore order, accessibility, and connectivity, as well

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s13204-018-0639-6>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ M. Dolores Perez
mdperez@tandar.cnea.gov.ar
Alejandro Koffman-Frischknecht
alejandro.koffman@proben.gob.ar

¹ Departamento Energía Solar, GYA-INN (Instituto de Nanociencias y Nanotecnologías), Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. General Paz 1499, 1650 San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina

² Instituto de Nanosistemas, UNSAM, 25 de Mayo y Francia, 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina

³ Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), 25 de Mayo y Francia, 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina

Published online: 24 February 2018

as the crystallinity of the inorganic wall. These characteristics are highly relevant to understand the optimum use of MTTFs in advanced technologies (Carreon et al. 2007; Hartmann et al. 2010). For instance, photocatalysis is favored by the mesostructure order and pores accessibility and size, due to an improved molecular diffusion into the active surface centers. Nanocrystalline anatase titania is also desired since it offers the proper energetics (conduction band position and energy gap, E_g) for charge separation. The control of such properties is achieved through film post-synthesis thermal treatment where initial crystallite nucleation gives way to wall densification and crystallite growth as the temperature rises and therefore, define the mesostructure (Violi et al. 2012; Zhang et al. 2009). It has been well established that the nature of the substrate fully influences the rates of crystal growth and pore organization such that the development of ordered, highly porous and nanocrystalline MTTF on transparent conducting electrodes like ITO (indium tin oxide)-covered glass has been a challenge (Angelomé et al. 2007; Violi et al. 2012). A transparent substrate is needed for photovoltaic applications, since illumination needs to be carried out from the bottom of the MTTF that it also acts as an electrode for charge collection. In a previous work, we have comprehensively studied the effect of post-synthesis thermal treatment on the structural properties of titania layers in order to understand the annealing effect on parameters, such as mesostructure order; pore volume, size, accessibility and connectivity; and wall crystallinity (Violi et al. 2012). We observed the impact of these parameters on the photocatalytic performance of the titania, where surface effects dominate the photodegradation mechanism. However, it is still important to evaluate the titania structural characteristics on devices where charge is extracted from the materials, i.e., where photogenerated charges move through the bulk towards the electrodes for collection. This mechanism is an essential part of the functioning of solar cells and needs to be evaluated in order to identify whether those properties that were desired for photocatalysis are also favorable for photovoltaic (PV) applications.

In a typical optoelectronic application such as hybrid solar cell that employs porous titania and a semiconducting polymer, typically P3HT, there are several steps involved in the photovoltaic conversion mechanism where the nature of the photoanode is crucial. These include charge separation at the interface and charge collection at the electrode among other relevant optoelectronic processes. The presence of a highly porous inorganic material creates a tailored and stable interface that enhances charge separation. The porosity and pore dimensions will determine the titania surface area, and ordered and larger pores will provide a less truncated path for the holes and electrons to move through the material to reach the electrode. However, structural properties will not necessarily account for the behavior of the final device

because the electronic characteristics of the materials play an important role in the performance of solar cells. Carrier mobility affects charge build-up and the recombination rates at the interface and in the bulk. Also, the materials electronic energetics will have a direct impact on the efficiency of charge separation at the interface. Whereas much effort is dedicated to the study of the materials structural properties, little is known about the mesoporous titania electronic properties and its dependence on the thermal post-synthesis.

In this report, we follow up a previous work where several MTTFs were fully characterized by diverse structural techniques (Violi et al. 2012). The titania films were fabricated onto ITO in contemplation of their use in optoelectronic applications. Here, we study the performance of the solar cells employing the different fabricated structures in an effort to relate the photoconversion efficiency of devices with the mesoporous structure of the MTTF. We first examine the polymer impregnation and its influence on the device performance. And then, in order to get a complete picture of the use of MTTFs in electronic devices, we study the electronic properties of the materials by mobility calculation with the space charge limited current method, and impedance spectroscopy.

Experimental

Titania films were deposited onto ITO-covered glass substrates by dip coating from ethanolic solutions containing a titania precursor, TiCl_4 (Sigma Aldrich). A full description of the preparation process is presented in a previous work by Violi et al. 2012. Briefly, a solution with molar ratio of 1Ti:40EtOH:10H₂O is used for the dense layer and for the porous layer, a triblock copolymer Pluronic F127® (Sigma) is added as a pore directing agent to yield a final ratio of 1Ti:40EtOH:10H₂O:5 × 10⁻³F127. ITO glass substrates were purchased from Delta Technologies Ltd. ($R_{sh} = 5\text{--}15\Omega$). Six types of samples were prepared combining dense and mesoporous titania layers. Non-porous titania (named D for “dense”) was prepared by dip coating at a constant withdrawal rate of 1 mm s⁻¹ under controlled relative humidity (RH) of 20%. After deposition, the films were stabilized for 30 min at 60 °C and finally calcined at 350 °C (1 °C min⁻¹) during 2 h (D3). Further thermal treatment on specific films involved exposure to 500 °C for 60 min (D5). The F127-templated titania mesoporous layers (labeled M for “mesoporous”) were prepared by dip coating (withdrawal rate of 2 mm s⁻¹) under controlled relative humidity of 35%. After coating, films were placed in a 50% RH chamber for 24 h, and followed by 24 h at 60 °C, 24 h at 130 °C and a final calcination at 350 °C for 2 h (thermal ramp of 1 °C min⁻¹) (M3). Some films were further treated at 550 °C for 30 min with a “flash” type treatment (M5). All

the thermal treatments were done in a furnace (INDEF, Córdoba, Argentina) under a still air atmosphere. Bilayers were prepared by deposition of the dense layer and consolidation at both temperatures (D3 and D5); and successive deposition of the mesoporous followed by the previously mentioned heat treatment in order to achieve all combinations (D3M3, D3M5, D5M3 and D5M5). Samples without dense layers were also prepared, namely M3 and M5. All samples were cut in order to remove the naked ITO region (where the sample hangs for dipping) and also to remove the bottom zone where titania accumulates due to capillarity.

Prior to the organic material deposition, samples were further cleaned in an ethanolic bath for 30 min and then dried up in an oven at 130 °C for 10 min. To promote pores degassing, samples were submerged in toluene overnight. P3HT was used as-purchased (Rieke-Metals) and dissolved in toluene (10 mg mL⁻¹). Titania films were removed from the overnight toluene bath and placed directly in the spin coater to prevent ambient water to adsorb onto the titania surface. The polymeric solution was deposited onto the film with 60 s rest period to promote infiltration of the organic solution into the pores, prior to spinning at 3000 rpm for 1 min. Next, the samples were annealed at 200 °C for 5 min to eliminate the solvent and allow a deeper penetration of the polymer.

Consequent P3HT depositions were performed in ×1, ×2, ×3, ×5 and ×7 cycles on sample D3M5 in order to optimize the solar cell performance. Each cycle involves spin coating + annealing with a toluene flush prior to the following P3HT deposition in order to remove the top polymeric layer that could block empty pores from further impregnation. The last deposition cycle is not toluene cleaned to provide for a top hole transporting layer (HTL). PV device fabrication was finished by thermal evaporation of about 150 nm of the metallic contact, alternatively Ag and Au, in a vacuum chamber at $P_{\text{background}} = 1 \times 10^{-5}$ torr through a shadow mask. Solar cell areas were 7.85×10^{-3} cm².

J-*V* measurements were carried out with a Keithley 2602 source meter unit and a solar simulator consisting of a Xenon lamp and an AM 1.5 filter. 1 sun intensity was calibrated with an InGaP solar cell provided by the IES (Instituto de Energía Solar, Universidad Politécnica de Madrid) due to the similar spectral responsivity.

ITO sheet resistance was measured with a 4-Point Probe resistivity system from Signatone Corp. The measurement was performed onto the substrates with finished titania films prior to cutting for device processing. Probes were situated onto the naked ITO region that is left unexposed during the dipping process. Top and cross-section scanning electron microscopy (SEM) images were obtained with Carl Zeiss NTS-SUPRA 40SEM.

Mobilities calculated by the Space Charge Limited Current (SCLC) were obtained using a Keithley 2602 source.

High voltages are needed in order to reach space charge regime so as to apply the Mott–Gurney theory for trap-free materials, by applying the equation ($J = (\frac{9}{8})_0 \mu (\frac{V^2}{L^2})$) where the dependence of the current density, *J*, with the applied voltage, *V*, follows a quadratic behavior. Here, μ is the mobility, ϵ_0 and ϵ are the vacuum and material permittivity, respectively, and *L* is the titania film thickness. We use $\epsilon = 60$, according to previously reported values (Stamate 2003). Devices with the structure ITO/TiO₂/Au were fabricated for space charge measurements. Au metal contact was chosen for this experiment instead of Ag because the resulting devices were more robust and afforded higher applied voltages before breaking down.

Impedance measurements were acquired with a Metrohm Autolab 302N potentiostat, applying a sinusoidal signal with amplitude of 0.1 V, and a frequency sweep from 1 Hz to 1 MHz with a logarithmic spacing. The amplitude was defined to avoid polarization of the sample and the frequency range was the largest possible.

Results and discussion

Solar cells with the structure ITO/TiO₂:P3HT/Metal, as shown in Fig. 1, were fabricated in order to establish the effect of the titania structure on the photovoltaic performance. Here, the dense titania layer behaves as an electron transporting layer (ETL) and the top P3HT layer is desired to work as a hole transporting layer (HTL). Both Au and Ag metals were evaluated as contacts because of their optimum work function for hybrid photovoltaic devices. Ag contacts resulted in better device performance than Au, probably because the latter chemically reacts with the thiophene (see Supplementary material) (Nambu et al. 2003). To ensure full infiltration of the polymer inside the titania pores and provide for a top hole conducting layer of optimum thickness, several spin coating + annealing cycles of the polymer were performed and fully characterized. The intensity of the UV–Vis absorbance spectra increases with successive spin coating depositions (see Supplementary material), indicating an incremental polymer amount upon successive

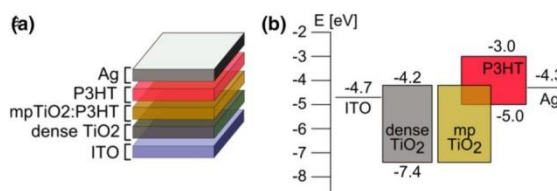


Fig. 1 **a** Schematic representation of inverted device structure Ag/P3HT(HTL)/P3HT:TiO₂/TiO₂(ETL)/ITO layers from the top down. **b** Energy diagram of each layer corresponding to the device structure

cycles, inside the titania pores or overflowing as a top layer. We must note, as detailed earlier, that after each spin coating–annealing cycle, the top layer is cleaned with a toluene flush except for the last cycle. This is done in order to ensure that the polymer fibers depositing on top of the titania do not block empty pores and allow further filling of empty pore spaces on the next spin coating cycle.

From the SEM images, top and side view (Fig. 2), we can observe the effect of successive impregnation cycles of the polymer over the titania films. The side-view images reveal that the polymer penetrates inside the pores and overflows the titania surface when pores are filled, as observed for 5 cycles (×5) where a thick layer of P3HT is visible on top of the MTTF (~ 150 nm). The top-view images also reveal this sequence by exhibiting the titania surface coverage. For ×1 cycle, we observe islands of P3HT fibers and nude titania surface as it appears that the polymer mostly penetrates inside the pores and little remains on the top layer acting as HTL. The titania pores are almost fully covered for ×3 and a compact polymer layer in the form of fiber is present for ×5 sample as the HTL becomes thicker.

