



INAOE

**FUERZA FOTO-ELECTROMOTRIZ EN PELÍCULAS DE
PEROVSKITA.**

**Por:
Fís. Ana Karem Vega Salgado**

Tesis sometida como requisito parcial para obtener el grado de:
**MAESTRA EN CIENCIAS
EN LA ESPECIALIDAD DE ÓPTICA.**

En el:
**INSTITUTO NACIONAL DE ASTROFÍSICA, ÓPTICA Y
ELECTRÓNICA.**

Agosto 2019.
Tonantzintla, Puebla.

Supervisada por:
**Dr. Nikolai Korneev Zabello, INAOE
Dra. Svetlana Mansurova, INAOE**

©INAOE 2019
Derechos Reservados
El autor otorga al INAOE el permiso de
reproducir y distribuir copias de esta tesis en su
totalidad o en partes mencionando la fuente.



Resumen

En esta tesis se utiliza la técnica de fuerza foto-electromotriz para realizar la caracterización fotoeléctrica de películas delgadas de perovskita ($CH_3NH_3PbI_3$: MAPI) y en base a los resultados se propone un mecanismo de transporte de portadores de carga.

Debido a que hay diferencia de hasta nueve ordenes de magnitud en los tiempos de relajación dieléctricos, se presentan tres variantes del efecto foto-FEM: franjas corrientes, franjas vibrantes y speckle; los cuales abarcan un rango de frecuencias desde 1 mHz hasta 10 MHz. Los parámetros temporales se obtienen de la dependencia frecuencia/velocidad de la señal foto-FEM. El signo en la señal foto-FEM, determina que para frecuencias menores a 100 kHz predominan los electrones e^- y para frecuencias del orden de MHz el tipo de relajación corresponde a huecos e^+ , lo cual es evidente al compararlo con la señal foto-FEM del cristal BSO, cuyos portadores dominantes son electrones. Adicionalmente se calcula la longitud de difusión L_D ambipolar de la dependencia de espaciamiento entre franjas.

Las películas de perovskita a caracterizar se someten a un tratamiento térmico. En el experimento de franjas corrientes para temperatura arriba de 330 K, la relajación debida a huecos crece abruptamente, evidenciando el proceso de conductividad bipolar, este cambio en el mecanismo de fotoconductividad permanece aún al enfriar la película a temperatura ambiente. Para franjas vibrantes a temperatura ambiente se observa una respuesta plana, misma que a 350 K presenta una dependencia cuasi-lineal en frecuencia y al bajar temperatura a 310 K, y mantenerla iluminada por largos periodos de tiempo, la señal foto-FEM aumenta para bajas frecuencias de modulación y la frecuencia de corte disminuye de 220 Hz a decenas de Hz. El análisis del proceso lento con speckle nos dice que el tiempo característico no depende fuertemente de la temperatura; pero en un rango de 330 K a 350 K la amplitud (20 mV) disminuye veinte veces y después de enfriarlo recupera solo una quinta parte de su amplitud, por lo que el cambio en fotoconductividad es permanente.

Analizando las tres variantes del efecto se observa que para todas las mediciones en un rango de temperatura de 330 K a 340 K hay un cambio abrupto en el mecanismo de fotoconductividad, el proceso de relajación lento se inhibe y se cambia el balance entre electrones y huecos. Esta temperatura crítica a la cuál ocurren los cambios en fotoconductividad es cercana a la temperatura de transición ferroeléctrica (atribuida a la alineación del dipolo orgánico o a la polarización de la red cristalina) en MAPI.

Se propone la siguiente explicación para estas observaciones experimentales: en principio las películas cristalinas recién fabricadas y estabilizadas a temperatura ambiente tienen momento dipolar definido, mismo que genera concentración iónica en las paredes del cristal. Sin embargo cuando las películas se calientan por encima de la temperatura de Curie, se pierde el momento dipolar y los iones se redistribuyen de manera uniforme; al enfriar rápidamente, los iones se 'congelan' y no compensan las cargas de las paredes, por lo que estas últimas se convierten en centros de atrapamiento, y de allí los cambios en la respuesta temporal de fotoconductividad, la cual afecta la frecuencia de corte de la señal foto FEM. Por lo que cambios en polarización ferroeléctrica debido a gradientes de temperatura y/o de campo eléctrico de carga espacial dan lugar a redistribución iónica, con cambios subsiguientes en la concentración de los centros de recombinación y por lo tanto en fotoconductividad.

D E D I C A T O R I A

†

A mis padres Ana y Ray, por todo lo que hicieron para cumplir esta meta.

A la memoria de mis tías Martina y Gregoria por impulsarme a seguir adelante.

A Sergio Cerezo Reyes por su apoyo incondicional, su amor y su paciencia.

A mi amigo Netzahualcoyotl.C.R por sus críticas constructivas a mi trabajo.

A mis colegas: Efrén G, Francisco B.T, Juan Pablo C. F y Ángel T.P, gracias por su
compañerismo, las pláticas y las risas.

A mi amigo Jorge Sampieri, gracias por cada sesión de risas en el café.

A G R A D E C I M I E N T O S

‡

A CONACYT por haberme otorgado una beca, sin la cual este trabajo no hubiese sido realizado.

En especial al Dr. Nikolai Korneev Zabello por su entusiasmo en este trabajo, por hacerme ver que cada detalle importa y por estar cuando más lo necesité.

A mis revisores de tesis: Dr. Rubén Ramos, Dr. Ponciano Rodríguez y Dr. Carlos Treviño Palacios, gracias por el tiempo que dedicaron a este proyecto.

Agradezco infinitamente el apoyo al Dr. Ponciano Rodríguez Montero por sus valiosos consejos realizados a mis experimentos, le agradezco por prestarme su laboratorio y su equipo experimental, por sus enseñanzas y su paciencia.

Así mismo quiero agradecer a la Dra. Svetlana Mansurova el entusiasmo dedicado a este proyecto de tesis. Finalmente quiero agradecer a los profesores que creyeron en mí y siempre me brindaron su apoyo: Dr. Jorge Castro Ramos, Dr. Francisco Soto Eguibar, Dr. Fermín Granados Agustín, Dr. Gonzalo Urcid Serrano.

Capítulo 1

Introducción.

El efecto fotorrefractivo tiene origen en 1969, cuando en los laboratorios Bell se encontraron cambios locales del índice de refracción en cristales ferroeléctricos de $LiNbO_3$ y $LiTaO_3$ al ser iluminados con láser de argón de 20 mW de potencia y longitud de onda de $\lambda = 488$ nm. El índice de refracción extraordinario disminuía alrededor de 10^{-3} en la zona iluminada. Esto causó esparcimiento de la luz, por lo que el uso de estos cristales en moduladores electro ópticos y acusto ópticos no es apropiado para la generación del segundo armónico. Parte del cambio inducido en el índice de refracción desaparecía, pero el restante permanecía aún por días, al menos que el cristal se calentara por encima de 443 K. A este fenómeno se le llamó 'daño óptico', y es atribuido al campo de carga espacial E_{sc} creado entre los electrones atrapados y los centros ionizados positivamente, lo cual causa una variación espacial de los índices de refracción vía el efecto electro óptico lineal [1].

Los primeros resultados experimentales que involucraban fuerza foto electromotriz en materiales fotorrefractivos fueron publicados en 1990 [2]. Posterior a esto se han caracterizado varios materiales fotorrefractivos y/o semi aislantes tal como GaAlAs [3], GaAs, InP:Fe [4], Si[5], Cd-Te:V [6]. La técnica foto FEM también se ha empleado para medir vibraciones mecánicas [7],[8], detección de señales ópticas moduladas en fase, detección de ultrasonido generado por láser [9], mediciones de longitud de coherencia [10], así como en velocimetría adaptiva [11], entre otras. El material que se caracteriza en esta tesis es conocido comúnmente como perovskita, el cual está conformado por la mezcla de un catión orgánico (methylammonium MA) con un metal divalente (Pb) y un ion haluro (I), dando lugar a un semiconductor híbrido. Dicho material presenta transiciones de fase que pueden ser observadas bajo la influencia de temperatura, presión y/o campo eléctrico aplicado. La estructura de la perovskita inorgánica tiene en el centro de la celda unitaria un metal monovalente, en contraste con la híbrida que tiene una molécula ($CH_3NH_3^+$) de metilamonio. El ancho de banda $E_g(1,37eV)$ es determinado por los estados en el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. La banda de valencia es formada por una combinación de anti enlaces Pb s/I p, mientras que la banda de conducción considerada isotrópica [12] está formada por orbitales Pb p vacíos, lo cual es consistente con la configuración electrónica formal $5d^{10}6s^26p^0$.

Otra característica de la perovskita, es que presenta en su estructura centros de atrapamiento de carga, que son impurezas de nivel profundo cuya energía se encuentra cerca de la zona central de la banda prohibida. En general las trampas modifican el tiempo de vida de los portadores de carga involucrados en el proceso de conducción eléctrica, así como la resistividad del material [13]. De manera particular, la presencia de trampas es la base para generar la rejilla de campo eléctrico de carga espacial E_{sc} y a su vez del efecto de fuerza foto electromotriz no estacionario.

Entre las principales técnicas basadas en rejilla de fotoportadores, utilizadas para caracterizar materiales fotoconductores y/o fotorrefractivos se encuentran: la técnica de rejilla estacionaria de foto portadores (SSPG)[14], rejilla de foto portadores desplazada (MG), mezcla de dos ondas (TWM) y la de fuerza foto electromotriz no estacionaria (foto-FEM). Esta última se aplica en esta tesis y consiste en iluminar las películas de perovskita (en configuración de corto circuito) con un patrón de luz en movimiento periódico (vibración armónica o desplazamiento instantáneo) o con desplazamiento lineal. Como resultado se genera entre los electrodos de ITO (óxido de indio y estaño) una diferencia de potencial (voltaje), la cual se produce debido al acoplamiento temporal entre la posición instantánea del patrón de distribución de electrones y huecos y la distribución de campo eléctrico de carga espacial [15].

Debido a la diferencia de nueve ordenes de magnitud en los tiempos característicos de MAPI (methylammonium lead iodide), se trabaja con tres variantes del efecto: franjas corrientes, franjas vibrantes y speckle, que abarcan un rango de frecuencias de 1 mHz a 10 MHz.

El arreglo de franjas corrientes consiste en dos haces desplazados en frecuencia por moduladores acusto ópticos. Las franjas inciden entre los electrodos de la película. El haz de referencia se mantiene a 80 MHz y el haz de señal varía de 70 – 90 MHz, con incrementos de 10 kHz. Para obtener la señal, la muestra se conecta a un voltímetro de alta impedancia.

El arreglo de franjas vibrantes se realiza con dos haces cruzados. El haz de señal pasa a través del modulador electro-óptico (la amplitud de modulación de fase es de 1 rad), el cual está conectado a un generador de funciones que varía la frecuencia en un rango de 2 Hz a 100 kHz. La muestra se conecta al lock-in con $1K\Omega$ para asegurar respuesta plana en frecuencia.

Finalmente, el patrón de speckle se genera iluminando una placa de vidrio (desplazada $6 \mu m$ por un actuador piezoeléctrico), cuya luz transmitida se propaga hasta proyectarse en una lente que magnifica a razón 1:1 y se enfoca entre la separación de electrodos. La muestra se conecta a un preamplificador y a un osciloscopio para obtener una dependencia temporal de la señal foto-FEM.

La teoría, diseño experimental, y análisis de resultados, queda estructurado como se presenta a continuación:

Capítulo 2: Se describe la física de la teoría de fotoconductividad y en particular como se da este fenómeno en películas delgadas de perovskita. Así mismo se describen conceptos básicos tal como el tiempo característico, generación-recombinación de portadores, así como las propiedades y transiciones de fase de la perovskita.

Capítulo 3: En este capítulo se hace hincapié en la descripción física del efecto de fuerza foto-electromotriz (foto-FEM), y de las ecuaciones y aproximaciones básicas para comprenderlo. También se describe detalladamente el efecto en conductores monopolares y bipolares, así como el fenómeno de fotocorriente.

Capítulo 4: Se hace una descripción detallada de los arreglos experimentales utilizados para realizar la caracterización fotoeléctrica, en los cuales están incluidos los arreglos de foto-FEM con franjas y con speckle, así como el de fotocorriente. Además, se describe la configuración de la muestra en corto circuito con la cual se obtuvo la señal foto-FEM.

Capítulo 5: Este capítulo está dedicado a analizar los resultados obtenidos en los experimentos de foto-FEM con franjas corrientes, franjas vibrantes y speckle en función de temperatura, así como la respuesta temporal en fotoconductividad, que define el proceso de generación y recombinación

de portadores

Capítulo 6: Se presentan las conclusiones basadas en el análisis teórico-experimental del presente trabajo de tesis.

No sin antes mencionar que para mejor comprensión se agregaron apéndices que describen las características más relevantes del equipo experimental utilizado (Apéndice A), el Apéndice B que contiene la matemática de los resultados representativos, así como el proceso de fabricación de las películas delgadas de perovskita (expuesto en el apéndice C), llevado a cabo en el Departamento de Química de la Universidad de Colonia en Alemania.

1.1. Objetivo.

El objetivo principal de esta tesis es medir y cuantificar el fenómeno conocido como fuerza foto-electromotriz de estado no estacionario (foto-FEM) en películas delgadas fotoconductoras de perovskita ($CH_3NH_3PbI_3$). Para lo cual se llevan a cabo los siguientes objetivos específicos:

- a) Medición de fotocorriente modulada en frecuencia y foto-FEM con franjas corrientes.
- b) Medición de foto-FEM con franjas vibrantes; dependiente de temperatura.
- c) Medición de foto-FEM a bajas frecuencias con speckle; dependiente de temperatura.

Mediante los resultados obtenidos se determina: portador dominante, frecuencia de corte Ω_c , tiempo de respuesta en fotoconductividad y longitud de difusión L_D , se explica la relación que hay entre los tiempos característicos obtenidos en foto-FEM, con el mecanismo de fotoconductividad. Finalmente teniendo en cuenta la respuesta en un amplio rango de frecuencias de los experimentos (1 mHz a 10 MHz), explicar como ocurre el proceso de generación-recombinación de portadores y cómo influye la aplicación de temperatura a la película.

Índice general

Resumen.	3
Lista de figuras.	3
Agradecimientos.	4
1. Introducción.	7
1.1. Objetivo.	10
2. Fotoconductividad en perovskita.	13
2.1. Perovskita: propiedades y transición de fase.	13
2.2. Fotoconductividad	16
2.2.1. Defectos en perovskita.	17
2.3. Generación y recombinación de portadores.	20
2.4. Estructura de bandas.	24
3. Fundamentos de Fuerza foto-electromotriz.	27
3.1. Descripción teórica del efecto.	27
3.2. Ecuaciones y aproximaciones.	28
3.3. Foto-FEM en conductores monopolares.	31
3.4. Foto-FEM en conductores bipolares.	32
4. Descripción experimental.	39
4.1. Arreglo experimental para foto-FEM con franjas que se desplazan.	40
4.1.1. Arreglo experimental de fotocorriente.	41
4.2. Arreglo experimental para foto-FEM con franjas vibrantes.	42
4.3. Foto-FEM con speckle.	42
5. Resultados y Discusión.	45
5.1. Foto-FEM y fotocorriente a altas frecuencias.	45
5.2. Foto-FEM tradicional.	50
5.3. Foto-FEM con Speckle.	52
6. Conclusiones.	53
6.1. Apéndices.	55

Lista de simbolos y abreviaciones.

e	carga del electrón	$1,60217662 \times 10^{-19}$ [C].
ϵ_0	permitividad del vacío	$8,85 \times 10^{-12}$ [F/m]
FEM	Fuerza foto-electromotriz	
FA	Formamidinio	
MA	Methylamonio	
MAPI	Methylammonium lead iodide	
E_{sc}	Campo de carga espacial	[V/m]
Ω_c	Frecuencia de corte	
$\sigma(x)$	Fotoconductividad	
L_D	Longitud de difusión	
τ_{cs}	Tiempo de formación de la rejilla de carga espacial	
τ_{di}	Tiempo de relajación dieléctrica	
τ	Tiempo de vida del portador de carga	
μ	movilidad	
m	Contraste del patrón de interferencia	
Λ	Espacio entre franjas	
K	Frecuencia espacial	

Capítulo 2

Fotoconductividad en perovskita.

2.1. Perovskita: propiedades y transición de fase.

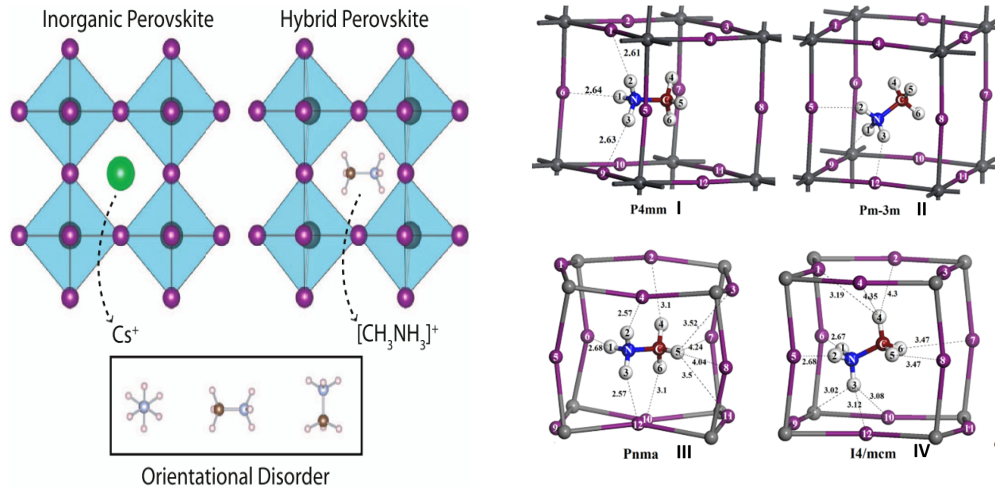
La perovskita está definida por una estructura cristalina ABX_3 , donde el sitio A puede ser un catión orgánico (metilamonio (MA); $CH_3NH_3PbI_3$ o formamidinio (FA); $CH(NH_2)_2^+$) o inorgánico (Cesio; Cs^+), el sitio B está ocupado por un catión metálico (plomo Pb^{2+} , cobre Cu^{2+} o estaño Sn^{2+}), mientras que el sitio X está ocupado por un anión haluro (yodo I^- , bromo Br^- o cloro Cl^-). Particularmente, el metilamonio de yodo y plomo (MAPI) tiene un catión $CH_3NH_3^+$ en el sitio A, un átomo de plomo en el sitio B y tres átomos de yodo que rodean al plomo en el sitio X. MAPI es una perovskita híbrida de haluro órgano-metálico, cuyas aplicaciones potenciales son optoelectrónicas y fotovoltaicas. La primer celda de perovskita altamente eficiente fue fabricada en 2012 [16], la eficiencia era de 10%, y hasta 2017 la eficiencia aumentó a 22,7%. El yoduro de plomo y metilamonio $CH_3NH_3PbI_3$ [17] es un semiconductor de banda directa, con un ancho de banda en el visible, alta movilidad de portadores de carga, larga longitud de difusión y baja energía de enlace excitónico [18].