The solar cells J – V performance for the different polymer cycles with Ag contact was measured and shown in Fig. 3. For ×1 polymer deposition + annealing cycle, we observe a reduced open circuit voltage, V_{OC} , and similar photocurrent to the ×2 cycles device. The lower V_{OC} is a consequence of the incomplete coverage of the HTL on the titania surface as observed in Fig. 2; the top P3HT layer inhomogeneity allows immediate contact of the Ag electrode with the titania, producing recombination sites that reduce the V_{OC} . On the other hand, the short circuit current density, J_{SC} , reaches a maximum for ×3 to drop again for ×5 and ×7 deposits. This type of behavior is typically observed for an

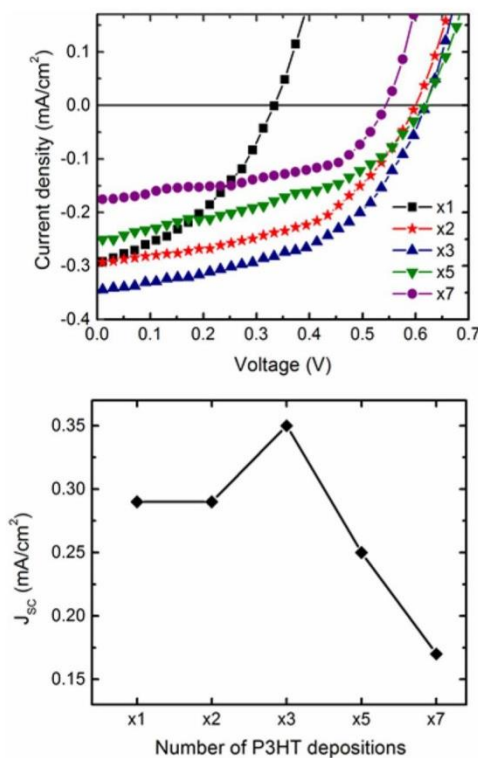


Fig. 3 J – V curves (top) and J_{SC} dependence (bottom) of devices with different P3HT depositions

increase in the hole transporting layer thickness. As P3HT is accommodated inside the titania pores, the photocurrent rises due to the increase of the absorbed light as reflected in

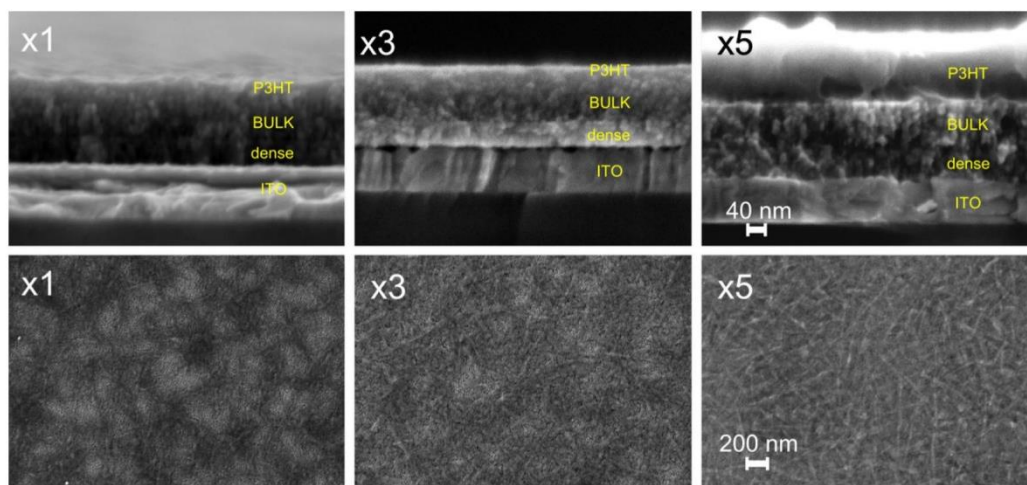


Fig. 2 Cross-section (top) and top-view (bottom) SEM image of samples with ×1, ×3 and ×5 P3HT depositions

the absorbance spectra (Supplementary material), more photons absorbed near the interface means more photogenerated charges. But if the polymer builds up as a thick top layer, the photocurrent decreases because the excitons generated far from the interface may easily recombine before reaching the titania/P3HT interface. Even though the P3HT is on the back side of the device, it will have an effect on the back light reflected at the metallic contact because the optical field is no longer optimized for the TiO_2 :P3HT active region. The device optical field profile can be modeled according to the transfer matrix optical model for multilayer stacks developed by Burkhard et al. (2010). For 540 nm (P3HT maximum absorption wavelength), we can observe a maximum optical field at the active TiO_2 :P3HT bulk region for the $\times 3$ sample, whereas for the thicker $\times 5$ P3HT layer (ca. 150 nm from the SEM image) the light intensity in the photoactive bulk is much lower. Even though the J_{SC} calculation through this model assumes an internal quantum efficiency, IQE = 100%, we calculated a 21% lower J_{SC} for the $\times 5$ compared to the $\times 3$ (see Fig. 4).

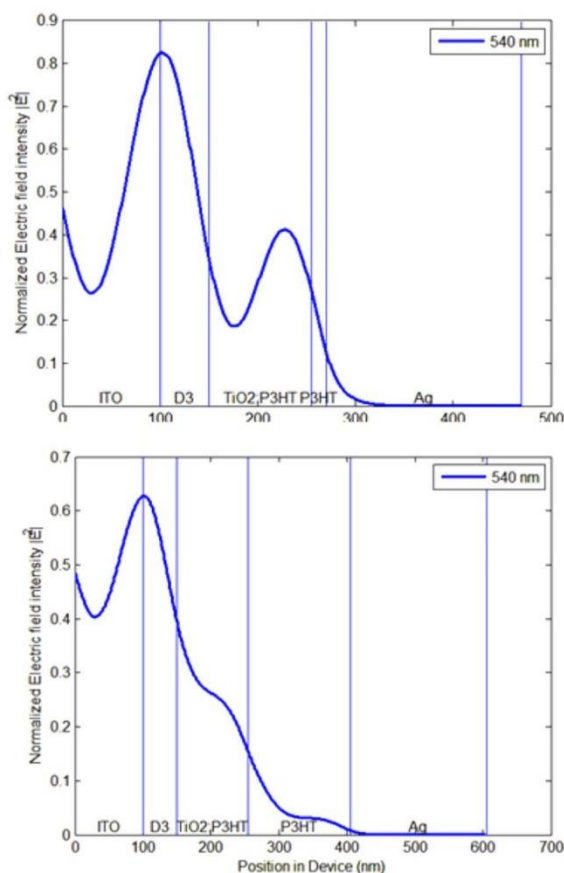


Fig. 4 Simulation of optical field profiles of 540 nm light for devices with 50 nm ($\times 3$) (top) and 150 nm ($\times 5$) (bottom) P3HT overlayers

To study the effect of the titania mesostructure on the device performance, we made devices using three cycles of P3HT deposits + annealing for optimum performance. We employed different titania samples prepared by combination of thermal conditions that were fully characterized in a previous work by Violi et al. 2012. Figure 5 shows the J - V characteristic curves under illumination for devices of the structures: ITO/My:P3HT/P3HT/Ag and ITO/Dx/My:P3HT/P3HT/Ag. The poor performance of the D5My devices first strikes attention, in particular because the D5M5 has been shown to perform best photocatalytically (Violi et al. 2012), whereas here it shows zero photocurrent generation with very poor diode behavior. D5M3 also has a very poor performance with high series resistance. See Table 1 for the device parameters. On the other hand, the D3My devices show the best performance. D3M5 presents higher photocurrent than D3M3 as expected from the significant difference in the accessible pore volume, 29.1% for D3M3 and 49.2% for D3M5 according to reference Violi et al. 2012. A higher pore accessibility favors increased amount of P3HT inside the titania pores that photogenerate higher current. The pore diameter (PD) is also tied to the accessible pore volume (PD:6.7 nm for D3M3 and PD:9.0 nm for D3M5) (Violi et al. 2012) because the pore size increases due to a sintering effect from wall surface reconstruction; for smaller pore size, titania walls are thicker and viceversa. It has also been shown that heat treatment also accounts for the titania walls crystallinity, D3M5 titania shows polycrystallinity as observed by SAED (selected area electron diffraction), whereas D3M3 titania appears amorphous (Violi et al. 2012). The thicker and amorphous walls of the D3M3 films are responsible for the larger series resistance of the corresponding solar cell that also impacts on the V_{OC} and the fill factor (FF) values.

Devices that employ both mesoporous titania structures in direct contact with ITO, without the dense layer (M3 and

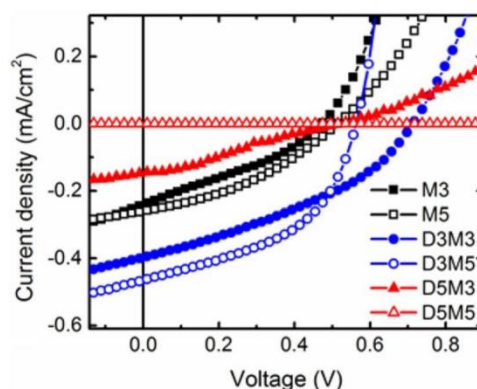


Fig. 5 J - V curves of M3, M5, D3M3, D3M5, D5M3 and D5M5 devices with $\times 3$ P3HT impregnation

Table 1 Electrical output parameters: efficiency (η), fill factor (FF), short circuit current (J_{SC}) and open circuit voltage (V_{OC}); series resistance (R_s) and shunt resistance (R_p) of devices with titanias: M3, M5, D3M3, D3M5, D5M3, D5M5

Device	η (%)	FF (%)	J_{SC} (Ma cm ⁻²)	V_{OC} (V)	R_s (Ω cm ²)	R_p ($10^3 \Omega$ cm ²)	ITO R_{sh} ($\Omega/\square$)
M3	0.04	32.67	0.24	0.47	49.54	3.16	68
M5	0.05	36.75	0.26	0.51	112.42	3.91	75
D3M3	0.10	36.57	0.40	0.71	76.73	3.98	70
D3M5	0.12	47.57	0.47	0.56	25.79	3.63	88
D5M3	0.02	26.37	0.16	0.52	1995.26	7.94	74
D5M5	—	—	—	—	—	—	60

M5), perform similarly and rather poorly. The dense layer has a twofold purpose: it behaves as an electron transport layer that prevents direct contact of the polymer with the ITO electrode hence impeding recombination, and it also works as a structuring agent for the mesoporous structure. Both M3 and M5 have no long range pore order and no crystallinity is observed from the titania walls, as opposed to DxM3 that shows *Im3m* pore order and DxM5 with both grid-like pore structure and wall crystallinity. These two effects combined (i.e., P3HT exciton recombination at the ITO surface and lack of pore order and titania crystallinity) results in high series resistance and poor J_{SC} . This is compatible with the earlier photodegradation studies where M3 and M5 structures had a mediocre performance compared to those structures with a dense layer as a structuring layer (Violi et al. 2012). From all the above, it is evident that some materials features are desired to improve solar cell performance, such as pore diameter, accessible porosity and titania walls crystallinity. However, structural properties are not enough to predict if materials will have optimum photovoltaic performance as evidenced by the lack of photocurrent and poor performance of the solar cells fabricated with the D5M3 and D5M5 titanias, respectively. For D5M5, it appears that the extensive heat treatment to the dense layer modifies energetics such that the titania layer becomes a blocking layer for electron extraction, whereas it does not affect the mesoporous layer attributes that yield optimum photocatalysis as was shown earlier (Violi et al. 2012).

The ITO substrate sheet resistance (R_{sh}) was measured for all samples (Table 1) in order to assess changes of the underlying substrate conductivity due to the heat treatment that could influence the device final performance. The R_{sh} are within 60–80 $\Omega/\square$, definitely higher than the untreated ITO (5–15 $\Omega/\square$ as purchased), as expected according to the previous reported literature that found that post-synthesis annealing affects the conductivity of the ITO due to changes in the microstructure (Chen et al. 2014). The detriment of the ITO conductivity could eventually have a negative impact on the device performance but it should result in a similar effect for all samples given that the R_{sh} are comparable.

The electron transport properties of thin films were characterized by the space charge limited current (SCLC)

Table 2 SCLC mobilities for the different titanias

Sample	μ (10^{-4} cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
M3	1.5
M5	1.2
D3M3	1.2
D3M5	2.3
D5M3	1.2
D5M5	0.85

method. Mobilities were extracted by fitting the steady state J – V curve in the trap free region in forward bias according to the Mott–Gurney equation (Mott and Gurney 1948). In Table 2, we present the calculated mobility values. Please refer to Supplementary material for the J – V data curves and the fitting method. The higher mobility for the D3M5 sample is in conformity with the solar cells observed best efficiency. The other titania samples portray similar mobilities, with D5M5 sample being the lowest. In general, they all lie within previously reported values for porous titania of 10^{-6} to 10^{-3} cm² V⁻¹ s⁻¹ (Aduda et al. 2004; Crossland et al. 2013; Dittich et al. 1998).

Measurement of impedance spectroscopy allows the understanding of the different MTTF structures from the electrical point of view and relates the structural characteristics with an equivalent electronic circuit. Devices in the form ITO/DxMy/Ag and ITO/My/Ag were studied and the frequency response analyser (FRA) signals of the complex impedance $Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$ [where $Z'(\omega)$ and $Z''(\omega)$ are the real and imaginary part of the impedance, respectively], are depicted in Fig. 6a. The resulting impedance for all samples can be grouped into two distinctive responses according to the mesoporous layer thermal treatment. M5 and DxM5 samples show overall higher impedance than M3 and DxM3 titanias. All samples can be modeled by the equivalent circuit shown in Fig. 6b. The thin dense layer does not present an important contribution to the impedance included in the R_s . All fitted parameters are presented in Table 3.

The R_s agrees well with the expected resistance arising from the ITO to the contact probe, taking into account an

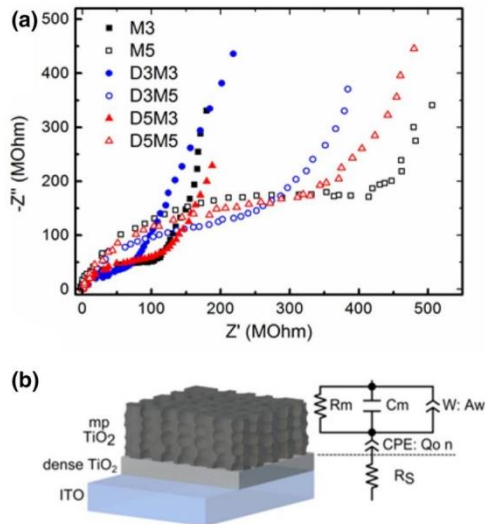


Fig. 6 **a** Impedance measurements, $Z'(\omega)$ vs. $Z''(\omega)$ for all titania samples. **b** Depiction of the equivalent circuit used for fitting

ITO sheet resistance of $\sim 70 \Omega/\square$ after heat treatment and the geometrical disposition of contacts and probes, the R_s calculated values would range between 300 and 2400 Ω . The capacitance values for the mesoporous layers (C_m) are all very similar, as corresponds to capacitors of similar thickness. On the other hand, the resistances found for the mesoporous layers (R_m) treated at 500 $^{\circ}\text{C}$ are generally higher than for those treated at lower temperatures. This effect may be a result of higher resistances arising from thinner titania walls and higher crystallite size with larger grain boundaries, observed for samples exposed at higher temperatures. A Warburg element is included in the equivalent circuit to account for moving charges other than electrons, e.g., ions, such that it follows the equation: ($Z_w = \frac{A_w}{\sqrt{\omega}}(1 - i)$).

The Warburg component may be originated by the diffusion resulting from the adsorbed water within the mesopore surface given the highly hydrophilic nature of the titania surface. A lower A_w corresponds to increased diffusion according to the dependence ($A_w \propto \frac{1}{\sqrt{D}}$) where D is the diffusion

coefficient. Remarkably, samples where the mesoporous layer was exposed to the same temperatures yield similar A_w values: 1.43 , 2.48 and $1.86 \times 10^{-9} \Omega \text{ s}^{-1/2}$ for M5, D3M5 and D5M5, respectively, and 3.41 , 3.62 and $3.41 \times 10^{-9} \Omega \text{ s}^{-1/2}$ for M3, D3M3 and D5M3, respectively. The generally lower A_w for M5 and DxM5 samples is in agreement with the reportedly larger pore diameters and accessible porous volume that would favor diffusion (Violi et al. 2012). More experiments are underway intended to study the impedance under different ambient humidity that will assess more clearly how the water contents affect the Warburg component.

A constant phase element (CPE) is also included in the equivalent circuit in order to account for the impedance behavior at lower frequencies, where ($Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q_0}(\frac{1}{i\omega})^n$). The fitted Q_0 and n constants are also presented in Table 3. We understand that the CPE describes the transport of charges through the titania interfaces to the subjacent layers. Given that the n values are close to 1, the CPE resembles a capacitor behavior. Samples with a dense layer include two interfaces (ITO/ D and D/M) that reflects in higher CPE (lower Q_0), compared to My samples with a single interface and higher Q_0 .

Conclusions

Considering the ample application of mesoporous titania thin films in a diversity of optoelectronic devices, it is most desired to understand how the MTTFs transport and extract charges. We have studied, from an electrical point of view, the introduction of a dense titania layer and posterior heat treatment on sol-gel prepared titanias onto ITO substrate. We observed that the structure in terms of pore size and accessibility most influences polymer impregnation in hybrid solar cells such that larger pores and higher accessible volume produce more efficient cells due to the increased amount of polymer within the bulk heterojunction. However, structural properties are not enough to determine if materials will have optimum photovoltaic performance, as evidenced by the poor performance of the solar cell fabricated with the D5M5 titania. This material had the best

Table 3 Fitted parameters for the equivalent circuit components (see Fig. 6b)

Sample	R_s (Ω)	R_m ($\text{M}\Omega$)	C_m (pf)	A_w ($10^{-9} \Omega \text{ s}^{-1/2}$)	Q_0 ($10^{-9} \Omega^{-1} \text{ s}^n$)	n
M5	289	519	601	1.43	40.1	0.85
D3M5	692	369	660	2.48	33.7	0.86
D5M5	623	478	517	1.86	30.4	0.88
M3	342	140	500	3.41	37.2	0.87
D3M3	402	80.9	500	3.62	21.0	0.86
D5M3	583	146	562	3.41	26.4	0.81

reported photocatalytic performance, according to an earlier report, but the worst photovoltaic conversion. While photocatalysis is only a surface effect, in photovoltaics carriers need to migrate through the bulk material and reach the electrode with no trapping or recombination. The carrier mobility shows a slender dependence on the titania structural parameters, with D3M5 presenting a higher mobility, consistent with a better performance of the solar cells. From the impedance measurements, we were able to describe the equivalent electrical circuit for the different titania films. We observe that the component parameters are mostly dominated by the heat treatment of the mesoporous material and little information can be extracted on the effect of the dense layer on the mesoporous titania.

Acknowledgements The authors are indebted to M. C. Marchi (CMA-UBA) for the SEM measurements and the Nanochemistry group at CNEA for the titania films preparation facility. J. Plá, G. J. A. A. Soler-Illia and M. Dolores Perez are permanent researchers at Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). A. Koffman-Frischknecht, F. Gonzalez and I. Violi are supported by CONICET fellowships. We thank IES-UPM for the calibrated reference sensor.

Funding This work was supported by CNEA, ANPCyT (Grant PICT 1027-2013) and FUNINTEC-UNSAM (Grant INTERING 2016).

References

- Abrusci A et al (2011) Facile infiltration of semiconducting polymer into mesoporous electrodes for hybrid solar cells. *Energy Environ Sci* 4:3051–3058. <https://doi.org/10.1039/c1ee01135a>
- Aduda BO, Ravirajan P, Choy KL, Nelson J (2004) Effect of morphology on electron drift mobility in porous TiO₂. *Int J Photoenergy* 6:141–147. <https://doi.org/10.1155/s1110662x04000170>
- Al-Hamdi AM, Rinner U, Sillanpää M (2017) Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: a review. *Process Saf Environ Prot* 107:190–205. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.01.022>
- Angelomé PC, Andrini L, Calvo ME, Requejo FG, Biles SA, Soler-Illia GJAA (2007) Mesoporous anatase TiO₂ films: use of Ti K XANES for the quantification of the nanocrystalline character and substrate effects in the photocatalysis behavior. *J Phys Chem C* 111:10886–10893. <https://doi.org/10.1021/jp069020z>
- Bai Y, Mora-Seró I, De Angelis F, Bisquert J, Wang P (2014) Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications. *Chem Rev* 114:10095–10130. <https://doi.org/10.1021/cr400606n>
- Burkhard GF, Hoke ET, McGehee MD (2010) Accounting for interference, scattering, and electrode absorption to make accurate internal quantum efficiency measurements in organic and other thin solar cells. *Adv Mater* 22:3293–3297. <https://doi.org/10.1002/adma.201000883>
- Cao L, Chen D, Li W, Caruso RA (2014) Hierarchically porous titania networks with tunable anatase: rutile ratios and their enhanced photocatalytic activities. *ACS Appl Mater Interfaces* 6:13129–13137. <https://doi.org/10.1021/am502990r>
- Carreon MA, Choi SY, Mamak M, Chopra N, Ozin GA (2007) Pore architecture affects photocatalytic activity of periodic mesoporous nanocrystalline anatase thin films. *J Mater Chem* 17:82–89
- Chen Y, Jiang H, Jiang S, Liu X, Zhang W, Zhang Q (2014) Influence of annealing temperature on the microstructure and electrical properties of indium tin oxide thin films. *Acta Metall Sin* 27:368–372. <https://doi.org/10.1007/s40195-014-0059-x>
- Coakley KM, McGehee MD (2003) Photovoltaic cells made from conjugated polymers infiltrated into mesoporous titania. *Appl Phys Lett* 83:3380–3382
- Crossland EJW, Noel N, Sivaram V, Leijtens T, Alexander-Webber JA, Snaith HJ (2013) Mesoporous TiO₂ single crystals delivering enhanced mobility and optoelectronic device performance. *Nature* 495:215–219. <https://doi.org/10.1038/nature11936>
- Dittrich T, Lebedev EA, Weidmann J (1998) Electron drift mobility in porous TiO₂ (anatase). *Phys, Status Solidi A*, p 165
- Fujishima A, Zhang X, Tryk DA (2008) TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep* 63:515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
- Günes S, Sariciftci NS (2008) Hybrid solar cells. *Inorg Chim Acta* 361:581–588
- Hartmann P, Lee D-K, Smarsly BM, Janek J (2010) Mesoporous TiO₂: comparison of classical sol–gel and nanoparticle based photoelectrodes for the water splitting reaction. *ACS Nano* 4:3147–3154. <https://doi.org/10.1021/nn1004765>
- Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW (1995) Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev* 95:69–96
- Hwang T, Lee S, Kim J, Kim C, Shin B, Park B (2017) Tailoring the mesoscopic TiO₂ layer: concomitant parameters for enabling high-performance perovskite solar cells. *Nanoscale Res Lett*. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1809-7>
- Jafarzadeh M, Sipaut CS, Dayou J, Mansa RF (2016) Recent progresses in solar cells: insight into hollow micro/nano-structures. *Renew Sustain Energy Rev* 64:543–568. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.028>
- Mott NF, Gurney RW (1948) *Electronic processes in ionic crystals*. Clarendon Press, Oxford
- Nambu A, Kondoh H, Nakai I, Amemiya K, Ohta T (2003) Film growth and X-ray induced chemical reactions of thiophene adsorbed on Au(111). *Surf Sci* 530:101–110. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00383-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00383-2)
- Rawolle M et al (2013) Infiltration of polymer hole-conductor into mesoporous titania structures for solid-state dye-sensitized solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces* 5:719–729. <https://doi.org/10.1021/am302255c>
- Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M, Bahnemann DW (2014) Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chem Rev* 114:9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
- Şennik E, Çolak Z, Kiliç N, Öztürk ZZ (2010) Synthesis of highly-ordered TiO₂ nanotubes for a hydrogen sensor. *Int J Hydrog Energy* 35:4420–4427. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.100>
- Shakeel Ahmad M, Pandey AK, Abd Rahim N (2017) Advancements in the development of TiO₂ photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renew Sustain Energy Rev* 77:89–108. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.129>
- Stamate MD (2003) On the dielectric properties of dc magnetron TiO₂ thin films. *Appl Surf Sci* 218:317–322. [https://doi.org/10.1016/s0169-4332\(03\)00624-x](https://doi.org/10.1016/s0169-4332(03)00624-x)
- Violi IL, Perez MD, Fuertes MC, Soler-Illia GJAA (2012) Highly ordered, accessible and nanocrystalline mesoporous TiO₂ thin films on transparent conductive substrates. *ACS Appl Mater Interfaces* 4:4320–4330. <https://doi.org/10.1021/am300990p>
- Wright M, Uddin A (2012) Organic–inorganic hybrid solar cells: a comparative review. *Sol Environ Mater Sol Cells* 107:87–111. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.07.006>