El yoduro de plomo y metilamonio $CH_3NH_3PbI_3$ surge de la familia estructural de la perovskita [19]. Como puede verse en la Fig.2.1 los iones de plomo Pb^{2+} y yodo I^- forman una red tridimensional de octaedros que comparten esquina. Los cationes orgánicos ocupan el centro de las cavidades cuboctahédricas encerrados por la red inorgánica PbI_6 . La estructura cristalina depende fuertemente de la temperatura, de hecho presenta dos transiciones de fase. A baja temperatura tiene estructura ortorrómbica $Pnma$, al elevar temperatura a 160 K hay una primer transición de fase a estructura tetragonal $I4/mcm$ y finalmente tiene transición cúbica al ser sometida a un rango de temperatura 315 K a 330 K. En la fase ortorrómbica, el catión orgánico $CH_3NH_3^+$ exhibe orientaciones ordenadas a través de la celda unitaria, mientras que en la fase cúbica y tetragonal los cationes se encuentran orientacionalmente desordenados ([19], [20], [21],[22]).

Las propiedades de $CH_3NH_3PbI_3$ han sido ampliamente investigadas. Su espectro de absorción óptica es el característico de un semiconductor de banda directa [23], alrededor de 1,6 eV para 4 K, aumentando a 1,67 eV para 160K. En MAPI, los electrones y huecos libres predominan por encima de los pares excitón, lo cual representa una característica ideal en la conversión de energía solar. Los portadores de carga fotogenerados tienen longitud de difusión largos en MAPI, del orden de 100 nm hasta micras y exhiben movilidades de carga de aproximadamente $8 - 70cm^2(Vs)^{-1}$ a temperatura ambiente.

Las propiedades optoelectrónicas de MAPI dependen en parte del tamaño y forma de incrusta-

ción del catión orgánico $CH_3NH_3^+$ en la red cristalina. En contraste con las perovskitas inorgánicas, que tienen en el sitio A una simetría esférica, como se puede observar en Fig.2.1a).



(a) Estructura cristalina de perovskita inorgánica e híbrida

(b) Enlaces químicos entre átomos de H y I.

Figura 2.1: a) La perovskita inorgánica tiene en el sitio A un catión inorgánico y la híbrida tiene el catión $CH_3NH_3^+$. b I) Fase cuasi-cúbica $P4mm$, b II) Fase cúbica $Pm3m$, b III) Fase ortorrómbica $Pnma$, b IV) Fase tetragonal $I4/mcm$.

Como se puede ver en la Fig.2.1b), el catión MA reside dentro de la red formada por el cuboctaedro PbI_6 cuya inclinación varía dependiendo de la fase. Un estudio teórico realizado en [24] prueba que NH_3 está fuertemente enlazado a los átomos de yodo I comparado con CH_3 , lo cual da lugar a precesión respecto a NH_3 en lugar de rotación libre. Además la fase depende del cambio de volumen de la celda unitaria y al cambiar el volumen cambia la energía de enlace, también la razón c/a disminuye al aumentar el volumen. A continuación se describen las principales características de cada fase.

Fase ortorrómbica $T < 162K$

A bajas temperaturas $MAPbI_3$ adopta la estructura ortorrómbica Fig.2.3, caracterizada por un pico de absorción en $\approx 1,7$ eV. Esta estructura se conserva hasta 162K ($-111^\circ C$) [21, 26, 27], la cual ha sido comparada con la teoría funcional de la densidad (FTD) por Brivio et, al. [25]. Esta estructura pertenece al grupo cristalino $Pnma$. A bajas temperaturas la subred $CH_3NH_3^+$ tiene un alto grado de orden (estado de baja entropía). El orden es sensible a la preparación del material o a la tasa de enfriamiento [23].

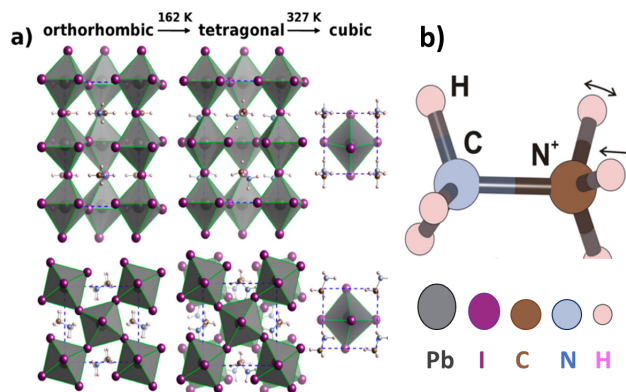


Figura 2.2: **Estructura de $CH_3NH_3PbI_3$, como factor dependiente de la temperatura.** Representación poliédrica de la estructura ortorrómbica $Pnma$, tetragonal $I4/mcm$ y cúbica $Pm3m$, donde los átomos de plomo Pb están representados por las esferas grises en el centro del octaedro y los átomos de yodo I son las esferas moradas en las esquinas del octaedro. **b)** Cation $CH_3NH_3^+$, donde los átomos de C , N y H están representados por las esferas cafés, azules y rosas respectivamente.

Fase tetragonal 162 – 327K.

A temperatura ambiente se sabe que MAPI se encuentra en la fase tetragonal, donde dos de los parámetros de la celda unitaria son equivalentes ($a = b \neq c$), tal como se puede observar en la Fig.2.3.

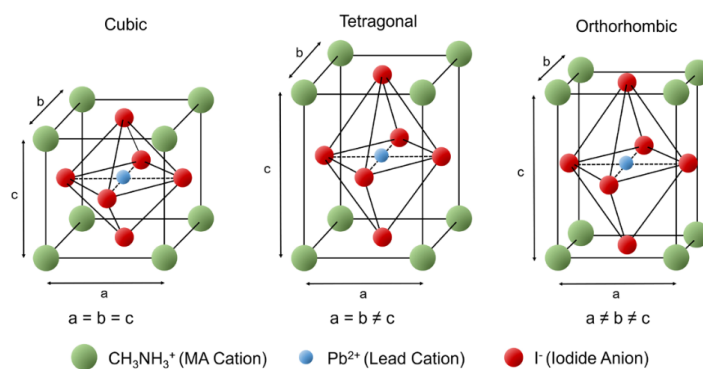


Figura 2.3: Celda unitaria de la fase cúbica, tetragonal y ortorrómbica de MAPI.

Fase cúbica $T > 327K$

Cuando la temperatura es mayor a 327 K, los parámetros de la red tetragonal se vuelven más isotrópicos, dando lugar a la fase cúbica: en la Fig.2.3 se muestra que $a = b = c$, esta fase pertenece al grupo espacial $Pm3m$.

2.2. Fotoconductividad

El término fotoconductividad se refiere al fenómeno que involucra cambios en la conductividad eléctrica de un material, como resultado de la excitación de los portadores de carga mediante la absorción de luz, ya que cuando un material fotoconductor es iluminado, los electrones de valencia escapan de sus átomos y se convierten en electrones libres, es decir el átomo absorbe un fotón y genera portadores de carga libres, lo que incrementa su fotoconductividad [26], misma que es útil para detectar y caracterizar impurezas en el material.

En la Fig.2.4 se presenta un diagrama de bandas de energía que muestra los principales procesos involucrados en fotoconductividad de un semiconductor. La banda que contiene los electrones está separada de la banda de valencia por el ‘band gap’, en el cual solo se encuentran los estados de energía localizados, asociados con las imperfecciones del cristal, tal como impurezas o defectos. Los procesos de mayor interés son: la absorción óptica, por la cual se crean cargas libres; transporte eléctrico, por el cual las cargas libres contribuyen a la conductividad eléctrica; captura de cargas libres que da lugar a recombinación, y excitación térmica de las cargas atrapadas hacia la banda más cercana.

La absorción óptica induce un incremento de cargas libres, ya sea por un proceso de fotoexcitación intrínseca de la banda de valencia a la banda de conducción (Fig.2.4a); en tal caso se producen densidades iguales de electrones y huecos, ó debido a fotoexcitación extrínseca de imperfecciones en el band gap a la banda de conducción; (Fig.2.4 b) en tal caso solo se producen electrones libres, o también de la banda de valencia a las imperfecciones vacías del band gap, en tal caso solo se producen huecos. Los electrones libres pueden ser atrapados por imperfecciones vacías [Fig.2.4 d)], también los huecos libres pueden ser capturados por imperfecciones ocupadas electrónicamente (Fig.2.4 e). Cuando un electrón fotoexcitado es capturado por una imperfección, puede recombinarse subsecuentemente con un hueco libre o puede ser térmicamente re-exitado a la banda más cercana antes de que ocurra recombinación. En ese caso la imperfección se refiere a una trampa electrónica, en la Fig.1 f) se muestran ejemplos de captura y re-exitación térmica de un electrón a una trampa superficial electrónica, así como de la captura y re-exitación térmica de un hueco a una trampa superficial de hueco.

Cabe mencionar que el flujo libre de portadores de carga puede ocurrir solo si los electrodos depositados en la muestra son ohmicos, lo que implica respuesta lineal de la curva de voltaje vs corriente.

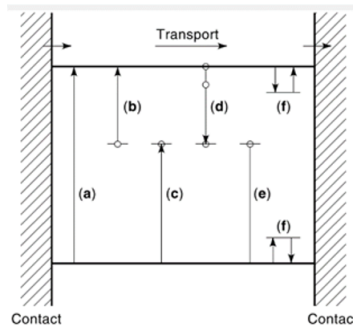


Figura 2.4: Transiciones y fenómenos asociados con fotoconducitivdad en semiconductores homogéneos: (a) absorción intrínseca (la energía del fotón es mayor o igual que E_g), (b) y (c) absorción extrínseca (la energía del fotón incidente es menor que E_g , entonces la transición es a través de impurezas), (d) y (e) captura de electrones y huecos libres por imperfecciones desocupadas y ocupadas respectivamente, (f) captura y re-excitación térmica de un electrón e^- y de un hueco e^+ a trampas superficiales. Las flechas indican transición de electrones [26].

En el caso más general de un semiconductor con electrones y huecos libres, la conductividad eléctrica en la oscuridad está dada por $\sigma_0 = q(n_0\mu_{n0} + p_0\mu_{p0})$, donde $\mu_{n0,p0}$ son las movilidades, y n_0, p_0 las concentraciones de electrones y huecos. Bajo foto-excitación la conductividad incrementa a σ_L ; por lo tanto la fotoconducitivdad total es $\Delta\sigma = \sigma_L - \sigma_0$. Como se mencionó inicialmente, la fotoconducitivdad es sensible a los defectos presentes en el material, ya que estos inducen cambios en el proceso de transporte. A continuación se explicará el tipo de defectos presentes en MAPI y como estos modifican el mecanismo de transporte.

2.2.1. Defectos en perovskita.

La perovskita como tal tiene una amplia gama de defectos, pero en general pueden ser superficiales o profundos. Aquellos defectos cercanos a la mitad del band gap, permiten un alto nivel de recombinación. En las películas delgadas los defectos o impurezas tienden a concentrarse en las paredes del cristal (GBs: grain boundaries) y en la superficie de la película, actuando como centros de recombinación de cargas fotogeneradas. Inicialmente estos centros están cargados positivamente debido a la acumulación de vacancias de I^+ en la interfaz [27] y al llenarse con electrones, las trampas se vuelven neutras; por lo que el transporte de electrones casi no se ve afectado, ya que fluyen libremente sin ser atrapados.

Las fronteras se forman como resultado de rompimiento de la estructura cristalina del material, y las diferentes orientaciones de los cristales vecinos dan lugar a dislocaciones, átomos desplazados (intersticiales), vacancias y distorsión de los ángulos de enlace. En la Fig.2.5 a) y b) se muestra un diagrama de bandas, que hace énfasis en el reacomodo de las trampas en un semiconductor inorgánico y en perovskitas [28].

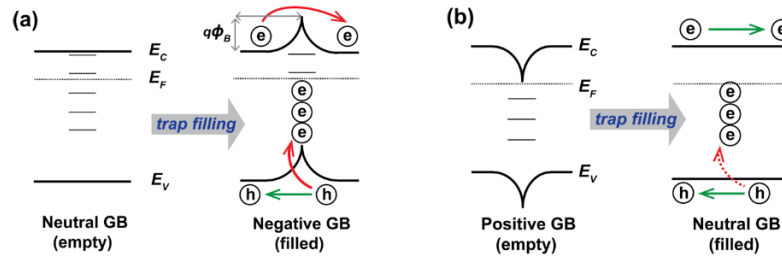


Figura 2.5: (a) Trampas vacías en GBs y en las interfaces, cuando se llenan con electrones hay transporte débil debido a la barrera de potencial $q\phi_B$ y la recombinación radiativa entre electrones y huecos es fuerte. (b) En celdas solares de perovskita las trampas vacías están cargadas positivamente debido a las vacancias acumuladas de yodo V_I^+ en las interfaces. Cuando las trampas se llenan con electrones se vuelven neutras, el transporte de electrones no se ve afectado y la recombinación no radiativa es débil [29].

Parámetros como la densidad de defectos N_T y su posición energética respecto a las bandas, se pueden obtener experimentalmente. Pero no así con el proceso de identificar la naturaleza química de los defectos, ya que la densidad de defectos es muy baja y un desbalance químico es difícil de detectar usando un método específico. Sin embargo se puede hacer una aproximación que consiste en comparar los niveles energéticos calculados teóricamente con la energía de formación de los defectos. MAPI se caracteriza por tener doce tipos de defectos: tres vacancias, tres intersticiales y seis antisitios ó antiestructurales. La posición energética de dichos defectos se calcula utilizando teoría funcional de la densidad, particularmente para las correcciones de los niveles se utiliza el acoplamiento espín-órbita. En la Fig.2.6, se presenta un diagrama de bandas que considera defectos reales [30]. Los únicos defectos profundos son los que se muestran a la derecha de la figura; intersticiales de yodo I_i , así como el defecto que ocupa la posición del metilamonio I_{MA}

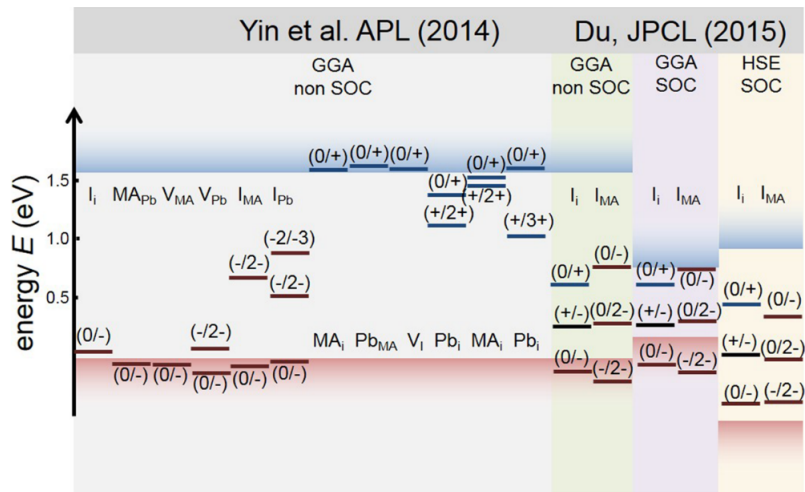


Figura 2.6: Niveles de energía de los defectos intrínsecos calculados para MAPI usando teoría funcional de la densidad. Los datos se han tomado de la Ref. [31] y fueron calculados con la aproximación de gradiente generalizado sin acoplamiento espín-órbita (GGA-non SOC). Los datos de la derecha son de la Ref. [32] usando i) GGA non SOC, ii) GGA con SOC (dando anchos de banda más bajos), e iii) funcional híbrido con acoplamiento espín-órbita (HSE SOC) dando un ancho de banda más real. Es claro que la posición de los niveles de los defectos en relación con los bordes de banda depende considerablemente de la funcional usada, así como de la inclusión o exclusión del acoplamiento espín-órbita.

Como se mencionó anteriormente la densidad de defectos es un factor importante para comprender y calcular el tiempo de vida τ de los portadores de carga, así como la velocidad de recombinación. Las transiciones no radiativas en semiconductores dependen de la separación energética entre el estado inicial y el final, proceden vía un intermediario (defecto) que puede capturar electrones de la banda de conducción y huecos de la banda de valencia, para lo cual el defecto debe estar cerca del ancho de banda prohibido 'defecto profundo'.

Para visualizar de manera simple la transición entre los dos estados, en el trabajo [30] proponen un modelo diatómico descrito por una relación parabólica entre la energía E y la longitud de enlace Q . Por lo que al considerar un electrón en la banda de conducción y un defecto en un estado localizado, se obtienen dos parábolas recorridas una respecto a otra en E y Q , tal como se observa en la Fig. 2.7.

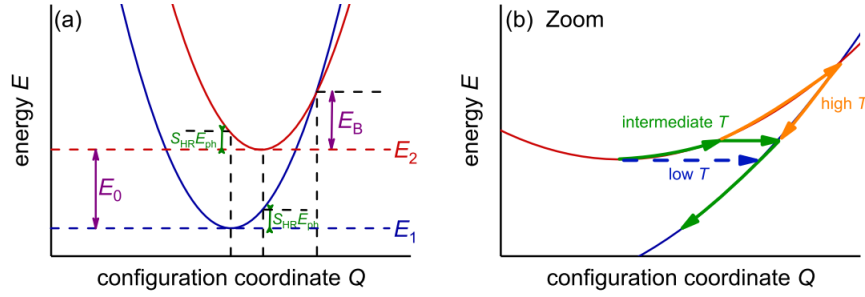


Figura 2.7: (a) Transición entre dos estados. La parábola superior representa la banda de conducción de un semiconductor y la parábola inferior un defecto. Para llevar a cabo transición no radiativa de un electrón de la banda de conducción a un defecto, el electrón necesita tener energía E_B para tunear a través de una barrera amplificada en b) dependiendo de la temperatura, la transición entre parábolas ocurre debido a la combinación de activación térmica y tuneleo. Por lo que a bajas temperaturas la recombinación no radiativa es lenta en $CH_3NH_3PbI_3$ [30]. En el esquema $E_{1,2}$ representan la energía mínima de la banda de conducción de un semiconductor y la energía mínima de un defecto respectivamente. Mientras que S_{RH} es el desplazamiento entre las dos parábolas y E_{ph} es la energía del fotón.

De lo anteriormente expuesto se concluye que las propiedades fotovoltaicas en perovskita están influenciadas por los defectos. Pero aún no está claro como es que la densidad de trampas profundas $-10^{10} cm^{-3}$ comparable a la densidad de trampas del silicio de alta calidad [30]- se puede reconciliar con el voltaje de circuito abierto $> 1V$ [33], ya que al actuar como centros de recombinación tienden a reducir la longitud de difusión y por lo tanto el voltaje de circuito abierto. Solo se sabe que ya sean defectos en la superficie o en la interfaz, estos actúan como centros de atrapamiento que son llenados y vaciados dependiente de las propiedades ferroeléctricas o de la migración de intersticiales.

2.3. Generación y recombinación de portadores.

Los mecanismos de recombinación de portadores de carga así como su dinámica juegan un rol fundamental en el funcionamiento de materiales semiconductores en dispositivos electrónicos. En celdas solares, el tiempo de vida τ limita el tiempo disponible para extraer cargas a través de los contactos antes de que ocurra recombinación, haciendo de este uno de los parámetros más examinados. De hecho la perovskita híbrida es un material altamente eficiente para aplicaciones fotovoltaicas ya que combina lo mejor de dos aspectos importantes: alta movilidad de portadores de carga y baja tasa de recombinación de portadores. En perovskita híbrida se dan principalmente tres mecanismos de recombinación: monomolecular (asistido por trampas), bimolecular y Auger. La absorción de luz genera electrones y huecos cuyo transporte está gobernado por difusión y deriva, de tal forma que la densidad de corriente para electrones y huecos está dada por la siguiente ecuación.

$$J_n = -qn\mu_n \frac{\partial V}{\partial x} + qD_n \frac{\partial n}{\partial x} \quad J_p = -qn\mu_p \frac{\partial V}{\partial x} - qD_p \frac{\partial p}{\partial x} \quad (2.1)$$

Donde q es la carga del electrón ($1,602 \times 10^{-19} C$), V es el potencial electrostático, n y p son las concentraciones de electrones y huecos, μ_n y μ_p son las movilidades de electrones y huecos, y

D_n y D_p son las constantes de difusión de electrones y huecos.