- Wu CH, Li H, Fong HH, Pozdin VA, Estroff LA, Malliaras GG (2011) Room-temperature preparation of crystalline TiO_2 thin films and their applications in polymer/ TiO_2 hybrid optoelectronic devices. *Org Electron* 12:1073–1079. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2011.03.004>
- Zakrzewska K (2004) Gas sensing mechanism of TiO_2 -based thin films. *Vacuum* 74:335–338. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.12.152>
- Zhang Y, Xie Z, Wang J (2009) Supramolecular-templated thick mesoporous titania films for dye-sensitized solar cells: effect of morphology on performance. *ACS Appl Mater Interfaces* 1:2789–2795
- Zhang C, Luo Y, Chen X, Ou-Yang W, Chen Y, Sun Z, Huang S (2016) Influence of different TiO_2 blocking films on the photovoltaic performance of perovskite solar cells. *Appl Surf Sci* 388:82–88. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.093>
- Zuo C, Bolink HJ, Han H, Huang J, Cahen D, Ding L (2016) Advances in perovskite solar cells. *Adv Sci* 3:1500324. <https://doi.org/10.1002/advs.201500324>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Tuning morphological features of lead iodide by low pressure vapor phase deposition



Alejandro Koffman-Frischknecht^{a,b,*}, Marcos Soldera^{a,b}, Flavio Soldera^c, Mauricio Troviano^{a,b}, Luciano Carlos^b, M. Dolores Perez^d, Kurt Taretto^{a,b}

^a Departamento de Electrotecnia (FAIN-UNCo), Buenos Aires 1400, Neuquén 8300, Argentina

^b Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas (PROBIEN, CONICET-UNCo), Neuquén 8300, Argentina

^c Department Materials Science and Engineering, Saarland University, Saarbrücken D-66123, Germany

^d Departamento Energía Solar, GlyA - Instituto de Nanociencias y Nanotecnologías, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), San Martín 1449, Argentina

ARTICLE INFO

Keywords:

Perovskite solar cell precursors
Low pressure vapor phase deposition
Films growth

ABSTRACT

Lead iodide (PbI₂) is a semiconductor with extensive use as an active layer for X-ray detectors and as a precursor for perovskite solar cells. Here we present a low vacuum method to obtain very uniform PbI₂ films with full substrate coverage. This method consists in the sublimation of PbI₂ inside a hot zone and its transport by an Ar flow to a substrate held at a controlled temperature. Using scanning electron microscopy combined with focused ion beam and X-ray diffraction we studied the morphology and crystallographic structure of the PbI₂ films with different deposition parameters: substrate and source evaporation temperature, deposition time and substrate material. At high substrate temperature (80 °C) and low evaporation temperature (310 °C) onto a glass sample, we obtained dense and smooth PbI₂ films showing hexagonal crystals, or platelets, stacked parallel to the substrate. The choice of the substrate material has a significant impact on the film morphology yielding porous-like structures with voids within the films for some substrates. A bandgap $E_g = 2.42$ eV and Urbach energy $E_U = 34.7$ meV were obtained by absorbance measurements, which are comparable to films evaporated in high vacuum. Photoluminescence studies showed a dependence of the emission energies on the crystal orientation of the platelets which grow differently depending on the deposition conditions. The results show the ability of the low pressure vapor phase deposition technique to obtain good film properties, suitable for sensors and optoelectronic devices.

1. Introduction

Lead iodide is a wide-gap semiconductor with interesting electro-optical properties and as such, is widely used for X-ray detectors [1–3]. Recently, this material has received great attention as a precursor for obtaining metal organic perovskite solar cells [4–7]. In this technology, the main photoactive material is a perovskite with chemical formula ABX₃, where A is an organic molecule cation, B an inorganic cation like lead or tin and X the anion, which is a halogen element like iodide or chlorine. One of the most common perovskites is obtained from the reaction between lead iodide (PbI₂) and methylammonium iodide (MAI) that yields the metal organic perovskite CH₃NH₃PbI₃. Typically, this perovskite is obtained by exposing a previously deposited lead iodide film, to MAI from the liquid or vapor phase using a wide variety of techniques [8–10]. Some studies suggest that the morphology of PbI₂ film influences its reaction with MAI, e.g. it has been shown that unreacted PbI₂ remains for dense films, but a complete reaction can be

achieved on porous PbI₂ films [11,12]. The MAI penetration is only a few nanometers deep for dense films [9,13,14], such that reaction is inhibited for thicker films.

A variety of deposition methods were used previously for lead iodide synthesis to obtain perovskite precursors [8–10], for applications in X-ray detectors or with the specific purpose to analyze the deposition and growth properties [15–17], including a carrier gas deposition method used to obtain lead iodide 2D nanosheets [18]. Each of these methods has interesting and unique characteristics for lead iodide processing, although they reveal shortcomings regarding the simultaneous accomplishment of fundamental features for large scale production of high quality films, such as low initial investment and low maintenance costs, low material consumption, morphology tuning potential, high reproducibility and one-step processing capability, i.e. no need for post-deposition treatments.

Here we use the low pressure vapor phase deposition (LP-VPD) method, which is based on the organic vapor phase deposition (OVPD)

* Corresponding author at: Departamento de Electrotecnia (FAIN-UNCo), Buenos Aires 1400, Neuquén 8300, Argentina.

E-mail address: alejandrokoffman@probien.gov.ar (A. Koffman-Frischknecht).

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.040>

Received 28 September 2017; Received in revised form 26 February 2018; Accepted 14 March 2018

Available online 15 March 2018

0040-6090/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

concept developed since the mid-90s to fabricate organic solar cells and organic LEDs [19,20]. This method relies on the sublimation of a compound and its transport by an inert carrier gas towards a cooler zone where a substrate is located. The process takes place inside a low vacuum chamber heated externally with a four zone gradient, which prevents the back diffusion of the sublimed species. Along the vapor path towards the substrate, the temperature of the chamber is kept higher than the compound sublimation temperature in order to avoid condensation on the chamber walls. This feature maximizes material usage, offering a great advantage compared to conventional evaporation methods, such as vacuum thermal evaporation (VTE). Another benefit of this technique, in contrast with other gas carrier evaporation methods [18], is the possibility of fine tuning of the film morphology by adjusting the deposition parameters such as the substrate temperature, the back pressure, and the evaporation rate, which can be controlled by adjusting the source boat temperature and carrier gas flow [21,22]. We stress that this method is suitable for large substrate manufacturing [23,24] because it is in principle able to meet industrial standards such as efficient material usage, low chamber cleaning time, and low initial investment cost due to the low vacuum system components.

In this work, the LP-VPD method is employed to prepare lead iodide films on different substrates. This preparation technique allows us to study the tuning capability of lead iodide structural and morphological characteristics, by controlling simple parameters such as substrate temperature, evaporation temperature and deposition time. We use different substrates such as glass, indium tin oxide (ITO), fluorine doped tin oxide (FTO) and fluorine doped tin oxide coated with titanium dioxide (TiO_2). The selection of substrates used in this work is based on its potential use as electrodes for perovskite solar cells [25–27], X-ray detectors [28], or on its use as substrate for optoelectronic characterization [17,29,30]. Structural and morphological properties are studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) combined with focused ion beam (FIB) to obtain cross section views. Reflectance-transmittance measurements in the visible spectrum are performed on PbI_2 films grown on quartz, to obtain the absorption coefficient, the optical band gap E_g and the Urbach energy E_U , yielding comparable results to those obtained in PbI_2 films prepared by high vacuum evaporation [31]. The interpretation of room temperature photoluminescence signal from PbI_2 films is also presented.

2. Experimental details

2.1. LP-VPD setup

Our low pressure vapor phase deposition system was designed and built in-house. The design of this system meets the needs of being compact, use of low-cost components and materials, and versatility to deposit different compounds. Fig. 1 (top) shows schematically the main components of the system and (bottom) the temperature profile used in all the depositions and the compound sublimation temperature ($T_{\text{sublimation}} \approx 300^\circ\text{C}$). The chamber is a 50 cm long and 5 cm diameter borosilicate glass tube. A rotary vane pump is used to generate a vacuum up to 0.1 mbar inside the chamber, which is measured with a digital Pirani gauge. The glass chamber is heated by four 1200 W band heaters, which are driven by individual PID digital controllers. The chamber is enclosed in a ceramic cover for thermal isolation. Four stainless steel source boats are individually mounted on the tip of stainless steel sheathed thermoresistors, which enable an accurate measurement of the actual evaporation temperature. These rods may slide from the cold side (gas inlet) to the evaporation site at the desired evaporation temperature (see Fig. 1 bottom). The compression fittings in the inlet head allow the movement of the rods avoiding significant vacuum drops. In order to prevent cross contamination, the source boats slide within individual 25 cm long and 12 mm diameter borosilicate glass tubes, through which the Ar carrier gas flows. An Ar

bypass flow aids to drag the vapor from the gas inlet to the substrate holder (gas outlet side), and enables a fine tuning of the background pressure. The carrier gas flows are measured by rotameters and adjusted with needle valves. The substrate holder is a copper cylinder, which is cooled down with water pumped from a thermostated reservoir. A thermoresistor is placed between the substrate holder and the substrate enabling an accurate measurement of the substrate temperature.

2.2. PbI_2 film deposition conditions

Lead iodide (Sigma-Aldrich 99% purity) was deposited as purchased by LP-VPD. The source evaporation temperature (T_{evap}), substrate temperature (T_{subs}) and deposition time (t) were varied to evaluate their impact on the film formation. Background pressure was typically between 0.4 and 0.8 mbar. A uniform temperature profile from the inlet to the outlet side of 350, 450, 430 and 400°C was set. These set points were measured inside the chamber at the centre of the band heaters. The Ar flow through the inner tube was fixed at 3 sccm while the bypass flow was kept at 10 sccm. These flows raise the operation pressure between 3.8 and 4.3 mbar.

Commercial glass slides, indium tin oxide (ITO)-coated glass, fluorine doped tin oxide (FTO)-coated glass and FTO-coated glasses with a 15–20 nm dense TiO_2 layer were used as substrates. TiO_2 was deposited by spray pyrolysis from Titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate) 75 wt% in isopropanol in a 0.2 molar solution followed by an annealing step on a hotplate at a temperature of 550°C in air. The substrates were pre-cleaned with distilled water, isopropyl alcohol and acetone and dried with nitrogen.

Samples preparation conditions and samples names are presented in Table 1. On the one hand, we have used two substrate temperatures, $T_{\text{subs}} = 40^\circ\text{C}$ and $T_{\text{subs}} = 80^\circ\text{C}$, which are labeled as cold (C) and hot (H), respectively. On the other hand, two source evaporation temperatures were used in this work, namely $T_{\text{evap}} = 310^\circ\text{C}$ and $T_{\text{evap}} = 350^\circ\text{C}$, corresponding to two different evaporation regimes, which we designate as slow (S) and fast (F) evaporation rate, respectively. Finally, the number in the samples label indicates the deposition time t in minutes. As stated above, we designed the experiments bearing in mind that the deposition chamber should be compatible with industrial needs, thus requiring that the system remains as simple as possible to avoid increasing complexity, extra costs and maintenance. As such, the chosen substrate temperatures span the range of achievable temperatures using water as cooling fluid, and therefore avoiding the use of cooling baths or mixtures with alcohols or oils. The chosen evaporation temperature of 310°C is a practical lower limit, since using lower evaporation temperatures (e.g. $< 300^\circ\text{C}$) would yield too slow evaporation rates, and therefore very slow deposition rates ($< 10\text{ nm/min}$) compromising technological interest. On the other hand, the higher evaporation temperature of 350°C represents a top limit, since using even higher evaporation temperatures would increase dramatically the evaporation rate, and consequently the deposition rate too. This would make it extremely difficult to control the film morphology and its reproducibility.

2.3. Characterization

Scanning electron microscopy (SEM) analyses were carried out by using a focused ion beam (FIB)/SEM dual beam system (FEI Helios 600) at an acceleration voltage of 5 kV. Cross sections of the films were done with a FIB using Ga-Ions with an acceleration voltage of 30 kV. Before carrying out the cross sections, the region of interest was covered with a Pt-layer deposited by Electron Beam Induced Deposition (EBID) (thickness ranging from about 100 nm to 500 nm), hence avoiding damage by imaging or milling with Ga-ions. Above this layer, a second thicker layer of around 1 to $2\text{ }\mu\text{m}$ of Pt is deposited by Ion Beam Induced Deposition (IBID), improving the damage resistance and allowing for

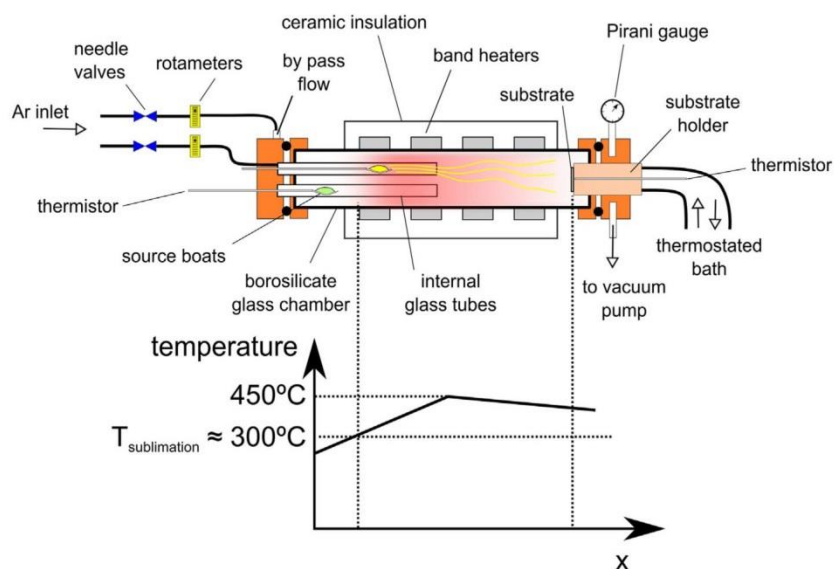


Fig. 1. Schemes of LP-VPD chamber and temperature gradient inside the chamber. See text for detailed descriptions.

Table 1
Summary of samples labels and deposition conditions.

Name	Substrate	T_{subs} [°C]	T_{evap} [°C]	t [min]
HS10	Glass	80	310	10
CS10	Glass	40	310	10
CF5	Glass	40	350	5
CF10	Glass	40	350	10
CF30	Glass	40	350	30
ITO	ITO	80	310	10
FTO	FTO	80	310	10
FTO/TiO ₂	FTO/TiO ₂	80	310	10

preparation of homogeneous cross sections. X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained with an X-ray diffractometer (Rigaku SmartLab 3) equipped with a Cu K α source, working in Bragg–Brentano geometry on a flat sample holder. The XRD pattern acquisition was performed with 0.02° interval steps in the 2 θ range of 5–70°. The average crystallite size was estimated using Scherrer's equation [32].

Normal incidence transmittance T and reflectance R spectroscopy were performed using a spectrophotometer composed of a 2 nm band-width reflective diffraction grating monochromator, a filter wheel and an integration sphere. The extinction coefficient k and the absorption coefficient α of the PbI₂ films were obtained following the methods described elsewhere [33] and further explained in Section 3.3.

Photoluminescence (PL) measurements were made using a Hitachi F-7000 fluorometer equipped with a steady-state Xe lamp as the excitation source. The PL spectra were recorded from 500 to 600 nm with excitation at 350 nm. The slit widths for both excitation and emission were set to yield a spectral resolution of 3 nm.

3. Results and discussion

3.1. Deposition temperatures effect on film properties

Fig. 2 shows SEM images of the surface and cross section of PbI₂ films prepared with a deposition time of 10 min on glass, at two different evaporation and substrate temperatures. From the bottom to the top of the cross sections images, it is distinguished the glass substrate, the PbI₂ film and the Pt protective coating, which is composed of an EBID Pt coating (darkest layer) directly onto the PbI₂ film and the

thicker IBID Pt layer on top. Samples HS10 and CS10 were obtained at T_{evap} of 310 °C, showing hexagonal platelets that grew with hexagonal face width (w_h) around 300–600 nm and thicknesses lower than 50 nm in both samples, suggesting that substrate temperature in the considered range does not influence the platelet size. In turn, sample CF10, obtained at a higher T_{evap} of 350 °C and $T_{\text{subs}} = 40$ °C, has platelets with a wide spread in their size, ranging from $w_h = 0.3 \mu\text{m}$ to $1.5 \mu\text{m}$ and thickness around 50 nm, which hints that higher evaporation temperatures can yield larger platelet size. As observed in the SEM top view (Fig. 2), the platelets of sample CF10 have also hexagonal shape, but their corners become rounded. Cross section of HS10 shows a ~ 280 nm thick compact and uniform PbI₂ layer suggesting that the majority of the platelets grow parallel to the substrate, while few of them crystallize at random angles in relation to the substrate. When decreasing T_{subs} from 80 °C to 40 °C (HS10 to CS10) a greater amount of platelets align vertically to the substrate with various orientations (see Fig. 2). The layer is not as dense as in sample HS10, but the portion of the film composed only of horizontal platelets (that will be called compact layer) has a thickness of ~ 300 nm, which is very similar to sample HS10. In contrast, when T_{evap} rises to 350 °C (CF10), the platelets grow mostly vertical to the substrate in random orientations and the compact layer reaches a higher thickness of ~ 450 nm. It is expected that the increased evaporation rate yields a higher deposition rate and thus explains the increase in thickness for equal deposition time. Besides, the SEM images suggest that a higher evaporation rate produces a less ordered arrangement of platelets, resulting in large voids within the films.

Fig. 3 shows top and cross section SEM images of PbI₂ with deposition parameters $T_{\text{subs}} = 40$ °C, $T_{\text{evap}} = 350$ °C and varying deposition times $t = 5, 10$ and 30 min. The film deposited in 5 min has well defined single platelets, which are mainly hexagonal and are randomly arranged on the substrate. As the deposition time increases to 10 min the platelets begin to lose the hexagonal shape, as stated above, and differ in size. The corresponding cross section image reveals the presence of voids inside the film. Finally, the film deposited after 30 min shows a higher quantity of large clusters that appear as if the hexagons have grown expanding alongside the edges, therefore completely losing the geometrical form. Compared to the samples obtained at shorter deposition times, the crystals have not grown significantly thicker and remain mostly as vertical platelets that leave large voids in the bulk, and therefore, yielding a more porous film.

Thickness values were obtained from cross section images, taking

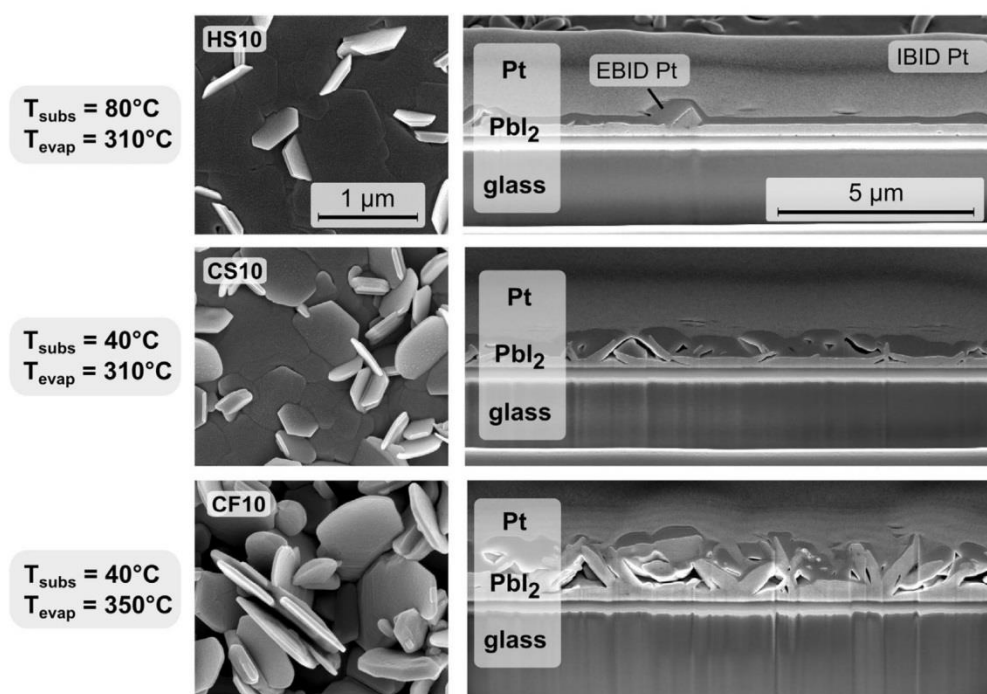


Fig. 2. (left) Surface SEM images of PbI_2 films deposited on glass substrates and (right) their corresponding cross section prepared with FIB. Deposition time was fixed at 10 min, while substrate temperature (T_{subs}) varies between 40 and 80 °C and source evaporation temperature (T_{evap}) varies between 310 and 350 °C, as indicated in the labels. The 1 μm and 5 μm scale bars apply to images in the left and right columns, respectively. The cross section images were obtained at a tilt angle of 52°. In the top cross section is identified as a reference for all samples the EBID and IBID Pt protective coatings.

more than 80 points on each image and performing statistical analysis. Table 2 summarizes the mean thickness of the film and the mean thickness of the compact layer (portion with horizontal platelets only) of samples from Fig. 3. Both thicknesses increase with deposition time t , while the relation between compact layer thickness and total film thickness decreases from 67% to 20%. This is produced because, in later stages of film growth, the deposition is dominated by the oblique growth of platelets.

The XRD analysis allows a more general study that enables us to understand the effect of growth on general crystallographic features. Figs. 4 and 5 show the diffraction patterns corresponding to samples HS10, CS10, CF10 and CF5, CF10, CF30, respectively. In Fig. 4 it is also shown the PbI_2 powder diffractogram as a reference, presenting several diffraction peaks (card number 01-080-1000, ICDD Database). All XRD patterns show reflection peaks at $2\theta = 12.6^\circ$, 25.4° , 38.6° and 52.3° , which can be associated with (001), (002), (003) and (004) X-ray diffraction planes of hexagonal crystalline structure of PbI_2 , respectively (card number 01-080-1000, ICDD Database). For all thin film samples, the lowest angle peak is the most intense, indicating that the preferred hexagonal crystal orientation corresponds to the (001) plane that is perpendicular to the c -axis. This corresponds to platelets aligning horizontally and parallel to the substrate, as seen from the cross section SEM images (Figs. 2 and 3). As thickness is increased and the amount of vertically aligned platelets increase for CF10 and CF30, the peaks corresponding to the basal planes, namely (002), (003) and (004) appear more intense. Other peaks appear in the diffractograms of CF10 and CF30 (marked with * in Figs. 4 and 5) which can be assigned to the appearance of distorted platelets or clusters as observed from Fig. 3 (CF10 and CF30). In brief, thick films deposited at $T_{\text{subs}} = 40^\circ\text{C}$ and $T_{\text{evap}} = 350^\circ\text{C}$ after 10 min or more (CF10 and CF30), appear to form two domains, a compact region with horizontally aligned platelets and a top porous zone with randomly aligned vertical platelets and clusters.