En general la dinámica de recombinación se resume en la siguiente expresión que contiene procesos monomoleculares y de alto orden.

$$\frac{dn}{dt} = G - k_1n - k_2n^2 - k_3n^3 = G - nR_T(n) \quad (2.2)$$

Donde G es la razón de generación de cargas, k_1 es la razón de recombinación de carga monomolecular, k_2 la razón de recombinación bimolecular electrón-hueco, k_3 la razón de recombinación Auger y $R_T(n)$ la razón de recombinación de carga total, dada por :

$$R_T = k_1 + nk_2 + n^2k_3 \quad (2.3)$$

A continuación, se revisan los mecanismos asociados con estas tres formas de recombinación:

Recombinación monomolecular (mediada por trampas):

Es un proceso que involucra 'una sola partícula', la cual en un semiconductor típico puede ser un electrón de la banda de conducción, un hueco de la banda de valencia o un excitón compuesto de un par electrón-hueco enlazado. En teoría las especies predominantes en perovskita a temperatura ambiente son las cargas libres, lo cual está basado en los valores relativamente bajos de la energía de enlace del excitón reportado a temperatura ambiente ([34], [35], [36]). Es importante mencionar que los distintos alores reportados de la constante de balance monomolecular k_1 oscila entre $5 - 21 \times 10^6 s^{-1}$, dependiendo de factores como la densidad de trampas, su energía y el proceso de fabricación.

Particularmente al analizar la razón de recombinación k_1 en MAPI en un rango de 8K a 340K se obtuvo que k_1 disminuye al bajar temperatura, tal dependencia es consistente con el atrapamiento de cargas por impurezas ionizadas -al bajar temperatura las cargas donadoras regresan a las impurezas ionizadas- en efecto pasivándolas [18]. De tal forma que los estudios teóricos y experimentales sugieren la presencia de trampas superficiales en MAPI.

Por otro lado, cuando hay alta densidad de portadores de carga, la dinámica de los portadores es rápida, indicando que el proceso de recombinación involucra más de un portador, tal como en la recombinación bimolecular (hueco-electrón) o recombinación Auger.

Recombinación bimolecular:

El proceso de recombinación entre electrones y huecos en un semiconductor de banda directa se puede ver como recombinación radiativa de fotones intrínseca, que se relaciona directamente con el proceso inverso de absorción de luz. La razón de recombinación bimolecular k_2 debería mostrar una dependencia significativamente menor en el procesamiento del material en comparación con la recombinación de carga asistida por trampas(monomolecular), su valor oscila entre $0,6 - 14 \times 10^{-10} cm^3/s$ a temperatura ambiente, la cual es comparable con la constante de recombinación bimolecular ($\sim 4 \times 10^{-10} cm^3/s$) del semiconductor inorgánico GaAs. En [18] se sugiere que los haluros ligeros y los metales tienen tasas de recombinación bimolecular altas. La recombinación bimolecular toma lugar en la perovskita en bulto, mientras que la recombinación asistida por trampas toma lugar en las interfaces del material (HTL: hole transport layer/perovskita, y perovskita/ETL: electron transport layer) en las paredes del cristal (GBs).

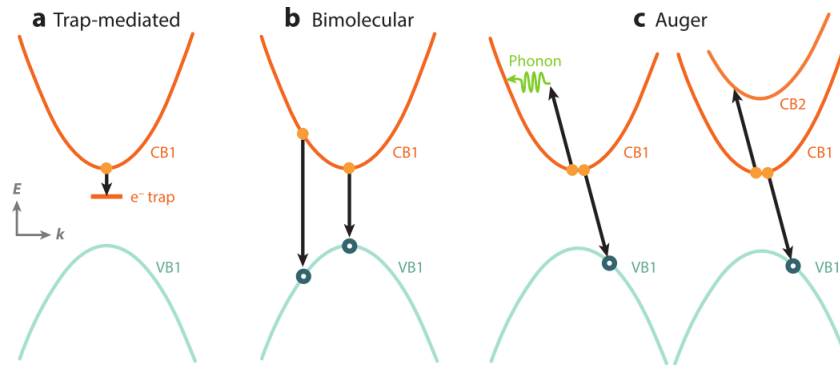


Figura 2.8: Representación esquemática de los mecanismos de recombinación en haluros de perovskita híbridos [23]. a) asistido por trampas es un proceso monomolecular que involucra la captura de un electrón o de un hueco en un estado de trampa específico. b) recombinación bimolecular puede ocurrir entre electrones y huecos desde (CBM \rightarrow VBM) o de estados con más alta energía. c) recombinación Auger es un proceso de alto orden que involucra por lo menos tres partículas. La energía de un electrón (o hueco) se transfiere a otro electrón (o hueco) para permitir recombinación no radiativa con un hueco (o electrón). Todos los procesos satisfacen la conservación de energía y momento.

Recombinación Auger (trimolecular no radiativa):

Es un proceso de muchos cuerpos que involucra recombinación de un electrón con un hueco, acompañado por transferencia de momento y energía a otro electrón o hueco, depende fuertemente de la densidad de carga. La recombinación Auger involucra dos electrones libres y un hueco, o dos huecos libres y un electron respectivamente [37]. Para dicho estudio se utiliza la teoría estadística de Shockley Read Hall. El proceso Auger que involucra trampas está ilustrado en Fig.2.9. La constante de balance para Auger varía entre $0,2 - 10 \times 10^{-28} \text{cm}^6 \text{s}^{-1}$

En general la tasa de recombinación Auger en semiconductores es altamente influenciada por la conservación de energía y momentum en el proceso de interacción de muchos cuerpos Fig.2.8c). Una consecuencia es la alta dependencia de la razón de recombinación Auger respecto a la estructura de bandas. Adicionalmente, la recombinación Auger puede ser afectada por impurezas y, como lo ilustra la Fig.2.8c), por fonones que actúan como aceptores y donadores de momentum.

Para E_g considerablemente mayor, el coeficiente de recombinación k_3 disminuye, por que en el proceso Auger la recombinación no radiativa de un par electrón-hueco a través del gap, es facilitada por excitación de una tercer carga (electrón o hueco) a un estado más alto de energía. El proceso Auger debe conservar tanto energía como momentum. Por lo que al aumentar el ancho de banda prohibido, la conservación de momento es más difícil de cumplir, del tal forma que disminuye la recombinación Auger[38].

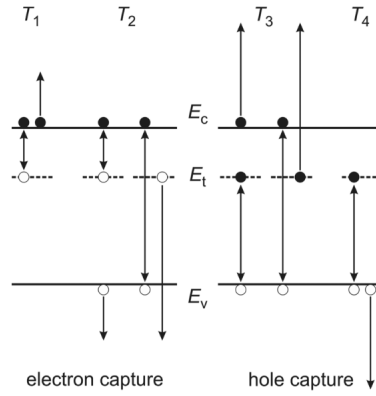


Figura 2.9: Interacción entre cargas libres y defectos, que resulta en captura del electrón (con coeficientes T_1 y T_2) y captura de huecos (con coeficientes T_3 y T_4) respectivamente. Las bandas de conducción y de valencia se denotan como E_C y E_V , mientras que E_t representa la profundidad de la trampa.

En la Fig.2.9 se muestran cuatro procesos que se pueden resumir usando cuatro coeficientes de transición:

(a) Dos electrones e y una trampa vacía h_t se transforman en un electrón e^* y un electrón atrapado e_t de acuerdo a la reacción $2e + h_t \longleftrightarrow e^* + e_t$

(b) Un electrón e , un hueco y una trampa vacía se transforman en un hueco h^* y un electrón atrapado: $e + h + h_t \longleftrightarrow h^* + e_t$

(c) un electrón, un hueco y un electrón atrapado se transforman en un electrón y una trampa vacía: $e + h + e_t \longleftrightarrow e^* + h_t$

(d) Dos huecos y un electrón atrapado se transforman en un hueco y una trampa vacía: $2h + e_t \longleftrightarrow h^* + h_t$.

Por lo que los procesos 1 y 2 resultan en captura de un electrón y los procesos 3 y 4 en la captura de un hueco.

Recientemente varios autores han propuesto modelos que explican el proceso de generación-recombinación en perovskita, entre los cuales sobresalen recombinación asistida por trampas, no radiativa, monomolecular, bimolecular y Auger. La recombinación asistida por trampas fue corroborado en [29] utilizando modelos n i p y p i n de $CH_3NH_3PbI_3$, y se propone que hay trampas cargadas positivamente en las fronteras del cristal, y cuando se generan electrones (por fotoexcitación), estos van hacia las trampas y las neutralizan. Sin embargo por otros autores ha sido descrito como un mecanismo de pérdida de energía [28], que se da debido a la presencia de canales primarios de recombinación, como las fronteras del cristal (GBs: grain boundaries) y las interfaces. El proceso también se ha verificado con fotoluminiscencia y espectroscopía de absorción. Su comportamiento queda descrito analíticamente con una ecuación que involucra atrapamiento de una sola carga y recombinación radiativa. Este proceso se da cuando electrones o huecos en E_g se recombinan con huecos o electrones en las bandas de valencia y conducción; E_V ó E_C . Otra técnica que se ha usado para corroborar el tipo de generación es OPTP (optical pump terahertz probe), que consiste en monitorear el movimiento de los portadores una vez que han sido excitados, y estos autores proponen que el mecanismo dominante es el de recombinación monomolecular [18].

2.4. Estructura de bandas.

Los orbitales atómicos de dos átomos se pueden combinar linealmente para formar orbitales moleculares de enlace y anti-enlace, simbolizados por σ y σ^* respectivamente. Si se considera un gran número de átomos 'N' cuyo orden de magnitud sea similar al número de Avogadro, esos orbitales serán cercanos en nivel de energía y comenzarán a traslaparse, creando una banda definida de enlace (banda de energía altamente ocupada o banda de valencia) y banda de orbitales antienlazados (banda de energía desocupada ó banda de conducción). La región energética vacía entre la banda de valencia y la banda de conducción es el ancho de banda prohibido ' E_g '.

En un semiconductor la banda de valencia está completamente llena con electrones en estados enlazados, por lo que no ocurre conducción, sin embargo conforme aumenta la temperatura, los electrones en la banda de valencia adquieren suficiente energía para ser promovidos a través del ancho de banda prohibido hasta la banda de conducción. En semiconductores la temperatura por encima de $0K$ es suficiente para promover los electrones. El ancho de banda de un semiconductor se encuentra en un rango de energía de $0eV < \Delta E_g < 3eV$. Las perovskitas híbridas son semiconductores de ancho de banda prohibido directo, el cual varía de 1,61 eV a 1,55 eV al cambiar temperatura de 300 K a 150 K. Otro factor que cambia el valor del ancho de banda prohibido es el tamaño y la forma del catión ' $CH_3NH_3^+$ ' [39].

La estructura de bandas de la perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ depende principalmente de los componentes inorgánicos, que forman un octaedro de plomo-yodo $[PbI_6]^{-4}$, ya que la perovskita tiene cadenas desordenadas de alquilamonio ($C_nH_{2n-1}NH_3^+$) con diferentes orientaciones, lo que hace difícil determinar la estructura del cristal.

En la Fig.2.10 se presenta un diagrama de enlaces para el cluster $[PbI_6]^{-4}$ (0-D), donde los estados desocupados más bajos (banda de conducción) están formados por $Pb\ 6p - I\ 5s\ \sigma$ y $Pb\ 6p - I\ 5p\ \pi$ orbitales anti-enlace. Los estados más altos ocupados (banda de valencia) se pueden descomponer en tres partes; $Pb\ 6s - I\ 5p$ orbitales σ anti-enlace en la cima de los estados, orbitales en la mitad de la región de energía $I\ 5p$ y $Pb\ 6p - I\ 5p$ orbitales σ enlazados $I\ 5s$ así como orbitales π $Pb\ 6p - I\ 5p$ antienlazados en la parte inferior del estado [40]. Como se puede ver las propiedades electrónicas quedan determinadas predominantemente por el octaedro PbX_6 [41].

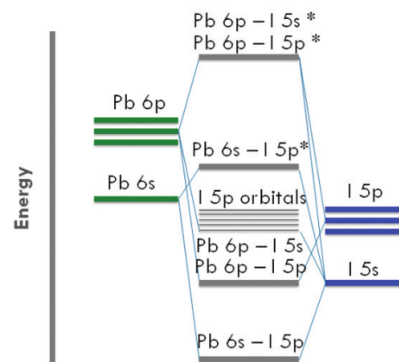


Figura 2.10: Diagrama de enlace del cluster $[PbI_6]^{-4}$ 0-dimensional.

En la Fig.2.10, s y p son orbitales (funciones de onda ó estados cuánticos) los cuales son solución de la ecuación de Schrödinger. La combinación de estas funciones de onda se conoce como 'híbrido' y el proceso para crearlas se llama 'hibridización'. En el trabajo [41] examinaron el acomplamiento

entre la molécula orgánica $CH_3NH_3^+$ y la cadena inorgánica $Pb - X$ y encontraron que es muy débil, por que no muestra un traslape considerable de los orbitales, tampoco se encontró enlace covalente entre la molécula orgánica y la cadena $Pb - X$, ni enlace de hidrógeno. Pero si se verificó que la molécula orgánica puede rotar facilmente debido al acoplamiento débil con los elementos inorgánicos.

Particularmente la estructura electrónica de las perovskitas de haluro de plomo orgánicas se han examinado por varios grupos de investigación ([20], [42], [43]) utilizando teoría funcional de la densidad (DFT). Por ejemplo la Fig. 2.11 muestra una representación esquemática de la estructura de bandas calculada para $MAPbI_3$ a temperatura ambiente, cerca de un punto de simetría R asociado con la absorción del ancho de banda. El máximo de la banda de valencia (VBM) en R está formado por estados antienlazados derivados de hibridaciones de los orbitales $5p$ de yodo y los orbitales $6s$ de plomo, mientras que el mínimo de la banda de conducción (CBM) está formado principalmente por orbitales vacíos $6p$ de plomo [12]. La naturaleza pesada del plomo y de los iones de yodo dan lugar a un significativo acoplamiento espín-órbita, disminuyendo la separación del ancho de banda prohibido y causando división de los estados de la banda de conducción, formando así el mínimo de la banda de conducción. Las transiciones ópticamente permitidas de VBM a CBM en R corresponde a la energía de ancho de banda prohibido E_g como se muestra en la Fig. 2.11 b). Existe una conexión entre los puntos M y R del espacio recíproco, que permiten la fotogeneración de pares electrón-hueco en un amplio rango de longitudes de onda en el visible.

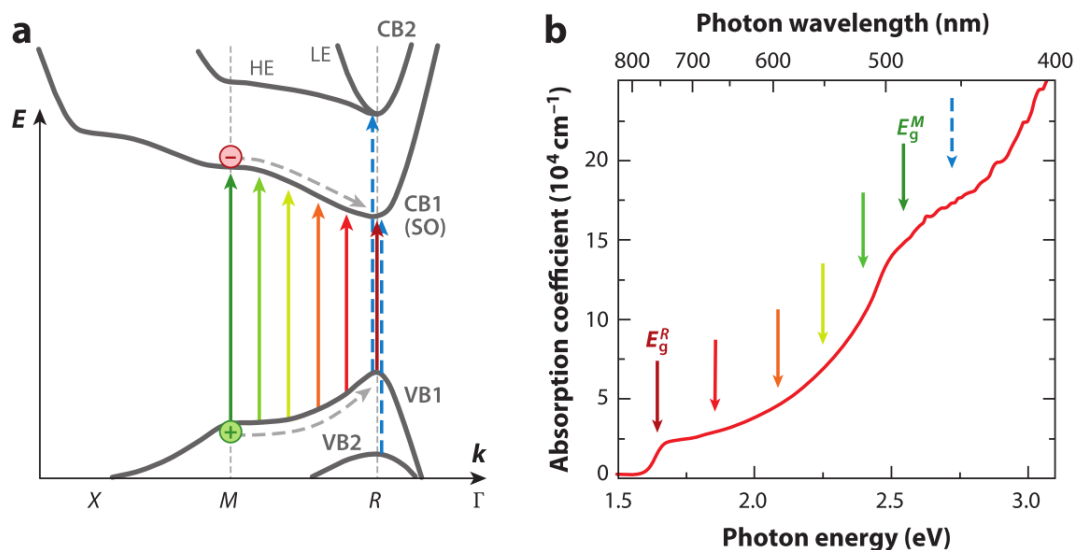


Figura 2.11: a) Estructura electrónica de bandas de $MAPbI_3$, obtenida de las referencias (40 y 45) los cálculos de la teoría funcional de la densidad de . Las flechas coloreadas apuntando hacia arriba representan transiciones electrónicas permitidas. CB es la banda espín-órbita, mientras que CB2 comprende estados HE y LE de acuerdo a las referencias 40 y 45. Las líneas azules punteadas indican transiciones dipolares permitidas $VB2 \rightarrow CB1$ y $VB1 \rightarrow CB2$ en el punto R . b) Espectro de absorción donde se muestra que un continuo de transiciones electrónicas entre R y M da lugar a fuerte absorción en el rango visible. Abreviaciones: CB, banda de conducción; CBM, mínimo de la banda de conducción; HE, electron pesado; LE, electron ligero; VB, banda de valencia; VBM, máximo de la banda de valencia.

Capítulo 3

Fundamentos de Fuerza foto-electromotriz.

3.1. Descripción teórica del efecto.

La configuración experimental para observar el efecto foto-FEM es similar al análisis teórico del grabado holográfico en cristales fotorrefractivos, solo que para foto-FEM se coloca una resistencia de carga R_L para medir la caída de voltaje, mismo que es proporcional a la corriente foto-FEM que fluye a través de la muestra de perovskita. La resistencia de carga debe ser mucho más pequeña que la impedancia intrínseca de la muestra Z_S . También se asume que los electrodos depositados en la película delgada son de naturaleza ohmica, lo cual garantiza un flujo de corriente en DC sin bloqueos, limitado solo por la impedancia de la muestra y por la distribución uniforme de campo eléctrico $E_0 = U_0/L_x$ en DC cuando se aplica un voltaje externo U_0 .

Dos haces mutuamente coherentes que se cruzan, un haz de referencia R y un haz de señal, forman un patrón de interferencia en la muestra de perovskita. El patrón más simple es el estacionario sinusoidal, cuya distribución de intensidad está dada por la ecuación 3.1.

$$I(x) = I_0[1 + m \cos(Kx)] = I_0[1 + \frac{m}{2} \exp(iKx) + \frac{m}{2} \exp(-iKx)] \quad (3.1)$$

Donde I_0 es el nivel promedio de intensidad de luz $I_0 = I_S + I_R$, el contraste está dado por $m = 2\sqrt{(I_S I_R)/(I_S + I_R)}$. Se considera que la muestra es iluminada uniformemente a lo largo de x y y , es decir $I_0, m = \text{const}(x, y)$. Además ya que la difracción no está involucrada en el experimento, se asume que la polarización de los haces (que siempre es la misma) no es de gran importancia en la configuración, lo cual quiere decir que la fotoexcitación no depende de la polarización, tal y como ocurre en efecto fotogalvánico. En cuanto a la muestra, se asume baja absorción óptica $\alpha \ll d^{-1}$ y se ignora el posible sombreado cerca de los electrodos.