Based on Scherrer equation [32], the Full Width at Half Maximum

(FWHM) from the main peak, i.e. (001), of the diffraction patterns is inversely proportional to the mean crystal size in the compact layer. In Table 3, the FWHM is compared with average thickness and RMS roughness from cross section images (estimated in a statistical analysis similar to that performed for Table 2). The sample with $T_{\text{subs}} = 80^\circ\text{C}$ (HS10) has the lowest RMS roughness and also the largest horizontal crystals (smallest FWHM in the dataset). Maintaining a low evaporation temperature ($T_{\text{evap}} = 310^\circ\text{C}$) and decreasing substrate temperature to $T_{\text{subs}} = 40^\circ\text{C}$ (CS10) yields films with smaller horizontal crystals, higher average thickness, and increased roughness.

CS10 and CF5 samples show comparable thickness, RMS roughness and FWHM. It appears then that substrate temperature produces a higher impact on crystal and film formation than evaporation temperature. The increase in deposition time at high evaporation rate ($T_{\text{evap}} = 350^\circ\text{C}$) does not change significantly the platelet size (CF10). Nonetheless, it is observed that the platelets accommodate in orientations different from the substrate plane, yielding larger film roughness. In all samples prepared at $T_{\text{subs}} = 40^\circ\text{C}$, the roughness represents a 1/3 of average thickness while in the $T_{\text{subs}} = 80^\circ\text{C}$ sample this relation decreases to 1/4.

3.2. Effect of substrate choice on film properties

In order to understand the influence of the substrate upon film formation we deposited PbI_2 on glass, ITO-coated glass, FTO-coated glass and glass/FTO/ TiO_2 substrates. We choose the deposition conditions that produced the most uniform films on glass, namely $T_{\text{subs}} = 80^\circ\text{C}$, $T_{\text{evap}} = 310^\circ\text{C}$ and $t = 10$ min (sample HS10). Fig. 6 shows SEM images of surfaces and the cross-sections prepared with FIB of films on different substrates. The glass substrate allows the formation of very compact films. On ITO a compact PbI_2 film grew with a more disordered structure than the same film on glass, and showed a high roughness compared to its average thickness. The XRD pattern of PbI_2 /

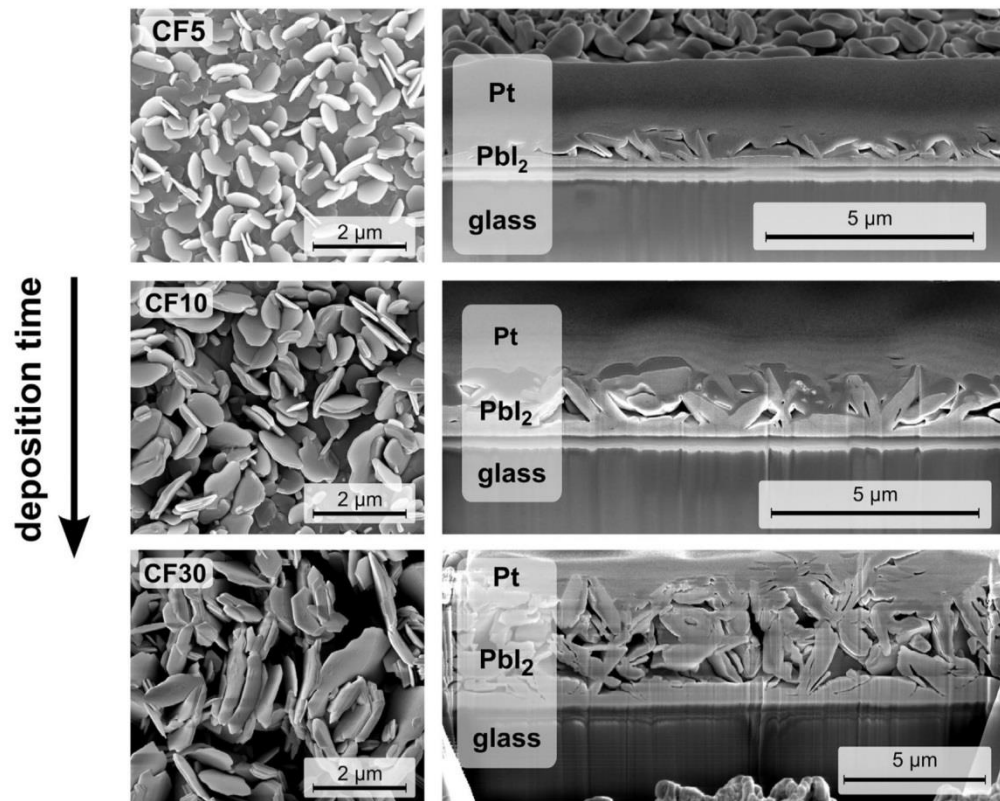


Fig. 3. (left) Surface SEM images and (right) their corresponding cross-section of PbI_2 films on glass with a substrate temperature of 40°C and source evaporation temperature of 350°C . Deposition times (t) are 5 (CF5), 10 (CF10) and 30 (CF30) minutes as shown in the figure. The images of cross sections were obtained at a tilt angle of 52° .

Table 2

Measured parameters from SEM images of cross sections of samples obtained varying deposition time with $T_{\text{subs}} = 40^\circ\text{C}$ and $T_{\text{evap}} = 350^\circ\text{C}$.

Deposition time [min]	Thickness [nm]		Compact thickness/film thickness
	Compact layer	Film	
5	205	305	0.67
10	451	1670	0.27
30	1043	5117	0.20

ITO films (Fig. 7) indicates the presence of other orientations besides than (001), but the corresponding peaks intensities are very low compared to the (001) peak, highlighting the dominance of the preferential growth parallel to the substrate. The FWHM values (Table 4) suggest the presence of smaller crystals of PbI_2 onto ITO, which is also observed by SEM images.

The diffractogram of the PbI_2 film deposited on FTO has several reflection peaks with comparable intensities to the peak corresponding to the (001) plane. This aims at a non-preferential growth, as suggested also by the SEM image (Fig. 6(c)), where the crystals have a wide distribution of orientations. Cross section SEM (Fig. 6(c)) shows a poor surface coverage and the formation of islands with irregular shapes. These sites can allow the undesirable contact between a possible upper layer and FTO. The PbI_2 film grown on FTO also presents very low average thickness ($< 100\text{ nm}$), implying a lower amount of deposited material in comparison to films grown on other substrates at the same deposition conditions, which indicates a less affinity between PbI_2 vapor and substrate. The higher FWHM (see Table 4) indicates the formation of smaller crystals, as identified also in the surface SEM

images.

The addition of a TiO_2 layer between the FTO and the PbI_2 film is frequently used in perovskite solar cells, since the TiO_2 conduction band has a better alignment with that of perovskite than FTO and thus the interface acts as an ohmic contact for electrons [34]. The XRD pattern of FTO/ TiO_2 / PbI_2 evidenced the same peaks and relative intensities than FTO/ PbI_2 with the addition of a peak at $2\theta = 43^\circ$, which is related to rutile TiO_2 phase (210) (card number 00-001-1292, ICDD Database). The value of FWHM (see Table 4) suggests that the addition of TiO_2 allows the growth of larger crystals that stack parallel to the substrate leading to the formation of a compact layer with platelets on it. The average thickness of PbI_2 on TiO_2 /FTO is comparable to the film grown on glass, indicating that TiO_2 increases the substrate affinity with PbI_2 vapor.

3.3. Optical characterization

The measurements of transmittance T_{meas} and reflectance R_{meas} were made on a PbI_2 film grown on quartz, using the same deposition conditions of sample HS10. This sample can be regarded as optically flat (or compact) (see Fig. 2), with a thickness $d = 289\text{ nm}$ of the compact layer, and very few crystals barely protruding out of it. The index of refraction n (not shown here, available on request) and the extinction coefficient k are involved in the analytical functions for $T(n,k)$ and $R(n,k)$, obtained from a coherent approach of the layer system air/layer/(optically thick substrate). Thus, following the strategy of Denton et al. [33], n and k are obtained by finding the common roots of the two implicit equations $T(n,k) - T_{\text{meas}} = 0$ and $R(n,k) - R_{\text{meas}} = 0$, at each measured wavelength value λ . The resulting curve of $k(\lambda)$ leads to the absorption coefficient obtained as $\alpha = 4\pi k/\lambda$.

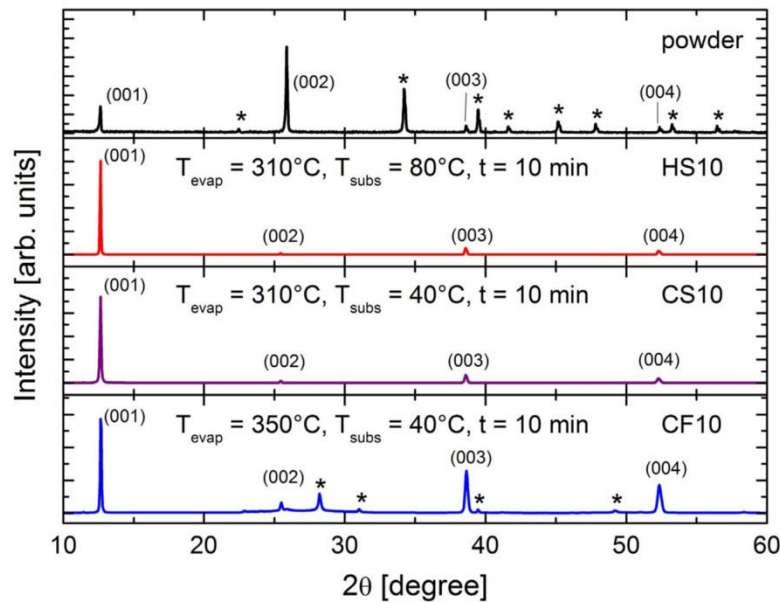


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of PbI_2 samples as powder and as thin films deposited on glass varying source evaporation temperature (T_{evap}), substrate temperature (T_{subs}) with fixed deposition time $t = 10$ min. Peaks other than (001), (002), (003) and (004) are marked with *.

When arranged as a Tauc plot [35], defined by $(ah\nu)^2$, where h is Planck's constant and ν is the electromagnetic wave frequency, vs. the photon energy $h\nu$, the bandgap energy E_g appears at the photon energy axis intercept. Fig. 8 shows the obtained Tauc plot, where the linear fit (dotted line) yields $E_g = 2.42 \text{ eV} \pm 0.15 \text{ eV}$ from the axis intercept. The error is calculated from statistical error bands derived from the fit. This approximate value of the bandgap encloses literature values of PbI_2 films obtained by different deposition methods [17,30]. As a comparison, Fig. 8 shows the data (solid line) obtained by Ahuja et al. using ellipsometry in PbI_2 single crystals [31], where the obtained room-temperature bandgap is close to 2.34 eV.

When plotting the data (circles) of $\log(\alpha)$ vs. $h\nu$ in a broader range of photon energies, we obtain Fig. 9, that also agrees with the data reported by Ahuja in [31] (solid line). Below the bandgap, the observed linear portion of this curve reveals the presence of energy band-tails, originated from shallow electronic defects. This yields a dependence of

Table 3

Quantification of average thickness and RMS roughness from cross-section SEM images and Full Width at Half Maximum (FWHM) from X-ray diffraction, of samples on glass varying source evaporation temperature, substrate temperature and deposition time.

Sample name	Average thickness [nm]	RMS roughness [nm]	FWHM (001)
HS10	320	86	0.064
CS10	380	149	0.101
CF10	1005	368	0.087
CF5	319	133	0.090

the form $\alpha \propto \exp(h\nu/E_U)$, where E_U is the so-called Urbach energy [36], which is found to be $E_U = 34.7 \text{ meV}$. Since E_U increases with the defect concentration in the band tails, we notice that our PbI_2 films are not much more defective than the crystals studied in ref. [31], since both curves run nearly parallel below the bandgap. In conclusion the optical

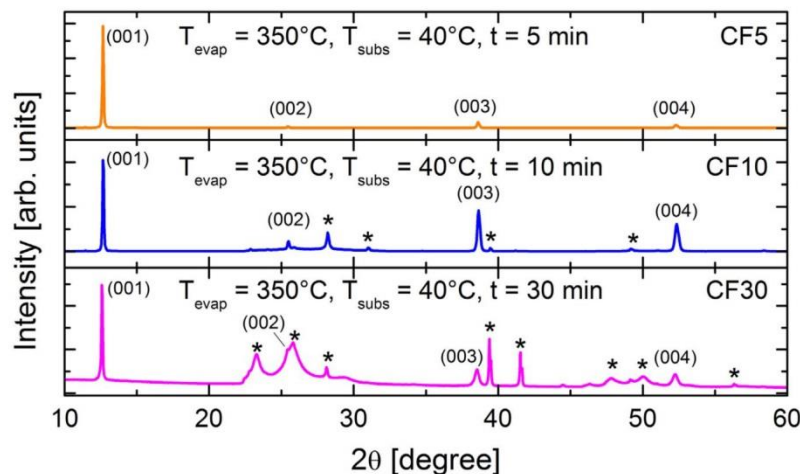


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of PbI_2 samples on glass varying the deposition time, as indicated in the labels, fixing source evaporation temperature $T_{\text{evap}} = 310^\circ\text{C}$, and substrate temperature $T_{\text{subs}} = 40^\circ\text{C}$. Peaks other than (001), (002), (003) and (004) are marked with *.

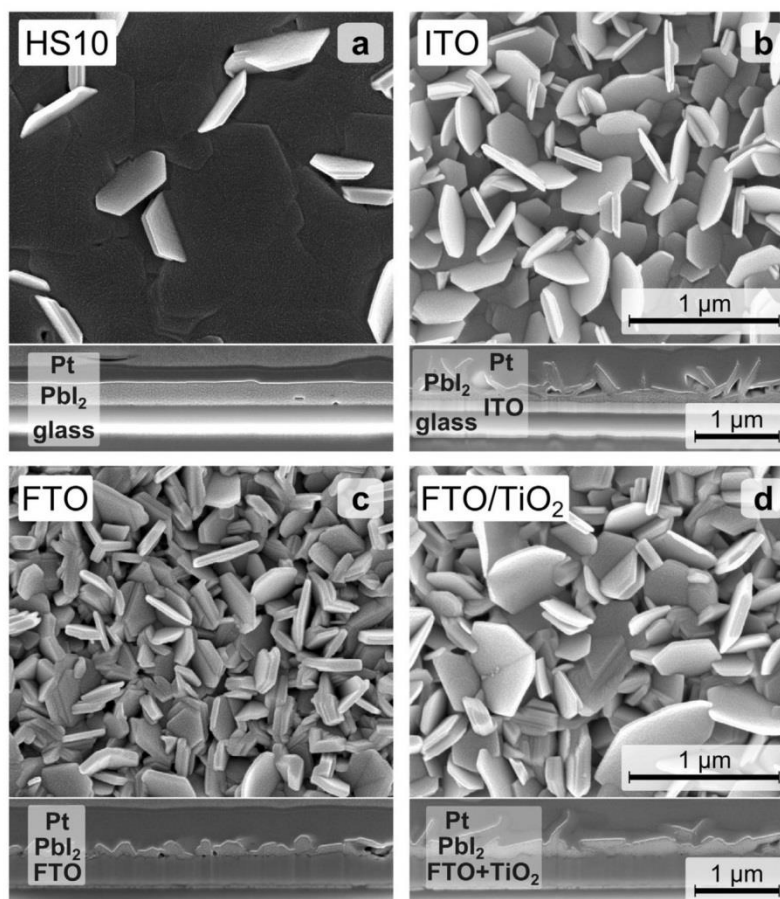


Fig. 6. SEM images of surface and cross-section of PbI_2 grown on glass (HS10) (a), ITO (b), FTO (c) and TiO_2 covered FTO substrates (d). Deposition parameters were fixed as follow: $T_{\text{evap}} = 310^\circ\text{C}$, $T_{\text{subs}} = 80^\circ\text{C}$ and $t = 10$ min. Images of cross sections were taken at a sample tilt of 52° .

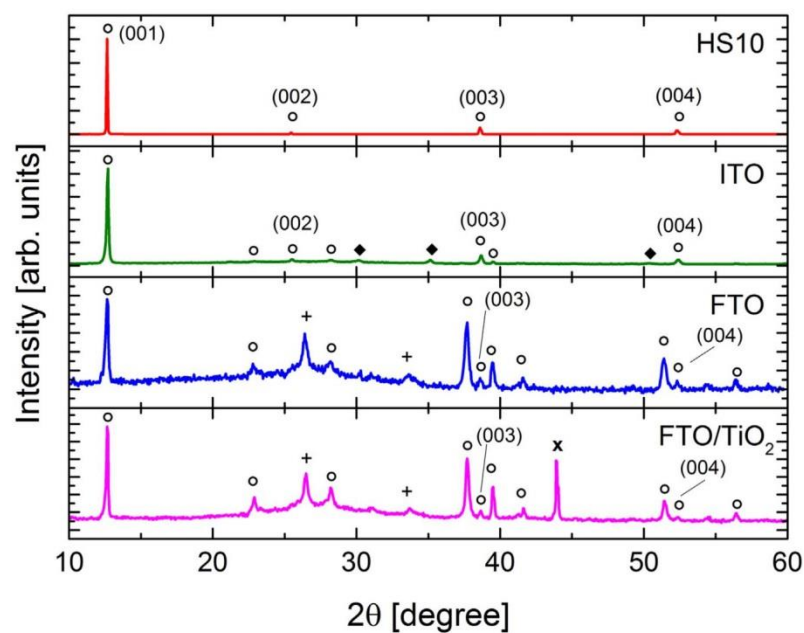


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of PbI_2 samples on glass (HS10), ITO, FTO and TiO_2 covered FTO substrates. Deposition parameters were fixed as follow: $T_{\text{evap}} = 310^\circ\text{C}$, $T_{\text{subs}} = 80^\circ\text{C}$ and deposition time 10 min. Identified diffraction peaks from ICDD database were taken from cards 01-080-1000, 01-077-0452, 00-001-1292 and 00-006-0416 for PbI_2 , FTO, TiO_2 and ITO respectively. Diffraction peaks were marked with $\circ$, +, $\times$ and $\blacklozenge$ for PbI_2 , FTO, TiO_2 and ITO, respectively.

Table 4

Quantification of average thickness from cross-section SEM images and Full Width at Half Maximum (FWHM) from X-ray diffraction, of PbI_2 grown on glass, ITO, FTO and FTO/ TiO_2 .

Substrate	Average thickness [nm]	FWHM (001)
Glass	320	0.064
ITO	241	0.143
FTO	96	0.216
FTO/ TiO_2	208	0.141

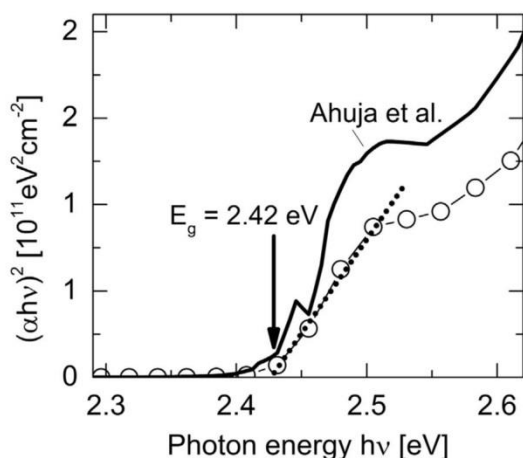


Fig. 8. Tauc plot of PbI_2 film grown on quartz (data represented with open circles), showing the bandgap value at the axis intercept (linear fit shown by the dashed line). Data from reference [31] (solid line) are also presented for comparison.

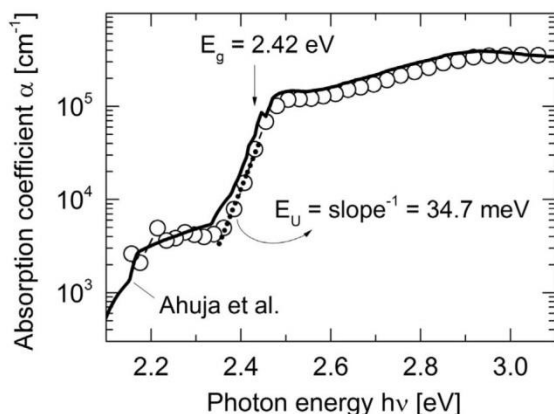


Fig. 9. Dependence of $\log(\alpha)$ vs. photon energy for PbI_2 film grown on quartz (data represented with open circles). Data from reference [31] (solid line) are also presented for comparison. Below the gap, a linear dependence is shown by the dashed line, yielding the Urbach energy (see text for details).

characterizations show that, qualitatively, the obtained PbI_2 films are consistent with the optical properties of crystalline PbI_2 , suggesting relatively high purity of the obtained crystallites.

3.4. Room temperature photoluminescence

Room temperature photoluminescent spectra of the PbI_2 samples deposited on glass were obtained, as shown in Fig. 10. The PL spectra are highly dependent on the fabrication conditions and hence on the crystallization. Films with similar thickness and RMS, CS10 and CF5 as presented in Section 3.1, show similar PL curves. The emission peak at

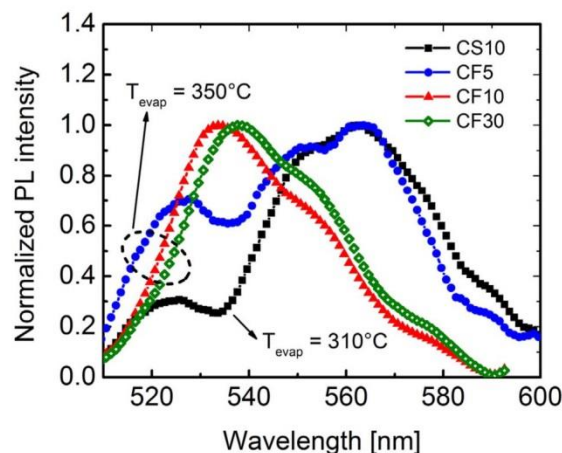


Fig. 10. Room temperature photoluminescent (PL) spectra of PbI_2 films grown on glass, varying source evaporation temperature (T_{evap}) and deposition time (t). Substrate temperature was fixed to 40 °C.

525 nm is somewhat augmented for the CF5, likely due to the increased amount of the vertically oriented platelets as observed from the SEM images in Figs. 2 and 3. The 525 nm emission peak becomes more intense as the amount of vertically aligned platelets increases, whereas the other two peaks at 550 and 560 nm may correspond to the emission from the horizontally aligned crystal orientation. As the film thickness grows by deposition during 10 and 30 min for the $T_{\text{evap}} = 350^\circ\text{C}$ (CF10 and CF30 samples respectively), the 525 nm signal red shifts into 533 and 537 nm respectively, while the lower energy luminescent signals have minimal contribution and appear as shoulders. The horizontally aligned platelets, despite constituting the thick and dense bottom PbI_2 layer that includes a great amount of material and yields a preponderant (001) signal in XRD (see Fig. 5), become buried underneath a growing amount of vertically aligned platelets and their PL signal faints.