El patrón de interferencia movible es aún más elaborado, con velocidad constante $v = \Omega/K$.

$$I(x) = I_0[1 + m \cos(Kx - \Omega t)] = I_0[1 + m[\frac{\exp[i(Kx - \Omega t)] + \exp[-i(Kx - \Omega t)]}{2}]] \quad (3.2)$$

$$I(x) = I_0[1 + \frac{m}{2} \exp[-i\Omega t] \exp[iKx] + \frac{m}{2} \exp[i\Omega t] \exp[-iKx]] \quad (3.3)$$

En estas ecuaciones Ω es la frecuencia angular de oscilación de la intensidad de la luz en cada punto del patrón de franjas corrientes, misma que se introduce en el haz de señal del interferómetro vía el modulador acusto-óptico.

Otro tipo de patrón de interferencia es el vibrante, donde Δ/K representa la amplitud de las oscilaciones. De forma experimental esta amplitud se introduce por medio de un modulador electro-óptico de fase o un espejo vibrante en un brazo del interferómetro.

$$I(x) = I_0[1 + m \cos[Kx - \Delta \sin(\Omega t)]] \quad (3.4)$$

$$I(x) = I_0[1 + \frac{m}{2} \exp[-i(\Delta \sin(\Omega t))] \exp(iKx) + \frac{m}{2} \exp[i(\Delta \sin(\Omega t))] \exp(-iKx)] \quad (3.5)$$

La ecuación 3.4 no nos permite una representación simple en términos de variable compleja para valores no específicos de la amplitud de oscilación. Pero puede ser simplificado para amplitudes de oscilación pequeñas ($\Delta \ll 1$).

Usando la ecuación 3.4 y aplicando $\cos(A - B) = \cos(A) \cos(B) + \sin(A) \sin(B)$:

$$I(x) = I_0[1 + m[\cos(Kx) \cos(\Delta \sin(\Omega t)) + \sin(Kx) \sin(\Delta \sin(\Omega t))]] \quad (3.6)$$

Usando el hecho de que el coseno de una cantidad muy pequeña es uno, así como la aproximación del seno de un ángulo pequeño en 3.6:

$$I(x) = I_0[1 + m[\cos(Kx) + \Delta \sin(Kx) \sin(\Omega t)]] \quad (3.7)$$

En la ecuación 3.7, se usa producto de seno $\sin A \sin B = 1/2 \cdot (\cos(A - B) - \cos(A + B))$ y ecuación de Euler:

$$I(x) = I_0[1 + m[\cos(Kx) + \frac{\Delta}{2} \cos(Kx - \Omega t) - \frac{\Delta}{2} \cos(Kx + \Omega t)]] \quad (3.8)$$

$$I(x) = I_0[1 + \frac{m}{2}(e^{iKx} + e^{-iKx}) + \frac{\Delta m}{4}(e^{i(Kx - \Omega t)} + e^{-i(Kx - \Omega t)}) - \frac{\Delta m}{4}(e^{i(Kx + \Omega t)} + e^{-i(Kx + \Omega t)})] \quad (3.9)$$

El patrón en la ecuación 3.9 puede ser representado como una superposición de iluminación espacial uniforme con intensidad I_0 (primer término), un patrón de interferencia estacionario sinusoidal con intensidad efectiva mI_0 (segundo término) y finalmente por una pareja de patrones oscilantes (en amplitud) recorridos $\Lambda/4$ a lo largo del eje 'x' con una intensidad máxima de $\Delta m I_0$ y cuya velocidad es $v = \pm \Omega/K$ con intensidades efectivas $\pm \Delta m I_0/2$ para patrones desplazados a la derecha (+) y a la izquierda (-).

3.2. Ecuaciones y aproximaciones.

Dado que se ignora el fenómeno de auto-difracción de los haces, se ignoran las ecuaciones que contribuyen a formar el holograma de fase y se tomarán en cuenta solo aquellas que involucran la formación de la 'rejilla de carga espacial' así como la rejilla de fotoportadores. Una de esas ecuaciones es la ecuación de Poisson (3.10).

$$\nabla \cdot (\hat{\epsilon}\epsilon_0 \vec{E}_{sc}(\vec{r}, t)) = \rho(\vec{r}, t) \quad (3.10)$$

Donde $\rho(\vec{r}, t)$ es la densidad de carga espacial y E_{sc} es el campo eléctrico de carga espacial. En aproximación unidimensional para un medio isotrópico, el tensor dieléctrico se reduce a un escalar ($\hat{\epsilon} = \epsilon$), por lo que la ecuación 3.10 se transforma en:

$$\frac{\partial E_{sc}(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial \rho(x, t)}{\epsilon\epsilon_0} \quad (3.11)$$

Esta relación integro-diferencial entre $E(x, t)_{sc}$ y $\rho(x, t)_{sc}$ quiere decir que al hacer variaciones espaciales en el campo eléctrico, se generan cambios en la densidad de carga espacial, tal como en Fig.4.4b) cuyo desplazamiento espacial entre ambos patrones es de $\pi/2$.

La ecuación de continuidad expresa la conservación de portadores de carga. El lado derecho de la ecuación 3.12 representa el flujo de corriente de difusión y deriva, mismo que solo puede ser generado cuando la densidad de carga $\rho(x, t)$ varía temporalmente.

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) \quad (3.12)$$

El caso unidimensional se reduce a :

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j(x, t)}{\partial x} \quad (3.13)$$

Se usa la ecuación 3.11 para dar lugar a la ecuación 3.14 en términos del campo eléctrico de carga espacial:

$$\frac{\partial^2 E_{sc}(x, t)}{\partial x \partial t} = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \frac{\partial j(x, t)}{\partial x} \quad (3.14)$$

Al integrar ambos lados de la ecuación 3.14 respecto a 'x' se obtiene la ecuación 3.15 que representa la densidad total de corriente $j(t)$, incluyendo en particular la corriente de desplazamiento (primer término del lado derecho), misma que es espacialmente uniforme, mientras que el segundo término es espacialmente periódico.

$$j(t) = \epsilon\epsilon_0 \frac{\partial E_{sc}(x, t)}{\partial t} + j(x, t) \quad (3.15)$$

De la ecuación 3.15 es evidente que la densidad total de corriente es el resultado de las contribuciones de la corriente de desplazamiento y el comportamiento de las corrientes de difusión y deriva.

Otra ecuación importante para la formación de la 'rejilla de carga espacial' y la señal foto-FEM es la de densidad de corriente $j(x, t)$, misma que está en términos de la suma de las componentes de difusión y deriva 3.16 y solo se considera un tipo de portador de carga, así como desplazamiento de corriente en el eje 'x' e iluminación homogénea en el eje 'y'.

$$j(x, t) = e\mu n(x, t)E(x, t) + eD \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \quad (3.16)$$

En esta ecuación, e es la unidad de carga, μ , D y $n(x,t)$ son la movilidad, coeficiente de difusión y la concentración de portadores de carga en condiciones estacionarias respectivamente y $E(x,t) = E_{cs} + E_0$ es el campo eléctrico total en esta sección transversal de la muestra. Esta ecuación no toma en cuenta la conductividad oscura σ_d , por lo que no es necesario incluir intensidad oscura I_d ni contraste efectivo m_{eff} del patrón de interferencia. Dado que no se considera que la polarización afecte el transporte de carga, esta ecuación representa la forma más simple de densidad de fotocorriente.

La última ecuación necesaria para representar la concentración de portadores de carga en movimiento en un fotoconductor monopolar es la de balance, que en el caso más simple tiene la forma:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = g(x,t) - \frac{n(x,t)}{\tau} + \frac{1}{e} \frac{\partial j(x,t)}{\partial x} \quad (3.17)$$

Aquí $g(x,t) = \beta\alpha I(x,t)/\hbar\omega$ es la razón de generación de fotoportadores (β es la eficiencia cuántica de fotoconductividad y $\hbar\omega$ es la energía del fotón) y τ es el tiempo de vida promedio de las cargas. La razón de generación de fotoportadores solo depende de la intensidad de la luz $I(x,t)$.

Como resultado de la formación de la 'rejilla de carga espacial' ocurre una redistribución espacial de carga eléctrica, generando cambios en la población de cargas atrapadas en esos centros, si estos cambios espacialmente periódicos son significantes como para cambiar la razón de generación y atrapamiento de los portadores móviles, se usará una ecuación más general para la razón de generación (en términos de la concentración de donadores en un punto en específico del espacio y tiempo $N(x,t)_D$), de igual forma el tiempo de vida de las cargas dependería de la concentración de aceptores $N(x,t)_A$.

La ecuación de balance 3.17 es cero cuando se puede despreciar $\partial n(x,t)/\partial t$ comparado con $n(x,t)/\tau$. Esto es una aproximación válida para condiciones estacionarias de iluminación. En contraste con los experimentos foto-FEM donde se utiliza un patrón de interferencia no estacionario, y por lo tanto el tiempo de cambio en el patrón ($1/\Omega$) es comparable o más pequeño que el tiempo de vida de los portadores; $(1/\Omega) \leq \tau$, en este caso se usa la ecuación 3.17.

La corriente que fluye a través de la muestra, y que se mide a través de los electrodos, en el experimento foto FEM es $J(t) = j(t)S$, donde $S = dL_y$, calculando la integral de ambos lados de 3.15, se obtiene;

$$j(t)(x)\|_0^{L_x} = \epsilon\epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{L_x} E_{cs}(x,t)dx + \int_0^{L_x} j(x,t)dx \quad (3.18)$$

La primera integral del lado derecho es igual a cero, como se puede ver a continuación;

$$\int_0^{L_x} E_{cs}(x,t)dx = - \int_0^{L_x} \frac{\partial}{\partial x} \phi_{sc}(x,t)dx = - \frac{d}{dx} \int_0^{L_x} \phi_{sc}(x,t)dx = -[\phi_{sc}(L_x,t) - \phi_{sc}(0,t)] = 0 \quad (3.19)$$

La integral anterior es cero debido a la naturaleza del potencial del campo eléctrico (la diferencia de potencial entre electrodos es cero) y por que la muestra está en una configuración de cortocircuito.

De la ecuación 3.18, se observa que solo queda el segundo término, mismo que es la suma de las componentes de deriva y difusión de corriente, como se muestra en la ecuación 3.16, entonces se obtiene:

$$j(t) = \frac{1}{L_x} \int_0^{L_x} e\mu \cdot n(x, t) E(x, t) dx + \frac{1}{L_x} \int_0^{L_x} eD \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} dx \quad (3.20)$$

La contribución de la componente de difusión (segundo término de la ecuación 3.20) es:

$$\frac{eD}{L_x} \int_0^{L_x} \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} dx = \frac{eD}{L_x} \frac{d}{dx} \int_0^{L_x} n(x, t) dx = \frac{eD}{L_x} [n(L_x, t) - n(0, t)] \quad (3.21)$$

Resulta lógico pensar que concentración de portadores de carga en electrodos opuestos tiene el mismo valor, el resultado de evaluar el segundo término del lado derecho es igual a cero, por lo que el término de difusión no tiene contribución en la obtención de la corriente total de la muestra, quedando solamente la corriente de deriva (primer término).

Para calcular esta integral de la componente de deriva, se debe tener en cuenta que es un patrón de luz sinusoidal, mismo que se puede realizar sobre un periodo espacial. Entonces la integral 3.20 queda como;

$$j(t) = \frac{1}{\Lambda} \int_0^{\Lambda} e\mu n(x, t) E_{cs}(x, t) dx = \frac{1}{\Lambda} \int_0^{\Lambda} e\mu n_0 (E_{sc}(x, t) + E_0) dx = \frac{1}{\Lambda} e\mu n_0 E_0(x)|_0^{\Lambda} = e\mu n_0 E_0 \quad (3.22)$$

La ecuación anterior es el resultado de considerar que $E(x, t) = E(x, t)_{sc} + E_0$, y como se había visto la integral de $E(x, t)_{sc}$ tiene contribución nula. Además se obtuvo en la integral de la componente de difusión que la concentración de carga tiene el mismo valor en ambos electrodos, entonces en un periodo Λ ese valor es constante (n_0), finalmente se obtiene la fotocorriente convencional dada por la ley de Ohm: $j_0 = \sigma_0 E_0 = e\mu n_0 E_0$, misma que se observa al aplicar un voltaje externo a la muestra.

En resumen, al usar la ecuación de Poisson 3.11, continuidad 3.14, balance 3.17 y densidad de corriente 3.16 se han obtenido expresiones para las amplitudes del 'campo de carga espacial E_{sc} ' y la concentración de portadores de carga $n(x, t)$. Además usando la integral de la corriente de deriva 3.22 se calcularon contribuciones adicionales a la corriente total a través de la muestra, asociada con la componente estacionaria del patrón de interferencia (corriente estacionaria holográfica) y con la componente temporal de este patrón (corriente foto-FEM). Para simplificar los cálculos se usa aproximación de bajo contraste del patrón de interferencia ($m \ll 1$), de hecho las amplitudes $E(x, t)_{sc}$ y $n(x, t)$ se consideran pequeñas y proporcionales al contraste m . Entonces de acuerdo a la ecuación 3.22, la amplitud de foto-FEM será proporcional a la segunda potencia de m ya que es el resultado de la interacción de dos distribuciones espacialmente periódicas, $E(x, t)_{sc}$ y $n(x, t)$.

3.3. Foto-FEM en conductores monopolares.

El óxido doble de bismuto y silicio $Bi_{12}SiO_{20}$ es un cristal fotorrefractivo, considerado un buen ejemplo de fotoconductor monopolar que puede ser usado como modelo de referencia para comparar la señal foto-FEM de cristales de perovskita.

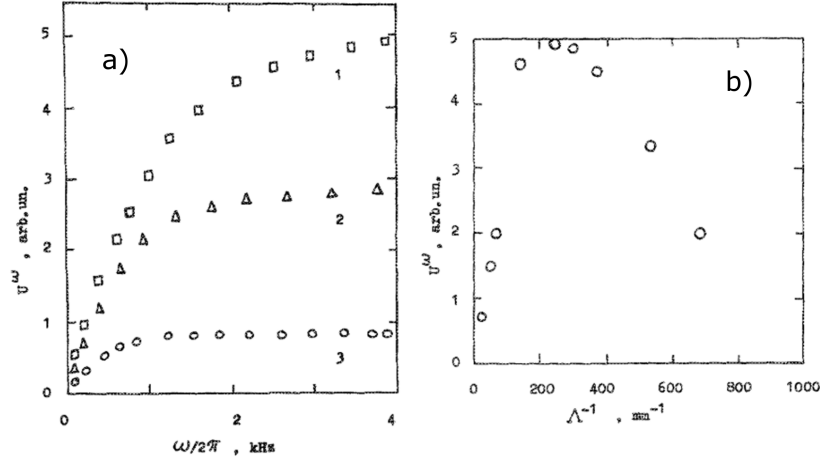


Figura 3.1: a) Amplitud de la señal de fuerza foto-electromotriz no estacionaria en función de la frecuencia de modulación (BSO; $\lambda = 633\text{nm}$; $E_0 = 0$; $\Lambda = 20\mu\text{m}$; $m \approx 0,9$; I_0 , mW/mm^2 : (1) 160, (2) 80, (3) 32; $\Delta \approx 0,1$ rad), b) Amplitud de la señal de fuerza foto-electromotriz en función del periodo espacial del patrón de interferencia $\lambda = 633\text{nm}$; $E_0 = 0$; $\Lambda = 20\mu\text{m}$; $m \approx 0,9$; $I_0 \approx 40\text{mW}/\text{mm}^2$, $\omega/2\pi = 1\text{kHz}$; $\Delta \approx 0,1$ rad [44].

En el caso más simple, la amplitud compleja del primer armónico (con frecuencia ω)[45] de la corriente total a través de una muestra en corto-circuito, cuando no se aplica campo externo y la longitud de deriva por lo tanto es cero queda de la siguiente forma:

$$j_{\Sigma}^{\omega} = \frac{m^2 \Delta}{2} \frac{\sigma_0}{1 + K^2 L_D^2} E_D \frac{-i\omega/\omega_0}{1 + i\omega/\omega_0} \quad (3.23)$$

De la Fig.3.1a) dado por U^{ω} vs $\omega/2\pi$ se obtienen características importantes del efecto: I) la amplitud de la señal de salida aumenta linealmente hasta cierta frecuencia de corte ω_0 , II) para frecuencias de modulación $\omega \geq \omega_0$, la señal muestra una respuesta plana consistente con la ecuación 3.23. En cuanto a la dependencia de intensidad $U^{\omega}(I_0)$ para $\omega \geq \omega_0$ se observa que la amplitud de la señal j^{ω} es proporcional a la conductividad σ_0 ya que el cociente de frecuencias se convierte en una constante y crece de forma cuasi-lineal respecto a I_0 , además de observa que ω_0 crece al aumentar I_0 . Así mismo el signo de las cargas fotoinducidas se pueden determinar directamente, es decir, para electrones el signo de fotocorriente coincide con la dirección en la cual se mueve el patrón de interferencia, mientras que para huecos el signo de la señal es opuesto Fig. 3.1b).

3.4. Foto-FEM en conductores bipolares.

Se desarrolla un modelo de foto-FEM con rejilla corriente (RG: running grating)[44] en semiconductores bipolares, donde la relajación en fotoconductividad se expresa de forma general para ambos tipos de portadores de carga. El modelo fué probado experimentalmente sobre una película policristalina de yoduro de metilamonio y plomo (MAPbI_3), comunmente usada para fabricación de fotovoltaicos. Se demuestra que esta técnica evita los problemas de estabilidad intrínseca y permite inferir importantes propiedades de transporte y recombinación (longitud de difusión, así como el tiempo de relajación del portador) y por lo tanto permite proponer un mecanismo de

fotoconductividad.

Se considera un fotoconductor iluminado con un patrón corriente sinusoidal de luz, con velocidad constante $v = \Omega/K$ (Ω y K son la frecuencia temporal y espacial respectivamente). La intensidad resultante se escribe en términos de su amplitud compleja como:

$$I(x, t) = I^0 + I^1 \exp(i\Omega t - iKx) \quad (3.24)$$

Donde x y t son las coordenadas espaciales y temporales. La razón I^1/I^0 se determina del contraste del patrón de franjas, mismo que se asume pequeño ($m \ll 1$). Esta aproximación permite aplicar el procedimiento de linealización, con respecto a este pequeño parámetro, lo que se está haciendo es una aproximación estándar para consideraciones teóricas. En adelante las cantidades relevantes se escribirán en forma de amplitudes complejas.

La teoría de fotoconductores bipolares como GaAs y MAPI es diferente a la presentada anteriormente, por lo que se procederá a obtener expresiones para la distribución de densidad de fotoportadores n , así como para el campo eléctrico de carga espacial E_{sc} producido con una rejilla corriente de intensidad de luz. Se asume que las cargas son fotogeneradas por excitación banda-banda, con tasas de generación iguales para electrones y huecos $g_e(x, t) = g_h(x, t)$.

$$g(x, t) = g^0 + g^1 \exp(i\Omega t - iKx) \quad (3.25)$$

En la siguiente ecuación la densidad de corriente está en términos de dos cargas (el subíndice e y el signo $+$ es para electrones, y el subíndice h y el signo $-$ es para huecos).

$$j_{e,h} = e\mu_{e,h}n_{e,h}E_{sc} \pm eD_{e,h} \frac{\partial n_{e,h}}{\partial x} \quad (3.26)$$

Donde $j_{e,h}$ son las densidades de corriente, $\mu_{e,h}$ son las movilidades, $D_{e,h} = k_B T \mu / e$ son los coeficientes de difusión, $k_B T$ es el producto de la constante de Boltzmann y la temperatura, y e es la carga del electrón.

Generalizando la ecuación 3.14 para dos tipos de portadores, se obtiene:

$$-\frac{\partial(j_e + j_h)}{\partial x} = \frac{\partial \rho}{\partial t} = \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial^2 E_{sc}}{\partial x \partial t} \sim 0 \quad (3.27)$$

Donde ϵ es la constante dieléctrica y ρ es la densidad de carga espacial. En adelante asumiremos que el tiempo de relajación dieléctrica del material $\tau_{di} = \epsilon \epsilon_0 / \sigma_0$ (donde σ_0 es la conductividad promedio) es muy pequeño. Las películas delgadas (200 nm) estudiadas en esta tesis, tienen una resistencia de 10 M Ω al iluminarla, lo que permite estimar la frecuencia de relajación dieléctrica en un rango de 100 MHz (más alto que el rango de frecuencia del experimento). Por lo que la dinámica relevante es debida a las diferentes respuestas en frecuencia a la intensidad de luz modulada para la conductividad de electrones y huecos. Entonces asumimos que la corriente total es espacialmente uniforme, y para la densidad de corriente de electrones y huecos que varía espacialmente, se tiene la siguiente expresión:

$$j_e^1 = j_h^1 \quad (3.28)$$

Para definir por completo el sistema es necesario agregar ecuaciones de balance para electrones y huecos.

$$\frac{\partial n_{e,h}}{\partial t} = g + f_{e,h} \mp \frac{\partial j_{e,h}}{\partial x} \quad (3.29)$$

Donde f describe las contribuciones de todos los procesos de recombinación y atrapamiento, que incluye recombinación directa (con o sin luminiscencia), recombinación asistida por trampas y desatrapamiento térmico de trampas profundas.

La profundidad de trampas, la concentración de las mismas, así como la sección transversal varía de una muestra a otra, y por lo general se desconocen los parámetros para una película en particular. Por lo que la solución exacta a la ecuación de balance es un tanto complicada. Sin embargo como se muestra en la Ref.[46] se puede aplicar una aproximación semi-fenomenológica para evitar este problema. En esta aproximación, toda la información relevante de las trampas está contenida en la dependencia de frecuencia de la concentración de carga $n^1(\Omega) = g^1\tau(\Omega)$ (3.28, 3.29), por lo que se asume que las ecuaciones de balance se resuelven para un nivel arbitrario, para el caso de iluminación periódica (en el tiempo) espacialmente uniforme ($K = 0$) sin términos de corriente. De hecho, para el caso de una sola carga se puede obtener experimentalmente una dependencia de la fotocorriente modulada (si electrones y huecos están presentes, esos experimentos dan como resultado una suma de las contribuciones de electrones y huecos). Posteriormente los términos se colocan en la siguiente expresión:

$$n_{e,h}^1(\Omega) \left(= g^1 - \frac{iKj_{e,h}^1}{e} \right) \tau_{e,h}(\Omega) \quad (3.30)$$

Donde $\tau_{e,h}$ son los tiempos de vida complejos de electrones y huecos dependientes de la frecuencia. La densidad de corriente SG está dada por:

$$J_{RG} = \frac{1}{2} Re(E_{sc}^* (e\mu_e n_e^1 + e\mu_h n_h^1)) \quad (3.31)$$

Esto da lugar a:

$$J_{RG} = \frac{Kk_B T/e}{|1 + K^2 L^2(\Omega)|^2} \frac{Im(\sigma_e^{1*}(\Omega)\sigma_h^1(\Omega))}{\sigma_e^0 + \sigma_h^0} \quad (3.32)$$

Donde $\sigma_{e,h}^0$, $\sigma_{e,h}^1(\Omega)$ son las correspondientes conductividades de intensidad de luz promedio y la espacialmente modulada. La longitud de difusión ambipolar compleja corregida en frecuencia $L^2(\Omega)$ es:

$$L^2(\Omega) = \frac{k_B T}{e} \frac{\sigma_e^0 \mu_h \tau_h(\Omega + \sigma_h^0 \mu_e \tau_e(\Omega))}{\sigma_e^0 + \sigma_h^0} \quad (3.33)$$

El voltaje de circuito abierto está dado por:

$$V_{RG} = \frac{J_{RG}d}{\sigma_e^0 + \sigma_h^0} \quad (3.34)$$

Donde d es la distancia entre electrodos.

A continuación se analizan las expresiones obtenidas. Si la dinámica de relajación de ambas cargas es la misma, o si solo un tipo de carga está presente, la señal foto-FEM de rejilla corriente en aproximación de tiempos de relajación dieléctricos muy cortos, es cero. Entonces, solo en el caso de fotoconductividad bipolar aparece una señal con diferentes tiempos de relajación para conductividades de electrones y huecos. Para un caso simple cuando ambos $\sigma_{e,h}^1(\Omega)$ están descritos por un decaimiento exponencial simple, la dependencia en frecuencia está dada por la expresión:

$$\sigma_{e,h}^1(\Omega) = \frac{\sigma_{e,h}^0}{1 + i\Omega\tau_{e,h}} \quad (3.35)$$

Para frecuencia temporal pequeña, la respuesta en fotoconductividad $\sigma_{e,h}^1(\Omega)$ es real y la corriente es cercana a cero. Para alta frecuencia, las conductividades $\sigma_{e,h}^1(\Omega)$ para ambos portadores son pequeñas y el voltaje disminuye también. La típica dependencia en frecuencia para el caso límite de periodo espacial grande de las franjas de interferencia ($KL \ll 1$) se muestra en la siguiente figura.

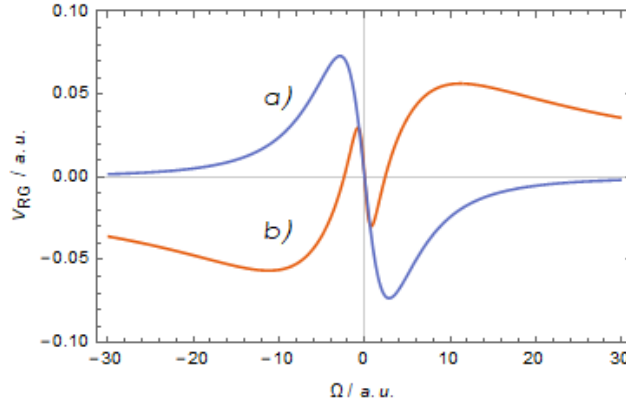


Figura 3.2: Dependencia teórica de la señal de rejilla corriente con foto-FEM V_{GR} vs el desplazamiento en frecuencia temporal Ω para relajación en fotoconductividad a) Representado por la ecuación 3.35 con $\sigma_e^0 = 0,6$, $\sigma_h^0 = 0,4$, $\tau_e = 0,3$, $\tau_h = 0,1$ a); y b) dado por las ecuaciones (3.35, 3.36), con $\sigma_{e1}^0 = 0,3$, $\sigma_{e2}^0 = 0,4$, $\sigma_h^0 = 0,3$, $\tau_e = 1$, $\tau_h = 0,1$. En el apéndice I se muestra la Ec. 6.4 a partir de la cual se realizó esta representación gráfica.

Se puede ver que a bajas velocidades de la rejilla la señal crece linealmente, alcanza el máximo a una frecuencia característica igual al inverso del tiempo de relajación más grande, y luego decae de forma proporcional al inverso de la frecuencia hasta que alcanza otra frecuencia característica relacionada con la relajación de cargas cuya dinámica es más rápida. Después de esto la señal decae tanto como $1/\Omega^3$. Si el decaimiento de por lo menos una carga no es monoexponencial, es posible un cambio de signo en la dependencia de frecuencia Fig.3.2a). Por ejemplo, esta situación ocurre si la dinámica de la fotoconductividad para una de las cargas (huecos) es descrita por la ecuación 3.35, pero la relajación de la segunda carga está dada por la ecuación 3.36.

$$\sigma_e^1(\Omega) = \frac{\sigma_{e1}^0}{1 + i\Omega\tau_e} + \sigma_{e2}^0 \quad (3.36)$$

Fisicamente significa que la segunda frecuencia de relajación para la carga es muy alta en nuestro rango de frecuencia.

Para una determinada velocidad de franjas, la dependencia en frecuencia espacial del voltaje es descrita por la expresión 3.37.

$$J_{GR} \cong \frac{m^2}{2} \frac{Kk_B T/e}{|1 + K^2 L^2(\Omega)|^2} \quad (3.37)$$

La ecuación 3.37 es similar a la ecuación para foto-FEM tradicional, pero en este caso $L^2(\Omega)$ es en general compleja y corresponde a la longitud de difusión ambipolar corregida en frecuencia. Si la frecuencia es baja, $L(\Omega)$ es real y corresponde a la longitud de difusión ambipolar convencional. Como $Re(L^2(\Omega))$ y $Im(L^2(\Omega))$ son dos parámetros independientes en la ecuación, el ajuste de la curva puede producir ambos. Si $|KL| < 1$, el valor del voltaje puede ser estimado de acuerdo a las ecuaciones (3.32 - 3.34) multiplicando el número de franjas entre los electrodos por $k_B T/e \cong 25mV$ a temperatura ambiente y teniendo en cuenta el factor de desequilibrio en la ecuación 3.32. Para longitud de difusión $L \cong 1\mu m$ y separación entre electrodos de 1 mm, se espera una señal máxima del orden de volts, si las contribuciones de electrón y hueco a la conductividad son cercanamente iguales. La conductividad predominante de una sola carga reduciría este valor. Experimentalmente se observan máximos voltajes en un rango de 10 – 400mV.

Foto-FEM en Arseniuro de Galio (GaAs).

La fotoconductividad bipolar es bastante común en semiconductores como GaAs y CdTe. En un experimento típico de GaAs se observan frecuencias de corte características $\Omega \approx \tau_{di}^{-1}$ en el rango de megahertz, que nos permite evaluar $\tau_{di} \leq 10^{-7}s$. Para este caso en particular, el tiempo de vida de por lo menos un portador de carga es comparable o más largo que el tiempo de relajación dieléctrico τ_{di} . La generación de la señal foto-FEM en un fotoconductor bipolar en esta situación puede diferir de la descrita en la sección previa.

A continuación se presenta la dependencia en frecuencia de la señal foto-FEM para un material fotoconductor (GaAs) con propiedades de transporte similar a la perovskita [44].

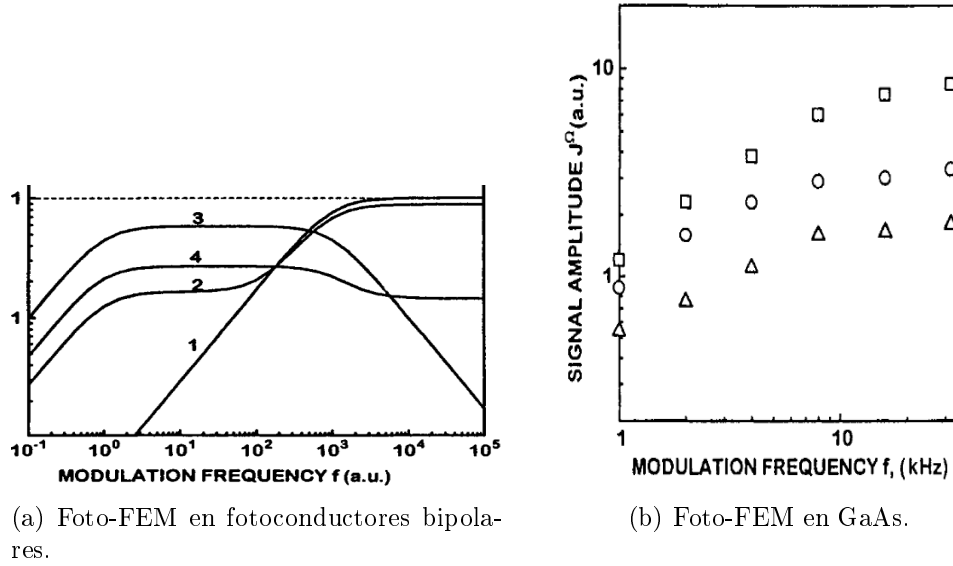


Figura 3.3: a) Dependencia en frecuencia de $|J^\Omega(\Omega)|$ en un fotoconductor bipolar, con tiempo de vida largo para una carga ($\tau_h \gg \tau_{di} \gg \tau_e$) sin campo externo DC [$E_0 = 0, KL_{De,h} \simeq 1, \tau_{di} = 10^{-3}$, $\sigma_h/\sigma_0 = 0$ (línea 1), 0.05 (línea 2), 0.5 (línea 3) y 0.9(línea 4)] b) Dependencia en frecuencia de la señal foto-FEM en GaAs a $\lambda = 860$ nm: $J^\Omega(\Omega)$ [$\Lambda = 45 \mu\text{m}$, $I_0(\text{mW}/\text{mm}^2) = 3,3(\square), 1,0(\circ)$, y $0,33(\triangle)$] [47].)

Para fotoconductores bipolares como el GaAs y la perovskita, el tiempo de formación de la rejilla de carga espacial τ_{sc} es muy rápido, ya que da frecuencia de 100 MHz.

Debido a que se tienen dos tiempos característicos τ_h y τ_{di} , en la Fig.3.3 la dependencia de frecuencia de modulación $j^\Omega(\Omega)$ tiene por lo menos 3 partes diferentes. La primera transición corresponde a $\Omega = \tau_h^{-1}$ y la segunda a $\Omega = \tau_{di}^{-1}$. Por otra parte, en la primera curva de la Fig.3.3 el signo de la señal es opuesto a j^Ω , esto corresponde a una señal típica de un fotoconductor monopolar tipo 'p'. La razón física para esto, es que el tiempo de relajación dieléctrica es corto y el campo de carga espacial prácticamente sigue el desplazamiento del patrón de fotoconductividad. Sin embargo hay dos componentes en esta distribución - la componente de electrón (oscilante) y la componente de hueco (estacionario, por que $\Omega \gg \tau_h^{-1}$). Como resultado, la salida de la señal foto-FEM tiene dos componentes: una es el resultado de la interacción de la rejilla de campo de carga espacial $E_{scp}^0(x)$ tipo hueco con un patrón de conductividad de electrones vibrantes $\sigma(x)$ y la segunda es la interacción de la rejilla de campo de carga espacial tipo electrón con un patrón de conductividad de huecos $\sigma_p(x)$.

Si $\sigma_e > \sigma_h$ el signo de la señal de salida corresponde a electrones; si $\sigma_e < \sigma_h$ corresponde a huecos. En ambos casos solo el patrón que corresponde a electrones se está moviendo, pero el signo de la señal foto-FEM es determinado solo por el signo del campo de carga espacial[44].

Capítulo 4

Descripción experimental.

En este capítulo se presenta la descripción experimental para medir el efecto foto-FEM. En particular los arreglos de foto-FEM con franjas corrientes y franjas vibrantes, así como el de foto-FEM con speckle que permite medir a bajas frecuencias y el arreglo de fotocorriente.

Se induce fuerza foto-FEM en un material fotoconductor, cuando una distribución vibrante de intensidad de luz es proyectada sobre el mismo, la distribución de luz puede ser de interferencia ([48], [45], [49]) o de speckle ([7], [8]).

A continuación se muestra la configuración de la película utilizada en todos los arreglos.

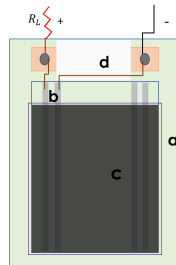


Figura 4.1: Película de perovskita ($CH_3NH_3PbI_3$) utilizada en los experimentos de Foto-FEM con franjas y con speckle así como en fotocorriente, la cual está formada por; a) sustrato de vidrio, sobre el cual se depositan b) electrodos de ITO (Óxido de Indio y Estaño), c) película delgada $\approx 200nm$ de $CH_3NH_3PbI_3$, d) contactos de cobre, los cuales están unidos con pintura conductora de plata a los electrodos. Se le conecta además una resistencia de carga $R_L = 1K\Omega$. Los contactos marcados como + y - se conectan a los correspondientes circuitos para tomar las mediciones.

4.1. Arreglo experimental para foto-FEM con franjas que se desplazan.

En este capítulo se explica la configuración básica experimental para medir el efecto de fuerza fotoelectromotriz de estado no estacionario con franjas corrientes.

Esta técnica puede ser aplicada en materiales fotoconductivos, centrosimétricos y/o policristalinos como la perovskita.

En el caso no estacionario del efecto foto-FEM no se aplica voltaje externo y la corriente es inducida por un patrón de luz no estacionario generado por dos haces desplazados en frecuencia (Fig.4.2). Del siguiente arreglo experimental es importante aclarar que cuando el haz pasa a través del AOM1 difracta el haz en cinco haces, pero solo se utilizan los de mayor intensidad, correspondientes al primer orden de difracción. Al propagarse, la separación entre estos haces va aumentando de tal forma que es posible hacer incidir un haz sobre el espejo M1 y un segundo haz en el espejo M2.

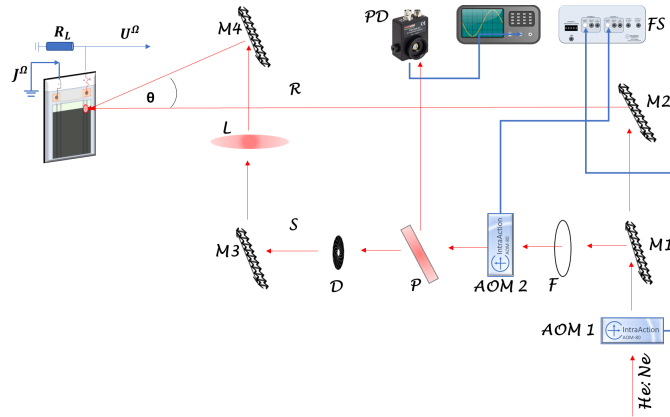


Figura 4.2: Arreglo experimental para medir la corriente foto-FEM generada en MAPI; como resultado de la interacción del patrón de interferencia con la rejilla E_{sc} inducida en el material. El haz de $\lambda \approx 633$ nm pasa a través del modulador acusto-óptico AOM1, que lo difracta en cinco haces, solo se utilizan los haces donde la magnitud del cambio de frecuencia es la misma pero de signo opuesto, es decir los ordenes ± 1 . Por lo que un haz incide perpendicularmente en el espejo M1 y un segundo haz incide en el espejo M2. El haz transmitido por M2 se propaga directamente hasta los electrodos de la película. El haz transmitido por M1 incide sobre un filtro variable F y después al modulador electro-óptico AOM2, el cual difracta el haz en cinco haces, posterior a esto el haz incide sobre una placa de vidrio P que transmite el haz hasta un fotodetector PD conectado a un osciloscopio. El diafragma D solo permite pasar el haz de mayor intensidad (orden 1), mismo que incide sobre el espejo M3, de donde se propaga hasta la lente L, y de allí al espejo M4. Finalmente este haz de señal S y el haz de referencia R separados entre sí un ángulo θ interfieren sobre la película. La muestra se conecta a un voltímetro de alta impedancia para medir la señal foto-FEM.

4.1.1. Arreglo experimental de fotocorriente.

Otra forma de detectar la rejilla de carga fotoinducida en materiales fotoconductores, es por medio de la corriente que fluye a través de la muestra al incidir un haz de luz y de forma simultanea aplicar voltaje externo. Esta técnica se caracteriza por ser de estado estacionario, ya que la muestra se ilumina uniformemente con la misma intensidad I_0 , es decir, no se trata de un patrón de interferencia.

En las mediciones de fotocorriente utilizamos solo un haz que es modulado en frecuencia $\Omega/2\pi$ así como aplicación de voltaje externo a los electrodos de la película (10V). En este experimento se asume que la señal de fotocorriente modulada en función del campo eléctrico tiene dependencia lineal, ya que los electrodos se consideran ohmicos. Este experimento nos permite obtener la frecuencia de corte y calcular el tiempo característico en fotoconductividad.