Films grown on ITO were also studied and their PL spectrum certainly differs from the films prepared under the same evaporation conditions on glass (see Fig. 11). For ITO, the high energy transition becomes more intense than the lower energy signals and also red shifts; whereas the opposite is observed for films prepared on glass. From the SEM images above, we have established that for films fabricated on ITO, the amount of vertically aligned hexagonal crystals is much higher

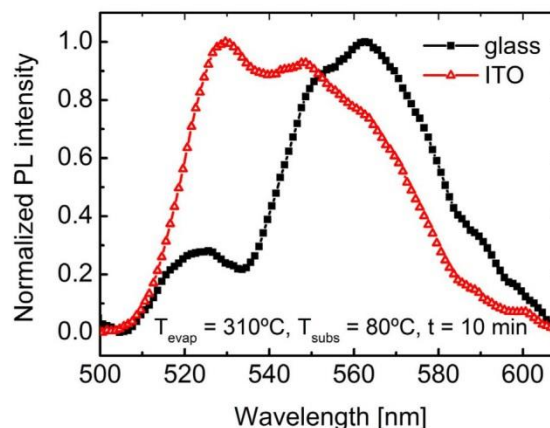


Fig. 11. Room temperature photoluminescent (PL) spectra of PbI_2 films grown on glass (HS10) and ITO. Deposition parameters were fixed as follow: $T_{\text{evap}} = 310^\circ\text{C}$, $T_{\text{subs}} = 80^\circ\text{C}$ and deposition time (t) 10 min.

than for the same films on glass (Fig. 6). This is consistent with the unveiling of the high energy transition, in a similar fashion than in Fig. 10, which becomes stronger for larger amount of vertical platelets.

4. Conclusions

In this work we introduced the low pressure vapor phase deposition method to control the morphology of PbI_2 films grown on different substrates. All the samples have shown a full and uniform coverage of the 2 cm^2 substrates. On the one hand, compact layers with ordered stack of platelets parallel to the glass substrate were obtained at high substrate temperature (80°C) and low evaporation temperature (310°C). On the other hand, porous films comprising a bottom compact layer with a disordered arrangement of platelets were deposited on glass at low substrate temperature (40°C) and high evaporation temperature (350°C).

Films deposited on ITO- and FTO-coated glasses were rougher than the corresponding film prepared on glass, as seen by a strongly randomized orientation of the platelets. Incorporating a thin TiO_2 layer on FTO allows the formation of a compact layer and larger crystals, suggesting a better affinity between TiO_2 and PbI_2 vapor, than FTO and PbI_2 vapor.

The LP-VPD capability to fine tune the morphology of the PbI_2 thin films has a significant technological impact for the fabrication of optoelectronic devices. For example, porous films should be helpful for the complete reaction of PbI_2 with MAI for obtaining metal organic perovskite for photovoltaic applications. In turn, better electronic transport properties can be obtained from denser PbI_2 films with less disorder which can be beneficial for PbI_2 active layers in X-ray detectors.

Acknowledgements

The authors are indebted to Gabriel Meyer and Silvia Rivas (Gerencia de Investigación Aplicada-CNEA) for their collaboration in the design of the low pressure vapor phase deposition chamber.

Funding

This work was funded by grants PICT 2011-1401 (ANPCyT) and 04/1195 (UNCo). M. Soldera, M. Troviano, L. Carlos, M.D. Perez and K. Taretto are permanent researchers at Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). A. Koffman-Frischknecht is supported by CONICET fellowships.

References

- [1] K.S. Shah, F. Olschner, L.P. Moy, P. Bennett, M. Misra, J. Zhang, M.R. Squillante, J.C. Lund, Lead iodide X-ray detection systems, *Nucl. Instrum. Meth. A* 380 (1996) 266–270.
- [2] H. Sun, B. Zhao, D. Yang, P. Wangyang, X. Gao, X. Zhu, Flexible X-ray detector based on sliced lead iodide crystal, *Phys. Status Solidi (RRL)* 11 (2017) 1600397.
- [3] H. Sun, X. Zhu, D. Yang, P. Wangyang, H. Tian, X. Gao, Electrical behavior of X-ray detector based on PbI_2 crystal with coplanar electrode structure, *IEEE T. Nucl. Sci.* 63 (2016) 1790–1796.
- [4] M.A. Green, A. Ho-Baillie, Perovskite solar cells: the birth of a new era in photovoltaics, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 822–830.
- [5] J.-P. Correa-Baena, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, T.J. Jacobsson, M. Grätzel, A. Hagfeldt, The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 710–727.
- [6] S. Wang, W. Yu, L. Zhang, Y. Yang, Crystallization process of PbI_2 solution in two-step deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for high-performance perovskite solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 161 (2017) 444–448.
- [7] M.I. El-Henawy, R.S. Gebhardt, M.M. El-Tonsy, S. Chaudhary, Organic solvent vapor treatment of lead iodide layers in the two-step sequential deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -based perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 1947–1952.
- [8] G. Pellegrino, S. D'Angelo, I. Deretzi, G.G. Condorelli, E. Smecca, G. Malandrino, A. La Magna, A. Alberti, From PbI_2 to MAPbI_3 through layered intermediates, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 19768–19777.
- [9] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature* 499 (2013) 316–319.
- [10] H. Hu, D. Wang, Y. Zhou, J. Zhang, S. Lv, S. Pang, X. Chen, Z. Liu, N.P. Padture, G. Cui, Vapour-based processing of hole-conductor-free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite/ C_{60} fullerene planar solar cells, *RSC Adv.* 4 (2014) 28964–28967.
- [11] F. Fu, L. Kranz, S. Yoon, J. Löckinger, T. Jäger, J. Perrenoud, T. Feurer, C. Gretener, S. Buecheler, A.N. Tiwari, Controlled growth of PbI_2 nanoplates for rapid preparation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in planar perovskite solar cells, *Phys. Status Solidi A* 212 (2015) 2708–2717.
- [12] G. Chai, S. Wang, Z. Xia, S. Luo, C. Teng, T. Yang, Z. Nie, H. Zhou Tiejun Meng, PbI_2 platelets for inverted planar organolead halide perovskite solar cells via ultrasonic spray deposition, *Semicond. Sci. Technol.* 32 (2017) 074003.
- [13] Z. Xiao, C. Bi, Y. Shao, Q. Dong, Q. Wang, Y. Yuan, C. Wang, Y. Gao, J. Huang, Efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2619–2623.
- [14] K. Liang, D.B. Mitzi, M.T. Prikas, Synthesis and characterization of organic-inorganic perovskite thin films prepared using a versatile two-step dipping technique, *Chem. Mater.* 10 (1998) 403–411.
- [15] J.F. Condeles, T.M. Martins, T.C. dos Santos, C.A. Brunello, M. Mulato, J.M. Rosolen, Fabrication and characterization of thin films of PbI_2 for medical imaging, *J. Non-Cryst. Solids* 338 (2004) 81–85.
- [16] J. Tonn, A.N. Danilewsky, A. Cröll, M. Matuchova, J. Maixner, Czochralski growth of lead iodide single crystals: investigations and comparison with the Bridgman method, *J. Cryst. Growth* 318 (2011) 558–562.
- [17] I.A. Kariper, Optical and structural properties of PbI_2 thin film produced via chemical dipping method, *Opt. Rev.* 23 (2016) 401–408.
- [18] M. Zhong, S. Zhang, L. Huang, J. You, Z. Wei, X. Liu, J. Li, Large-scale 2D PbI_2 monolayers: experimental realization and their indirect band-gap related properties, *Nano* 9 (2017) 3736–3741.
- [19] M. Baldo, M. Deutsch, P. Burrows, H. Gossenberger, M. Gerstenberg, V. Ban, S. Forrest, Organic vapor phase deposition, *Adv. Mater.* 10 (1998) 1505–1514.
- [20] P.E. Burrows, S.R. Forrest, L.S. Sapochak, J. Schwartz, P. Fenter, T. Buma, V.S. Ban, J.L. Forrest, Organic vapor phase deposition: a new method for the growth of organic thin films with large optical non-linearities, *J. Cryst. Growth* 156 (1995) 91–98.
- [21] F. Yang, M. Shtein, S.R. Forrest, Controlled growth of a molecular bulk heterojunction photovoltaic cell, *Nat. Mater.* 4 (2005) 37–41.
- [22] M. Rusu, J. Gasiorowski, S. Wiesner, N. Meyer, M. Heuken, K. Fostiropoulos, M.C. Lux-Steiner, Fine tailored interpenetrating donor-acceptor morphology by OVPD for organic solar cells, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7160–7166.
- [23] C. Rolin, K. Vasseur, J. Genoe, P. Heremans, Growth of pentacene thin films by in-line organic vapor phase deposition, *Org. Electron.* 11 (2010) 100–108.
- [24] R.R. Lunt, B.E. Lassiter, J.B. Benziger, S.R. Forrest, Organic vapor phase deposition for the growth of large area organic electronic devices, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 233305.
- [25] D. Liu, J. Yang, T.L. Kelly, Compact layer free perovskite solar cells with 13.5% efficiency, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 17116–17122.
- [26] J.H. Heo, H.J. Han, D. Kim, T.K. Ahn, S.H. Im, Hysteresis-less inverted $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 1602–1608.
- [27] L. Huang, X. Sun, C. Li, R. Xu, J. Xu, Y. Du, Y. Wu, J. Ni, H. Cai, J. Li, Z. Hu, J. Zhang, Electron transport layer-free planar perovskite solar cells: further performance enhancement perspective from device simulation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 157 (2016) 1038–1047.
- [28] G. Zentai, L. Partain, R. Pavlyuchkova, C. Proano, G.F. Virshup, P. Bennett, K. Shah, Y. Dmitriev, J. Thomas, Improved properties of PbI_2 x-ray imagers with tighter process control and using positive bias voltage, *Proc. SPIE* 5368, Medical Imaging 2004: Physics of Medical Imaging, 2004, pp. 668–676.
- [29] I. Levine, S. Gupta, T.M. Brenner, D. Azulay, O. Millo, G. Hodes, D. Cahen, I. Balberg, Mobility-lifetime products in MAPbI_3 films, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 5219–5226.
- [30] T. Ghosh, S. Bandyopadhyay, K.K. Roy, S. Kar, A.K. Lahiri, A.K. Maiti, K. Goswami, Optical and structural properties of lead iodide thin films prepared by vacuum evaporation method, *Cryst. Res. Technol.* 43 (2008) 959–963.
- [31] R. Ahuja, H. Arwin, A. Ferreira da Silva, C. Persson, J.M. Osorio-Guillén, J. Souza de Almeida, C. Moyses Araujo, E. Veje, N. Veissid, C.Y. An, I. Pepe, B. Johansson, Electronic and optical properties of lead iodide, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 7219–7224.
- [32] T. Chung, S. Kim, S. Bae, S.-W. Lee, K. Cho, S. Lee, Y. Kang, H.-S. Lee, D. Kim, Characterization of methylammonium lead iodide perovskite solar cells by surface morphology changes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17 (2017) 4817–4821.
- [33] R.E. Denton, R.D. Campbell, S.G. Tomlin, The determination of the optical constants of thin films from measurements of reflectance and transmittance at normal incidence, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 5 (1972) 852.
- [34] W. Yan, S. Ye, Y. Li, W. Sun, H. Rao, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, Hole-transporting materials in inverted planar perovskite solar cells, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1600474.
- [35] D.K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, third ed., John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, 2006.
- [36] J.I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, second ed., Dover Publications, New York, 1975.