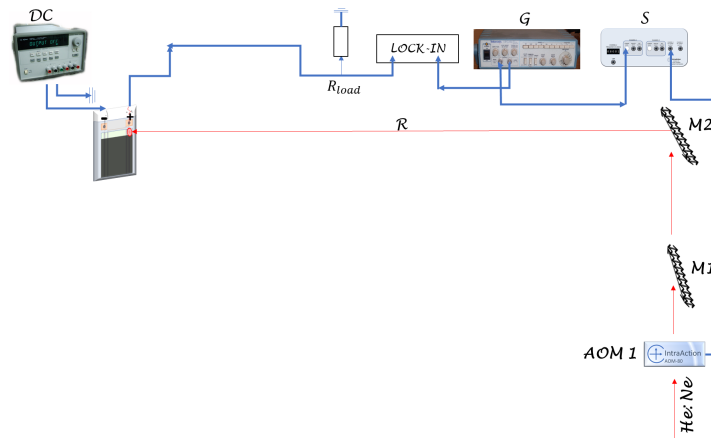


Figura 4.3: Arreglo experimental para medir fotocorriente. El haz He:Ne incide en un modulador acusto-óptico (AOM 1) y posteriormente a dos espejos (M1 y M2), este ultimo hace incidir el haz en la separación entre electrodos (se le aplica voltaje de 10V a los electrodos)de la película. El haz es modulado en amplitud. El modulador AOM1 es conectado al sintetizador de frecuencia 'S' y este a su vez es conectado al generador de funciones 'G', el cual se sincroniza con el lock-in. La muestra es conectada al lock-in para medir la respuesta en fotoconductividad.

4.2. Arreglo experimental para foto-FEM con franjas vibrantes.

Las mediciones de foto-FEM también se realizan utilizando este arreglo de franjas vibrantes, el cual consiste en dos haces cruzados, el haz señal pasa a través de un modulador electro óptico (modulación en fase). La amplitud de modulación de fase es de 1 rad en un rango de frecuencia de 2Hz a 100kHz; la muestra es conectada a un amplificador lock-in con una resistencia de carga de 1kHz para asegurar una respuesta plana en frecuencia.

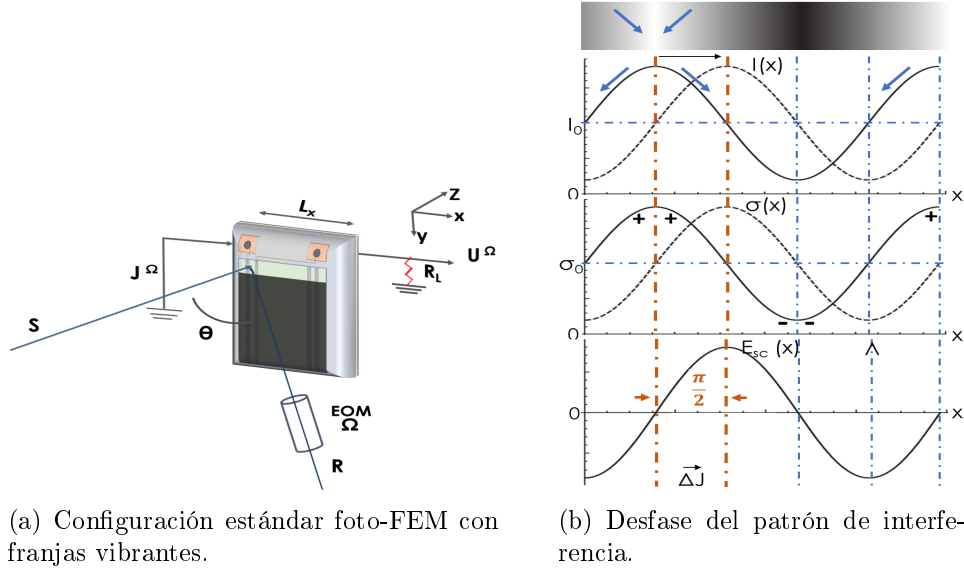


Figura 4.4: a) Muestra fotoconductiva en corto circuito, iluminada por un patrón de interferencia vibrante. El modulador electro óptico (EOM) modula la fase de un brazo del interferómetro utilizando como referencia una señal sinusoidal de frecuencia Ω , J^Ω es la corriente foto-FEM, U^Ω es el voltaje de foto-FEM, R_L es una resistencia de carga con un valor significativamente menor que la resistencia intrínseca de la muestra. En b) se observa el desfase mutuo del patrón de interferencia $I(x)$, fotoconductividad $\sigma(x)$ y del campo eléctrico de carga espacial E_{sc} bajo condiciones estacionarias de iluminación (líneas sólidas). En base a estas tres gráficas se puede observar que al cambiar el patrón de interferencia $I(x)$ un cuarto del periodo espacial ($\Lambda/4$) a la derecha (ilustrado por líneas punteadas), resulta en un traslape del máximo de fotoconductividad $\sigma(x)$ con el máximo del campo de carga espacial $E_{sc}(x)$.

En presencia de un patrón no estacionario de iluminación Fig.4.4b), se excitan portadores de carga, los cuales tienden a migrar hacia las zonas oscuras, generando una distribución espacial de carga y generando el 'campo de carga espacial' desplazado del patrón de interferencia original $\pi/2$ radianes. Este corrimiento es debido a la ecuación integro-diferencial entre el campo de carga espacial y la densidad de carga, como lo establece la ecuación de Poisson.

4.3. Foto-FEM con speckle.

Se utilizó un patrón de speckle oscilante sobre una película delgada de perovskita en corto circuito para generar el efecto foto-FEM y así evaluar el tiempo de respuesta del material. El arreglo

experimental se muestra a continuación.

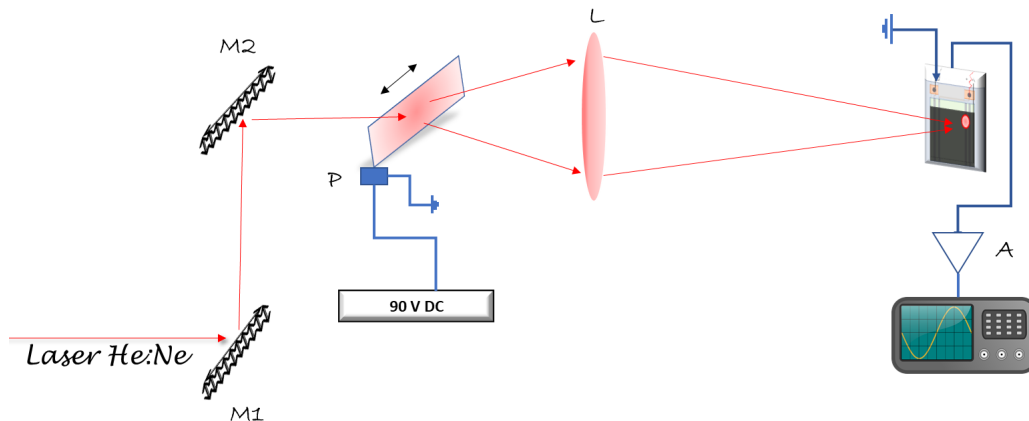


Figura 4.5: Representación esquemática del experimento de foto-FEM con speckle. El haz de $\lambda = 633\text{nm}$ incide sobre los espejos M1 y M2, posterior a esto incide sobre una placa difusora de vidrio, misma que es desplazada $6\mu\text{m} \pm 1,5\mu\text{m}$ por un actuador piezoeléctrico 'P', la imagen es recolectada por la lente 'L' y enfocada a la muestra de perovskita, cuya señal es amplificada con un circuito 'A' para luego enviarla al osciloscopio.

La vibración del patrón de speckle produce una corriente alterna en el fotoconductor. Este efecto resulta del movimiento de portadores de carga fotoexcitados en la banda de conducción (o banda de valencia para huecos) en la presencia de campo de carga espacial producido por el patrón de luz. Este campo resulta de la acumulación progresiva de portadores de carga fotoexcitados en centros de recombinación profundos en las regiones oscuras del material ([2], [50]).

Capítulo 5

Resultados y Discusión.

5.1. Foto-FEM y fotocorriente a altas frecuencias.

La dependencia en frecuencia para el experimento de 'franjas corrientes' a diferentes temperaturas se muestra en la Fig. 5.1. Todas las muestras se revisan primero en este arreglo experimental, para asegurar que la respuesta en frecuencia a temperatura ambiente sea cuantitativamente similar. La respuesta corresponde al comportamiento de electrones para frecuencias $\omega/2\pi < 100\text{kHz}$, mientras que para frecuencias del orden de megahertz, el signo de la señal es inverso y corresponde a relajación de huecos. Esta respuesta se comparó con la señal de una muestra de BSO en el mismo arreglo (con láser verde de 532 nm), ya que se sabe que el BSO tiene conductividad dominada por electrones. En la Fig.5.1 se ve que los cambios en la forma de la curva son pequeños para temperaturas de 296K – 320K, pero para temperaturas más altas —en el rango de 330K a 350K— la parte de la curva relacionada con relajación de huecos crece abruptamente. Además esta nueva forma permanece aún al enfriar la muestra y persiste por días.

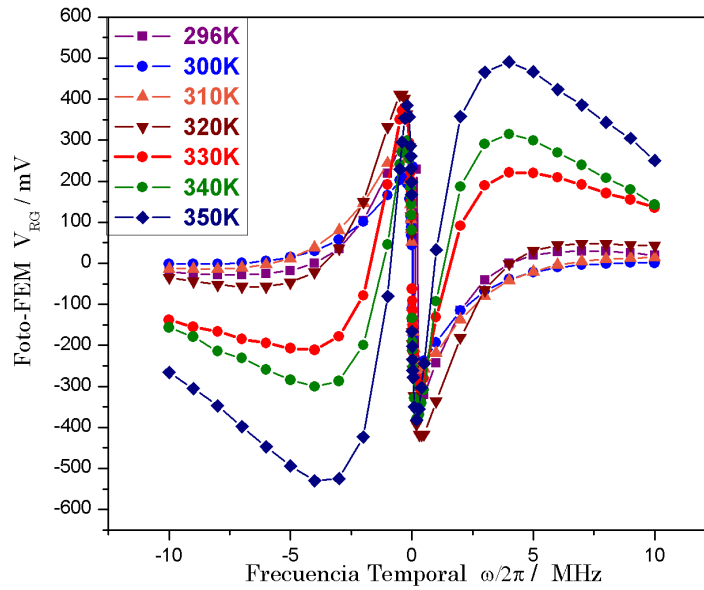
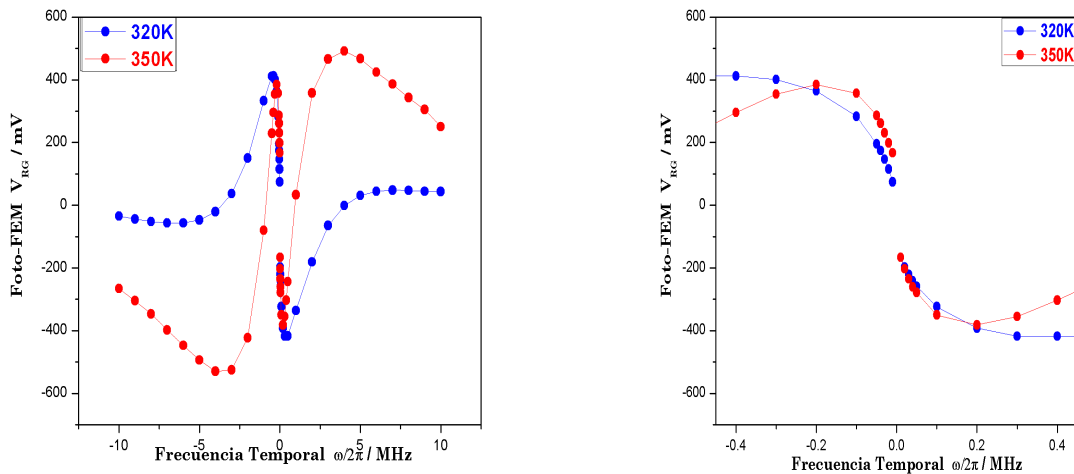


Figura 5.1: Señal foto-FEM con franjas corrientes, en función de la diferencia de frecuencia entre dos haces (generada por moduladores acusto-ópticos). La muestra de perovskita fué sometida a un tratamiento térmico en un rango de 296K a 350K. La gráfica muestra que a partir de 330K, los picos se hacen más abruptos.



(a) Señal V_{RG} Vs $\omega/2\pi$ para 320K y 350K.

(b) Zoom de a) en el rango de kHz.

Figura 5.2: En a) se muestra una comparación entre las señales foto-FEM para 320K y 350K, donde se puede apreciar que para esta última, el pico que corresponde a relajación de huecos es más abrupto. b) Zoom de a), en la que se aprecia la relajación correspondiente a electrones en un rango de kHz.

La técnica de franjas corrientes produce una señal de salida con buena razón señal a ruido (> 100) en películas de perovskita. La dependencia en frecuencia del voltaje de la rejilla corriente V_{GR} para un ángulo fijo entre los haces, se muestra en la Fig. 5.3.

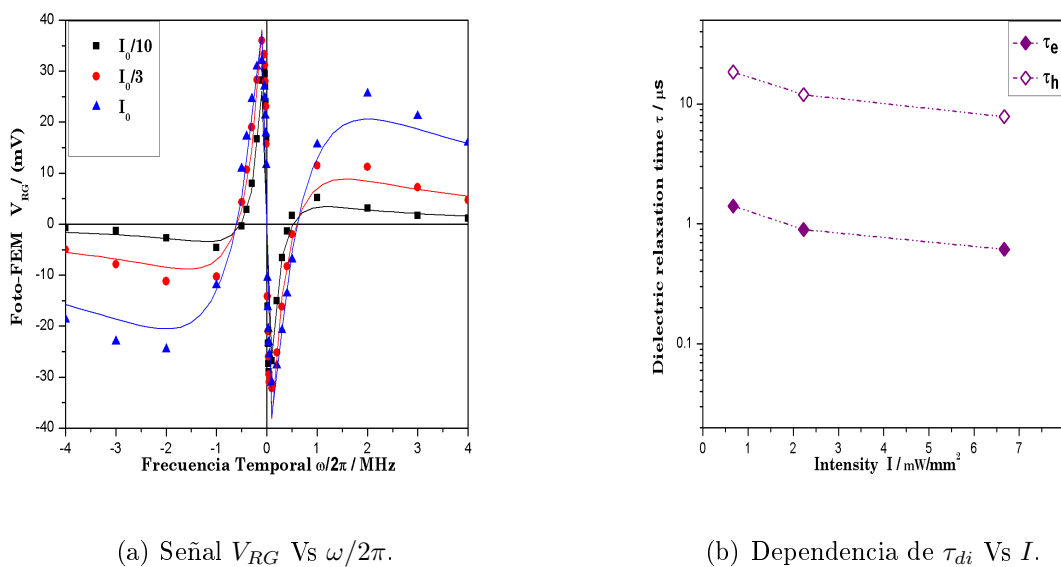


Figura 5.3: El voltaje V_{RG} de la señal foto-FEM de franjas corrientes como función del desplazamiento en frecuencia entre dos haces para diferentes intensidades de luz ($I_0 = 6,7 mW/mm^2$), en a) las líneas sólidas corresponden al ajuste teórico realizado con la Ec.6.4, mientras que b) es una representación gráfica de los tiempos de relajación dieléctrica para electrones y huecos $\tau_{e,h}$.

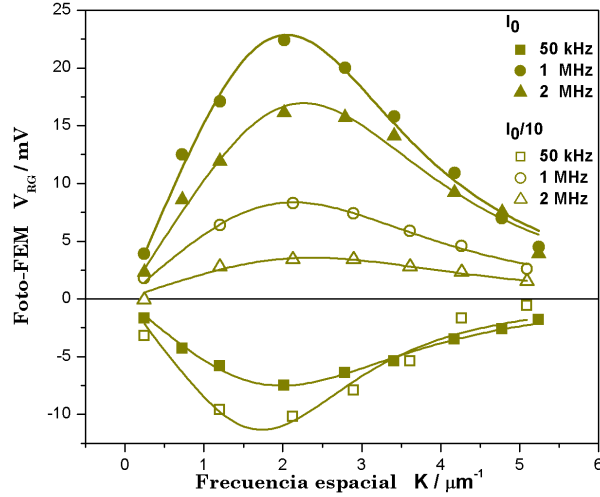


Figura 5.4: Voltaje V_{RG} de la señal foto-FEM de franjas corrientes en función de la frecuencia espacial K para diferentes desplazamientos en frecuencia temporal $\Omega/2\pi$ e intensidades promedio de luz I_0 . ■ – 50kHz, I_0 ; □ – 50kHz, $I_0/10$; ● – 1MHz, I_0 ; ○ – 1MHz, $I_0/10$; ▲ – 2MHz, I_0 ; △ – 2MHz, $I_0/10$. Las líneas sólidas son un ajuste teórico dado por la ecuación 3.37.

Como se puede observar, la curva 5.4 es cuantitativamente similar a la de la figura 3.2, lo cual significa que los siguientes procesos tienen lugar en la película de perovskita estudiada: a) Hay fotoconductividad bipolar pronunciada con contribuciones relativas comparables de ambos tipos de portadores de carga; b) hay diferentes tiempos de decaimiento involucrados, y c) una de las cargas (con la dinámica de relajación más lenta) tiene por lo menos dinámica de relajación bi-exponencial en conductividad, esto puede observarse en la Fig.5.3 que al realizar un ajuste, este tendría que ser con dos exponenciales, indicando dos tiempos característicos. El modelo teórico de la señal foto-FEM predice que el signo de la señal en el rango de bajas frecuencias (en el primer máximo) es determinado por la carga con la dinámica de relajación más lenta en fotoconductividad, la cual fue determinada como electrones en la película de perovskita. Como indica el modelo teórico, las posiciones de los máximos corresponden a diferentes tiempos de relajación en conductividad. Se puede observar de la Fig.5.3 que ambos tiempos característicos disminuyen para altas intensidades, donde τ_e varía de 1,4 a 0,61 μs y τ_h de 18,48 a 7,82 μs .

Las dependencias de frecuencia espacial de la señal foto-FEM con rejilla corriente para velocidad constante de desplazamiento de la rejilla se muestran en la Fig.5.4. Para estas medidas se toman en cuenta dos valores ($\pm\Omega$). Se tomaron curvas a 50kHz, 1MHz y 2MHz para dos intensidades (I_0 e $I_0/10$). El ajuste de las curvas con las ecuaciones (3.31, 3.32) da tanto la parte real como la imaginaria del cuadrado de la longitud de difusión compleja. Los resultados del ajuste (raíces cuadradas de la parte real y parte imaginaria) se muestran en la Fig. 5.5.

f	$I_0=6.7 \text{ mW/mm}^2$		$I_0/10=0.67 \text{ mW/mm}^2$	
	Re L(μm)	Im L(μm)	Re L(μm)	Im L(μm)
50 kHz	0.20 ± 0.04	0.34 ± 0.02	0.09 ± 0.40	0.43 ± 0.03
1MHz	0.13 ± 0.05	0.35 ± 0.01	0.18 ± 0.04	0.32 ± 0.02
2MHz	0.11 ± 0.07	0.32 ± 0.02	0.16 ± 0.11	0.29 ± 0.04

Figura 5.5: Parte real e imaginaria de la longitud de difusión ambipolar L_D para diferentes frecuencias de modulación $\Omega/2\pi$ e intensidades de luz I_0 . El parámetro L_D se calcula a partir del modelo $y = Ax/[(1 + (xL_1)^2)^2 + (xL_2)^4]$.

De la Fig.5.5 se observa que la longitud de difusión ambipolar depende tanto de la frecuencia como de la intensidad de la luz. Generalmente, es más grande para bajas intensidades de luz y disminuye para alta frecuencia temporal. Aunque la señal cambia su signo en función de la frecuencia temporal, no lo hace en función de K , tal como lo predice la teoría de una señal foto-FEM para franjas vibrantes tradicionales [44]. La señal de franjas corrientes observada corresponde razonablemente al modelo teórico. La longitud de difusión medida está en el rango submicrométrico y es similar con aquella medida con la técnica de 'rejilla de fotoportadores de estado estacionario' en [51] y [52], [53]. Los tiempos de relajación obtenidos en fotoconductividad de la medida directa de fotocorriente dependiente de frecuencia es compatible con la obtenida de la posición del primer máximo del experimento de 'franjas corrientes'. Los tiempos de relajación de los portadores $\tau_{e,h}$ concuerda con los tiempos de relajación de portadores reportados en la literatura [54],[55].

Para demostrar la conexión entre el proceso de relajación en fotoconductividad y foto-FEM de franjas corrientes, las mediciones de fotoconductividad modulada fueron realizadas iluminando la muestra en dc por un haz de intensidad $(I_0/10, I_0/3, I_0)$ uniforme modulado. La fotoconductividad fué medida utilizando un amplificador lock-in con una resistencia de $5k\Omega$, con un voltaje aplicado de 10V. La fotoconductividad modulada dependiente en frecuencia $J_{ph}(\Omega)$ muestra un incremento en la señal, seguido por decaimiento sublineal (Fig.5.6) que comienza en la frecuencia de corte característica. Las frecuencias de corte características Ω_c están en el rango de 3 – 45kHz. La fotoconductividad en función de la intensidad se comporta como $I^{0.7}$. En este caso se ajustó con la siguiente función.

$$j(\omega) = \frac{j(0)}{1 + (\frac{\omega}{\omega_0})^{0.7}} \quad (5.1)$$

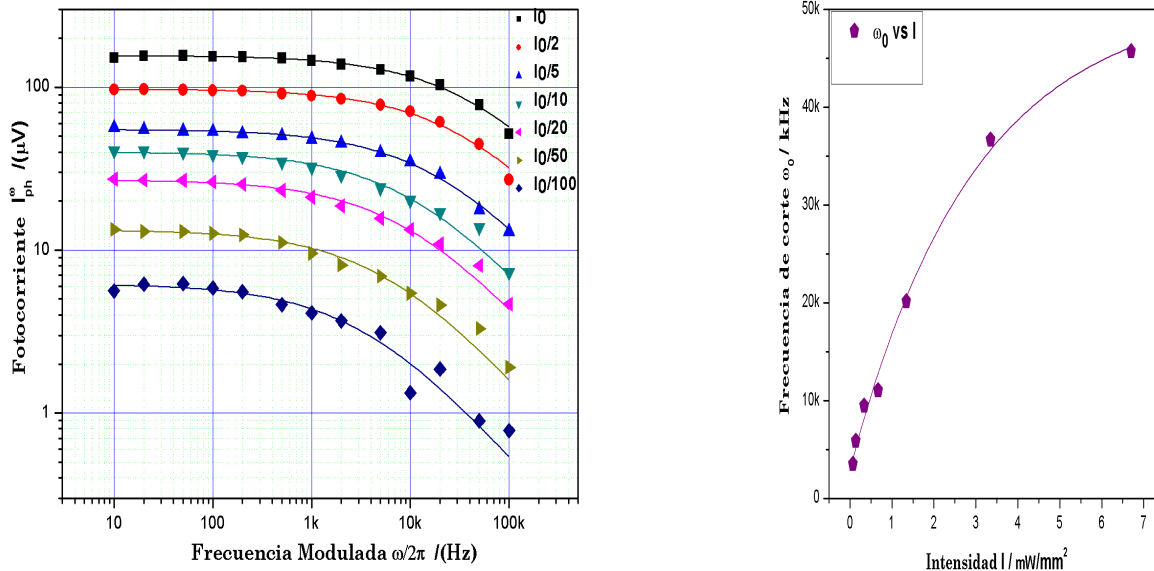
(a) Señal V_{RG} Vs $\omega/2\pi$.(b) Dependencia de τ_{di} Vs I .

Figura 5.6: a) Respuesta de fotoconductividad para diferentes intensidades moduladas, I_0 es $6,7mW/mm^2$. En b) se grafica la dependencia de la frecuencia de corte ' ω_0 ' Vs I cuyos valores oscilan entre 3kHz y 45kHz.

5.2. Foto-FEM tradicional.

Las medidas de foto-FEM tradicional con franjas vibrantes son poco reproducibles a temperatura ambiente, ya que las curvas pueden diferir hasta un 50% y la señal no disminuye a frecuencias bajas (2 Hz). Lo cual indica que las rejillas de carga son persistentes con largo tiempo de formación/borrado. Por lo que no es posible asegurar estabilidad de las franjas en el interferómetro para los intervalos necesarios debido a las fluctuaciones térmicas. Sin embargo para curvas por encima de 330K, la curva se estabiliza, tal como se ve en la Fig. 5.7 y permanece estable después de enfriar la muestra.

Se investigó la respuesta lenta de la señal foto-FEM en el arreglo de franjas vibrantes, para lo cual se calentó la muestra a 350K y subsecuentemente se enfrió a 310K. La representación gráfica se observa en la Fig.5.7. Antes de calentar, es decir a temperatura ambiente la respuesta de la señal dependiente de la frecuencia es prácticamente plana (Fig. 5.7 1) en el rango 2Hz a 100kHz, indicando baja frecuencia de corte. A 350K se observa una dependencia creciente, la cuál generalmente preserva esta forma después de enfriar rápidamente (en 15 minutos) a 310K. Sin embargo después de monitorearlo por 15 días hay un crecimiento en la señal que tiende a ser cada vez menos pronunciado. Durante las mediciones, se mantiene la película a 310K e iluminación permanente con un haz coherente ($\lambda \approx 633nm$). La curva detiene sus modificaciones después de aproximadamente 10 días. Posterior a esto se baja temperatura a 296 K y se mantiene así por 15 días, en las primeras horas al bajar temperatura, se observa una disminución de la pendiente y diariamente se ve una lenta relajación.

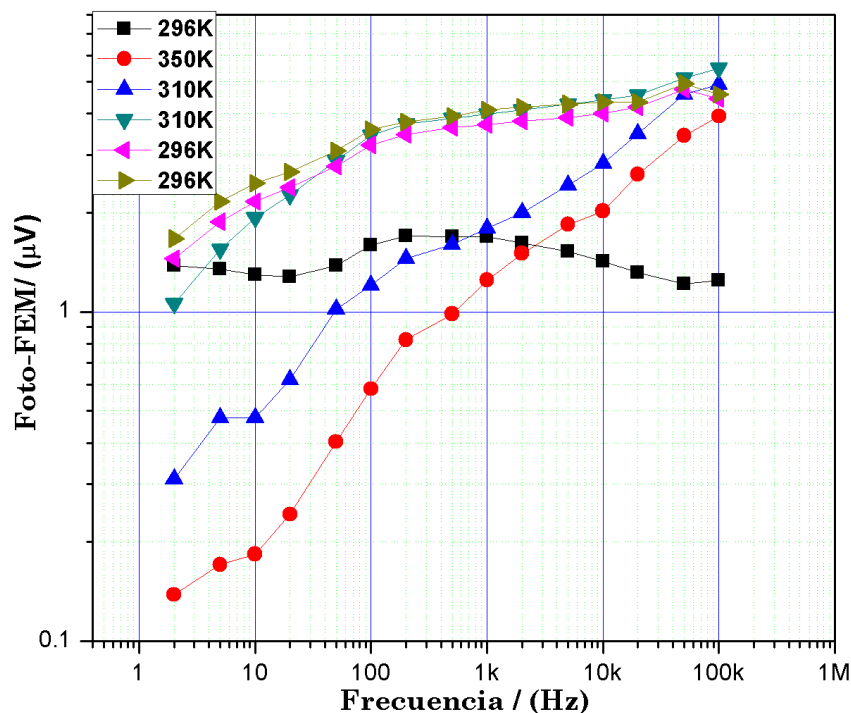


Figura 5.7: Medición del proceso lento en foto-FEM con franjas vibrantes: 1-T=296K; 2- T=350K; 3-T=310K el mismo día al bajar temperatura; 4- Después de 15 días a T=310K; 5- el mismo día después de enfriar a 296K; 6- Después de 12 días a 296K.

La observación del proceso de relajación lenta nos permite sugerir un mecanismo de transporte de portadores; previo a terminar de fabricar las películas, estas se someten a un tratamiento térmico que involucra alta temperatura y posterior a esto se estabilizan a temperatura ambiente. Entonces cuando comenzamos a medir foto-FEM a temperatura ambiente, a escala microscópica las películas tienen momento dipolar definido, aunado a esto en las paredes del cristal y en las interfaces electrodo-película se acumulan vacancias de yodo I^+ que actúan como centros de recombinación [29]. Entonces al calentar la película por encima de la temperatura de Curie (350K), se pierde el momento dipolar, por consecuencia los electrones se redistribuyen de manera uniforme, al enfriar rápidamente los iones se 'congelan' y no compensan las cargas de las paredes, por esto se convierten en centros de atrapamiento, modificando así el proceso de fotoconductividad, ya que la respuesta inicial en foto-FEM si se va recuperando pero la rapidez con la que lo hace depende de que tanto tiempo de ilumina y la temperatura a la que se mantiene la película. Entre más plana sea la respuesta en foto-FEM, quiere decir que los centros de atrapamiento están en su mayoría compensados por los electrones que van llenando sus órbitas.

5.3. Foto-FEM con Speckle.

Para fijar el proceso lento, se realizó un experimento con un patrón de speckle desplazado. En la Fig.5.8 se muestra la respuesta de la señal foto-FEM al desplazamiento abrupto (menos de 1 segundo) del patrón de speckle ($6\mu\text{m} \pm 1,5\mu\text{m}$). Después de que se ha desplazado el speckle, se observa una señal de décimos de milivolts y luego la respuesta decae lentamente. La respuesta temporal no depende fuertemente de la temperatura, pero para el rango de 330 – 340K se ve claramente una disminución en la amplitud de la señal, de hecho ya para 350K la amplitud es muy pequeña, sin embargo la señal recupera la quinta parte de su amplitud al enfriar la película hasta 300K.

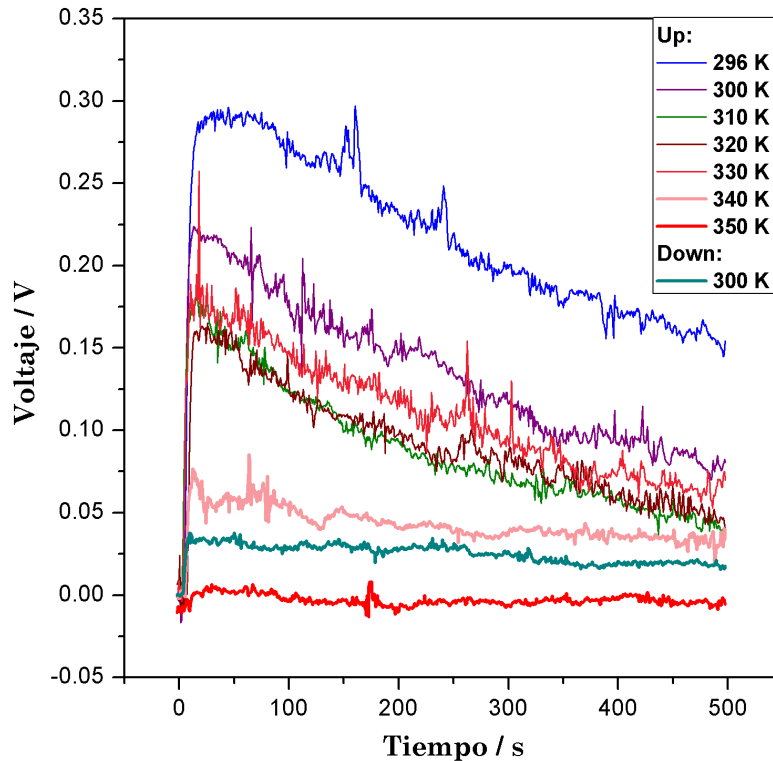


Figura 5.8: Respuesta temporal del voltaje al desplazamiento del patrón de speckle para diferentes temperaturas.

La disminución considerable de amplitud de la señal foto-FEM en un rango de 330 K a 350 K puede estar asociada con la transición de fase de MAPI.

Capítulo 6

Conclusiones.

Las mediciones realizadas de foto-FEM demuestran que están involucrados diferentes tiempos característicos y mecanismos de generación-recombinación, ya que la relajación en fotoconductividad está descrita por un modelo cuyos portadores de carga son electrones y huecos. El arreglo de 'franjas corrientes' aplicado a películas semiconductoras de perovskita permite obtener sus parámetros característicos, tanto espaciales como temporales. Todas las mediciones se realizan en condiciones de voltaje de circuito abierto reduciendo la influencia del contacto, además se evita el problema de capacitancia parásita en estas muestras altamente resistivas. De forma particular con esta técnica se obtuvieron frecuencias características del orden de decenas de kHz tal como se muestra en la Fig. 5.6 de fotocorriente.

La teoría de los parámetros típicos de perovskita, diferente de la teoría de foto-FEM tradicional, da como resultado una ecuación explícita simple, a partir de la cual se pueden determinar varias características fotoeléctricas. Por ejemplo se determinó que el tiempo característico disminuye para altas intensidades de luz, donde τ_e varía de 1,4 a 2,9 μs y τ_h de 0,16 a 0,079 μs . En cuanto a los parámetros espaciales se obtuvo que para frecuencia temporal en un rango de 50kHz a 2MHz a intensidad I_0 la longitud de difusión ambipolar es $L_D = 0,20, 0,13, 0,11 \mu m$, mientras que para $I_0/10$, $L_D = 0,09, 0,18, 0,16 \mu m$. Estos valores calculados del ajuste de las curvas experimentales concuerdan con los reportados en la literatura [52]. La presencia de huecos resulta evidente al realizar transición de temperatura de 320K a 330K en foto-FEM dependiente de frecuencia para varias temperaturas como se muestra en Fig 5.1, ya que la relajación correspondiente a huecos se vuelve más pronunciada y permanece por días. Mientras que los portadores dominantes a frecuencias menores a 100 kHz son los electrones, esto es visible en los resultados de franjas corrientes al variar temperatura o intensidad.

En conclusión, se ha desarrollado un modelo teórico para foto-FEM con rejilla de franjas corrientes en fotoconductores bipolares con un mecanismo de relajación de fotoconductividad para ambos tipos de portadores. La técnica de rejilla corriente ha sido aplicada para la caracterización de películas delgadas basadas en el semiconductor $MAPbI_3$. Se ha mostrado que la relajación de electrones es descrita por un decaimiento bi-exponencial, indicando un complejo mecanismo de atrapamiento con tiempos de relajación característicos largos, en el rango de microsegundos. El tiempo de relajación para huecos es un orden de magnitud más corto, además se ha mostrado que la rejilla corriente puede ser usada directamente para determinar la longitud de difusión ambipolar en películas de $MAPbI_3$.

Por otro lado el experimento de 'franjas vibrantes' permitió corroborar la existencia de tiempos característicos largos (Fig.5.7), ya que inicialmente a temperatura ambiente (296K) se midió una respuesta plana en foto-FEM vs frecuencia, y proponemos que se debe a la compensación de

los centros de atrapamiento (vacancias de I^+) de las paredes del cristal. Sin embargo la señal en fotoconductividad inicial se modifica al realizar cambios de temperatura ($350K$, $310K$, $296K$), dicha señal se recupera después de tiempos largos en cada temperatura (15 días por cada transición).

Se mostró también que al hacer interaccionar el patrón de speckle vibrante con la película semiconductor de $MAPbI_3$ se generó de forma eficiente la señal no estacionaria de fuerza foto-FEM, con la cual se puede observar el comportamiento lento en fotoconductividad. Además en los experimentos realizados, la temperatura permite estabilizar la señal foto-FEM y también observar la presencia de huecos en la dependencia foto-FEM vs frecuencia temporal.

6.1. Apéndices.

Apéndice I: Fundamentos matemáticos.

La máxima diferencia de potencial alcanzada en Foto-FEM de estado estacionario;

$$\frac{k_B T}{e} = \frac{(1,3806 \times 10^{-23})[\frac{J}{K}](298,15)[K]}{(1,6 \times 10^{-19})[C]} = 0,02572 \frac{J}{C} = 0,025V = 25mV \quad (6.1)$$

De la ecuación (3.1) se sabe que el patrón de interferencia a usar está dado por $I(x) = I_0[1 + m \cos(Kx)]$ donde K es la frecuencia espacial y Λ es el espaciado entre franjas. A continuación se mostrará el procedimiento para calcular ambos parámetros.

De las ecuaciones del número de propagación, el espaciado entre franjas así como el carácter vectorial de K expresado a continuación.

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad K = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad K = k \cdot \sin\theta \quad (6.2)$$

Sustituyendo el número de propagación en la última ecuación se tiene que:

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\tan^{-1} \Delta L}{S_{sb}}\right) \quad (6.3)$$

Donde ΔL es la separación entre haces, y S_{sb} es la separación que hay entre la muestra y el punto donde se mide la separación entre haces. De la ecuación 6.2 se obtiene que el espaciado entre franjas es $\Lambda = 2\pi/K$ y K ha sido calculada en 6.3.

La teoría Foto-FEM fué inicialmente desarrollada en [44]. Tal efecto es adaptado para 'técnica de franjas corrientes'. Es necesario obtener expresiones analíticas para las distribuciones de densidad de fotoportadores y campo eléctrico de carga espacial producida con la rejilla corriente de intensidad de luz. Esto es representado con amplitudes complejas. Las cargas son excitadas banda a banda, con razones de generación iguales para electrones y huecos ($G=n=p$):

Primero se obtiene la parte imaginaria del producto; $\text{Im}[\sigma_1^{1*}(\omega) \cdot \sigma_2^1(\omega)]$

$$\text{Im}\left[\left(\frac{A_1}{1-i\omega/\omega_1}\right) \cdot \left(\frac{A_2}{1+i\omega/\omega_2} + A_3\right)\right]$$

$$\frac{A_1 A_2 + A_1 A_3 (1+i\omega/\omega_2)}{(1-i\omega/\omega_1)(1+i\omega/\omega_2)} \cdot \frac{(1+i\omega/\omega_1)(1-i\omega/\omega_2)}{(1+i\omega/\omega_1)(1-i\omega/\omega_2)} = \text{Im}\left[\frac{A_1 A_2 + A_1 A_3 (1+i\omega/\omega_2)}{(1+(\omega/\omega_1)^2) \cdot (1+(\omega/\omega_2)^2)} \cdot \frac{(1+i\omega/\omega_1)(1-i\omega/\omega_2)}{1}\right]$$

$$\text{Im} \frac{A_1 A_2 + A_1 A_3 \frac{\omega^2}{\omega_1 \omega_2} + i A_1 A_2 \left(\frac{\omega}{\omega_1} - \frac{\omega}{\omega_2}\right) + A_1 A_3 + A_1 A_3 \frac{\omega^2}{\omega_1 \omega_2} + i A_1 A_3 \left(\frac{\omega}{\omega_1} - \frac{\omega}{\omega_2}\right) + i A_1 A_3 \frac{\omega}{\omega_2} + i A_1 A_3 \frac{\omega}{\omega_2} \frac{\omega^2}{\omega_1 \omega_2} - A_1 A_3 \frac{\omega}{\omega_2} \left(\frac{\omega}{\omega_1} - \frac{\omega}{\omega_2}\right)}{(1+(\frac{\omega}{\omega_1})^2)(1+(\frac{\omega}{\omega_2})^2)}$$

$$= \frac{i A_1 [A_3 (\omega/\omega_2) (1 + \frac{\omega^2}{\omega_1 \omega_2}) + (A_2 + A_3) (\frac{\omega}{\omega_1} - \frac{\omega}{\omega_2})]}{(1+(\frac{\omega}{\omega_1})^2)(1+(\frac{\omega}{\omega_2})^2)} \quad \text{Si } \frac{1}{\omega_1} = \tau_1, \frac{1}{\omega_2} = \tau_2 \text{ La ecuación se convierte en:}$$

$$\frac{i A_1 [A_3 \omega \tau_2 (1 + \omega^2 \tau_1 \tau_2) + (A_2 + A_3) (\omega \tau_1 - \omega \tau_2)]}{(1 + (\omega \tau_1)^2) (1 + (\omega \tau_2)^2)} \quad (6.4)$$

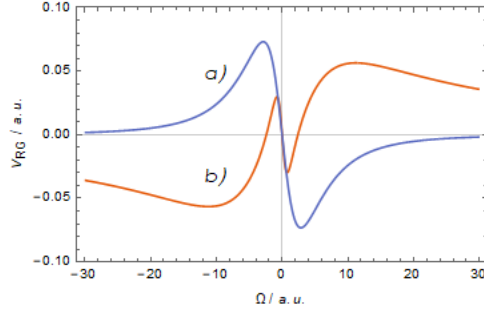


Figura 6.1: Dependencia teórica de la señal V_{GR} realizada con foto-FEM de rejilla corriente vs el desplazamiento en frecuencia temporal. Donde la curva a) es la representación de la Ec. 6.6 y la curva b) está dada por la Ec.6.4.

La expresión Ec.6.4 representa el modelo que describe relajación pronunciada para huecos (Fig.6.1b), mientras que el modelo donde se aprecia más la relajación para electrones se obtiene a continuación:

$$\begin{aligned}
 & \text{Im}\left(\frac{A_1}{1 - i(\omega/\omega_1)} \cdot \frac{A_2}{1 + i\omega/\omega_2}\right) \quad (6.5) \\
 &= \text{Im}\left(\frac{A_1 A_2}{(1 - i\omega/\omega_1)(1 + i\omega/\omega_2)} \cdot \frac{(1 + i\omega/\omega_1)(1 - i\omega/\omega_2)}{(1 + i\omega/\omega_1)(1 - i\omega/\omega_2)}\right) \\
 & \text{Im}\left(\frac{A_1 A_2 (1 + \frac{\omega^2}{\omega_1 \omega_2})}{(1 + (\omega/\omega_1)^2) \cdot (1 + (\omega/\omega_2)^2)} + i \frac{A_1 A_2 (\frac{\omega}{\omega_1} - \frac{\omega}{\omega_2})}{(1 + (\omega/\omega_1)^2) \cdot (1 + (\omega/\omega_2)^2)}\right) = \frac{A_1 A_2 (\frac{\omega}{\omega_1} - \frac{\omega}{\omega_2})}{(1 + (\omega/\omega_1)^2) \cdot (1 + (\omega/\omega_2)^2)}
 \end{aligned}$$

Si $\frac{1}{\omega_1} = \tau_1$, $\frac{1}{\omega_2} = \tau_2$ la ecuación anterior se convierte en:

$$\frac{i A_1 A_2 (\omega \tau_1 - \omega \tau_2)}{(1 + (\omega \tau_1)^2)(1 + (\omega \tau_2)^2)} \quad (6.6)$$

La parte imaginaria de la Ec.6.5 expresada por la Ec.6.6, es representada en la Fig.6.1a). Es importante aclarar que en ambas representaciones gráficas hay presencia tanto de relajación que corresponde a huecos como a electrones, de hecho como lo expresa la ecuación 3.32 ambas curvas tienen las dos contribuciones. En el caso más complicado las curvas pueden cambiar de signo, pero conservarían siempre los dos tipos de relajación.

Apéndice II: Fabricación de películas de perovskita.

En estudios recientes se ha demostrado que el proceso de fabricación de películas de perovskita influye en las características de formación de la película, estructura cristalina, densidad de estados, niveles de energía, así como en el funcionamiento de la celda solar. A continuación se describe el procedimiento empleado para fabricar las películas delgadas caracterizadas en esta tesis.

Sustratos de ITO:

Para evitar corto circuito se debe modelar por medio de litografía y ataque químico los sustratos de vidrio recubiertos de ITO (óxido de indio y estaño). Se procede a cortar los sustratos con una medida de 2.5 x 2.5 cm y se pega una etiqueta circular a la mitad del sustrato. Dicho sustrato se somete a un ataque químico de cloruro férrico $FeCl_3$ por 10 minutos a $60^\circ C$, una vez hecho esto se limpian secuencialmente los sustratos con cloroformo, acetona y una solución de jabón al 2% en baño ultrasonico, finalmente se enjuaga con agua destilada y se seca con un flujo de nitrógeno N_2 . Con la finalidad de remover impurezas orgánicas e incrementar las propiedades humectantes del sustrato, este se somete a un proceso de ozonizado e iluminación ultravioleta por 10 minutos.

Deposición de PEDOT:PSS recolector de huecos.

Por medio de spin-coating se deposita sobre el sustrato una película recolectora de huecos, poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), para lo cual se coloca $150\mu L$ de PEDOT:PSS en una suspensión de agua (1,5%) sobre el sustrato, previo paso por un filtro de $0,45\mu m$. La rotación del spin coating de 2500 rpm por 25 s, seguido de 4000 rpm por 5 s, con una aceleración de 4000 rpm/s da un espesor de película de 40 a 45 nm.

Deposición de capas de perovskita.

Las películas de perovskita se pueden preparar por 5 métodos diferentes usando PbI_2 y CH_3NH_3I (MAI) como precursores. Con la finalidad de evitar degradación el proceso de fabricación se realiza en una atmósfera inerte de N_2 en una glove box, o en vacío. 1.-Deposición secuencial.

- a) Coloca el sustrato en un spin-coater y se coloca con una pipeta $150\mu L$ de PbI_2 disuelto en N,N-dimethylformamide, DMF (400 mg/mL).
- b) Se coloca el spin-coating a 3000 rpm por 30 s.
- c) Se inmergen las películas de PbI_2 en MAI disueltas en isopropanol por 40s o se coloca una solución de MAI sobre la película seca de PbI_2 y se deja así por 40 s.
- d) Se rocía la solución restante de MAI a 3000 rpm por 30 s.
- e) Se calienta la película por 15 minutos a $100^\circ C$.

2.-Co-solución.

- a) Se disuelven ambos precursores PbI_2 y CH_3NH_3I en DMF a razón molar de 1:1 para formar una solución con una concentración de 250 mg/mL.
- b) Se agita la solución precursora a $50^\circ C$ por lo menos 1h.
- c) Se precalienta el sustrato recubierto con PEDOT:PSS a $50^\circ C$ por 5 minutos.
- d) Para garantizar reproducibilidad, se rocía $200\mu L$ de tolueno, mientras se deposita la capa de perovskita.
- e) Se coloca $150\mu L$ de solución precursora sobre el sustrato.
- f) Calienta las capas de perovskita por 30s a $110^\circ C$.

3.-Aditivo molecular.

- a) Co-disuelve NH_4Cl (18-20 mg/mL) en la solución de spin-coating para asegurar mejor formación de la película

Apéndice III: Equipo experimental.

En este apéndice se describen las características principales de los dispositivos electrónicos utilizados para realizar las mediciones de foto-FEM y fotocorriente.

Láser He-Ne

Se utilizó un láser Melles Griot modelo 05-LPH-991 cuya longitud de onda es de 632,8 nm y potencia máxima de 30 mW.

Amplificador lock-in

Se utilizó el modelo SR520, que tiene tres tipos de canales; entradas A-B para voltaje e I para corriente, con impedancia de $100M\Omega + 25pF$ en acoplamiento ac. La salida y el canal de referencia tienen una impedancia de $1M\Omega$, 0,5Hz a 100kHz. El lock-in detecta y amplifica pequeñas señales que tienen ruido debido a varias fuentes, las cuales pueden ser miles de veces más grandes, tal es el caso de las señales de foto-FEM y fotocorriente. Escencialmente el lock-in funciona como un filtro con un ancho de banda arbitrario que puede ser modificado de acuerdo a la frecuencia de la señal. Por ejemplo una señal de 10nV puede ser amplificada para producir 10V de salida. Cuando $R_{load} \ll R_{lock-in}$, la resistencia neta del circuito es $R = R_{load}$. Cuando R_{load} está presente, esto permite mover la frecuencia de corte Ω_0 del sistema.

El lock-in usa una señal dependiente del tiempo para extraerla de un fondo ruidoso. Un amplificador lock-in realiza una multiplicación de la señal de entrada con la señal de referencia y luego aplica un 'filtro pasa bajas' al resultado. Este método se llama demodulación o detección sensitiva de fase y aísla la señal a la frecuencia de interés de todas las otras componentes de frecuencia. Los filtros pasa bajas dan como resultado dos salidas 'X' y 'Y' llamadas componente en fase y cuadratura. La amplitud R y la fase Θ se derivan fácilmente de X y Y mediante una transformación de coordenadas cartesianas a polares mediante la relación $R = \sqrt{X^2 + Y^2}$.

Osciloscopio.

El osciloscopio usado TDS210 tiene un ancho de banda de 60MHz. La resolución temporal oscila entre $5\mu s/div$ and $5s/div$, mientras que la sensibilidad oscila entre 2 mV a 5V/div.

Generador de funciones.

El modelo CFG253 Tektronix, produce ondas senoidales, cuadradas y triangulares en un rango de frecuencia de 0,03Hz to 3MHz. La amplitud de la señal es controlable con 'volts out' en un rango de 0 a $2 V_{p-p}$ y 0 a $20 V_{p-p}$. También se utiliza el generador DS345 que produce ondas cuadradas a frecuencias arriba de 30,2 MHz y ondas triangulares y de sierra arriba de 100 kHz. Tanto las salidas 'SYNC' y 'function' tienen impedancias de 50Ω . La amplitud de las funciones de salida es ajustable de $10mV_{pp}$ to $10 V_{pp}$ con 3 dígitos de resolución, y pueden ser presentados en V_p , V_{pp} , V_{rms} o dBm. En mediciones de foto-FEM tradicional la salida 'function' del generador, se conecta al modulador electro-óptico para mandarle una onda de referencia a una frecuencia en específico, mientras que la salida 'SYNC' del generador se conecta al lock-in para monitorear los cambios de la señal foto-FEM respecto a cada componente (0° y 90°) del sistema de referencia.

Modulador electro-óptico Este modulador es de campo transversal; el campo eléctrico producido es perpendicular a la dirección de propagación (luz linealmente polarizada debe pasar por el modulador). Este modulador consta de cuatro cristales KD*P (Potassium Dideuterium Phosphate), donde el diámetro de la apertura es de 2,7mm. El modelo M350-80 (350 determina el camino óptico del cristal en milímetros) trabaja por medio del efecto electro-óptico lineal, tiene apertura de diámetro de 2,7mm, $V_{1/2wave}(500, 830, 1064) \text{ nm} = 261, 433, 522 \text{ V}$. El modulador 350 está diseñado para modular intensidad con un polarizador alineado con el eje del cristal. También puede ser configurado como rotador de polarización ó modulador de fase (usado en foto-FEM tradicional en un brazo del interferómetro) ó modulador de amplitud. Cuando es usado como modulador de fase, solo media celda está activa, por lo que el voltaje de media onda es el doble de alto comparado con el uso estándar.

Actuador piezoeléctrico.

En el arreglo de speckle se utilizó el actuador piezoeléctrico, mismo que transforma energía eléctrica en desplazamiento mecánico controlado. Ideal para aplicaciones que requieren cambios precisos en posición en escala micrométrica a nanométrica. El voltaje aplicado en DC es de 90 V. Se utiliza el modelo AE505D08F (6.5 mm x 6.5 mm x 10mm). El desplazamiento depende del voltaje aplicado; con 150 V $9,1 \pm 1,5\mu\text{m}$, con 100V $6,1 \pm 1,5\mu\text{m}$. El tiempo de respuesta es de $3x$ la frecuencia de resonancia (138)kHz.

Índice de figuras

2.1.	a) La perovskita inorgánica tiene en el sitio A un catión inorgánico y la híbrida tiene el catión $CH_3NH_3^+$. b I) Fase cuasi-cúbica $P4mm$, b II) Fase cúbica $Pm3m$, b III) Fase ortorrómbica $Pnma$, b IV) Fase tetragonal $I4/mcm$	14
2.2.	Estructura de $CH_3NH_3PbI_3$, como factor dependiente de la temperatura. Representación poliédrica de la estructura ortorrómbica $Pnma$, tetragonal $I4/mcm$ y cúbica $Pm3m$, donde los átomos de plomo Pb están representados por las esferas grises en el centro del octaedro y los átomos de yodo I son las esferas moradas en las esquinas del octaedro. b) Catión $CH_3NH_3^+$, donde los átomos de C , N y H están representados por las esferas cafés, azules y rosas respectivamente.	15
2.3.	Celda unitaria de la fase cúbica, tetragonal y ortorrómbica de MAPI.	15
2.4.	Transiciones y fenómenos asociados con fotoconductividad en semiconductores homogéneos: (a) absorción intrínseca (la energía del fotón es mayor o igual que E_g), (b) y (c) absorción extrínseca (la energía del fotón incidente es menor que E_g , entonces la transición es a través de impurezas), (d) y (e) captura de electrones y huecos libres por imperfecciones desocupadas y ocupadas respectivamente, (f) captura y re-exitación térmica de un electrón e^- y de un hueco e^+ a trampas superficiales . Las flechas indican transición de electrones [26].	17
2.5.	(a) Trampas vacías en GBs y en las interfaces, cuando se llenan con electrones hay transporte débil debido a la barrera de potencial $q\phi_B$ y la recombinación radiativa entre electrones y huecos es fuerte. (b) En celdas solares de perovskita las trampas vacías están cargadas positivamente debido a las vacancias acumuladas de yodo V_I^+ en las interfaces. Cuando las trampas se llenan con electrones se vuelven neutras, el transporte de electrones no se ve afectado y la recombinación no radiativa es débil [29].	18
2.6.	Niveles de energía de los defectos intrínsecos calculados para MAPI usando teoría funcional de la densidad. Los datos se han tomado de la Ref. [31] y fueron calculados con la aproximación de gradiente generalizado sin acoplamiento espín-órbita (GGA-non SOC). Los datos de la derecha son de la Ref. [32] usando i) GGA non SOC, ii) GGA con SOC (dando anchos de banda más bajos), e iii) funcional híbrido con acoplamiento espín-órbita (HSE SOC) dando un ancho de banda más real. Es claro que la posición de los niveles de los defectos en relación con los bordes de banda depende considerablemente de la funcional usada, así como de la inclusión o exclusión del acoplamiento espín-órbita.	19

- 2.7. (a) Transición entre dos estados. La parábola superior representa la banda de conducción de un semiconductor y la parábola inferior un defecto. Para llevar a cabo transición no radiativa de un electrón de la banda de conducción a un defecto, el electrón necesita tener energía E_B para tunear a través de una barrera amplificada en b) dependiendo de la temperatura, la transición entre parábolas ocurre debido a la combinación de activación térmica y tuneo. Por lo que a bajas temperaturas la recombinación no radiativa es lenta en $CH_3NH_3PbI_3$ [30]. En el esquema $E_{1,2}$ representan la energía mínima de la banda de conducción de un semiconductor y la energía mínima de un defecto respectivamente. Mientras que S_{RH} es el desplazamiento entre las dos parábolas y E_{ph} es la energía del fotón. 20
- 2.8. Representación esquemática de los mecanismos de recombinación en haluros de perovskita híbridos [23]. a) asistido por trampas es un proceso monomolecular que involucra la captura de un electrón o de un hueco en un estado de trampa específico. b) recombinación bimolecular puede ocurrir entre electrones y huecos desde (CBM \rightarrow VBM) o de estados con más alta energía. c) recombinación Auger es un proceso de alto orden que involucra por lo menos tres partículas. La energía de un electrón (o hueco) se transfiere a otro electrón (o hueco) para permitir recombinación no radiativa con un hueco (o electrón). Todos los procesos satisfacen la conservación de energía y momento. 22
- 2.9. Interacción entre cargas libres y defectos, que resulta en captura del electrón (con coeficientes T_1 y T_2) y captura de huecos (con coeficientes T_3 y T_4) respectivamente. Las bandas de conducción y de valencia se denotan como E_C y E_V , mientras que E_t representa la profundidad de la trampa. 23
- 2.10. Diagrama de enlace del cluster $[PbI_6]^{-4}$ 0-dimensional. 24
- 2.11. a) Estructura electrónica de bandas de $MAPbI_3$, obtenida de las referencias (40 y 45) los cálculos de la teoría funcional de la densidad de . Las flechas coloreadas apuntando hacia arriba representan transiciones electrónicas permitidas. CB es la banda espín-órbita, mientras que CB2 comprende estados HE y LE de acuerdo a las referencias 40 y 45. Las líneas azules punteadas indican transiciones dipolares permitidas VB2 \rightarrow CB1 y VB1 \rightarrow CB2 en el punto R . b) Espectro de absorción donde se muestra que un continuo de transiciones electrónicas entre R y M da lugar a fuerte absorción en el rango visible. Abreviaciones: CB, banda de conducción; CBM, mínimo de la banda de conducción; HE, electron pesado; LE, electron ligero; VB, banda de valencia; VBM, máximo de la banda de valencia. 25
- 3.1. a) Amplitud de la señal de fuerza foto-electromotriz no estacionaria en función de la frecuencia de modulación (BSO; $\lambda = 633\text{nm}$; $E_0 = 0$; $\Lambda = 20\mu\text{m}$; $m \approx 0,9$; $I_0, \text{mW}/\text{mm}^2$: (1) 160, (2) 80, (3) 32; $\Delta \approx 0,1 \text{ rad}$), b) Amplitud de la señal de fuerza foto-electromotriz en función del periodo espacial del patrón de interferencia $\lambda = 633\text{nm}$; $E_0 = 0$; $\Lambda = 20\mu\text{m}$; $m \approx 0,9$; $I_0 \approx 40\text{mW}/\text{mm}^2$, $\omega/2\pi = 1\text{kHz}$; $\Delta \approx 0,1 \text{ rad}$ [44]. 32
- 3.2. Dependencia teórica de la señal de rejilla corriente con foto-FEM V_{GR} vs el desplazamiento en frecuencia temporal Ω para relajación en fotoconductividad a) Representado por la ecuación 3.35 con $\sigma_e^0 = 0,6$, $\sigma_h^0 = 0,4$, $\tau_e = 0,3$, $\tau_h = 0,1$ a); y b) dado por las ecuaciones (3.35, 3.36), con $\sigma_{e1}^0 = 0,3$, $\sigma_{e2}^0 = 0,4$, $\sigma_h^0 = 0,3$, $\tau_e = 1$, $\tau_h = 0,1$. En el apéndice I se muestra la Ec. 6.4 a partir de la cual se realizó esta representación gráfica. 35

- 3.3. a) Dependencia en frecuencia de $|J^\Omega(\Omega)|$ en un fotoconductor bipolar, con tiempo de vida largo para una carga ($\tau_h \gg \tau_{di} \gg \tau_e$) sin campo externo DC [$E_0 = 0, KL_{De,h} \simeq 1, \tau_{di} = 10\tau_h^{-3}, \sigma_h/\sigma_0 =:$ 0(línea 1), 0.05 (línea 2), 0.5 (línea 3) y 0.9(línea 4)] b) Dependencia en frecuencia de la señal foto-FEM en GaAs a $\lambda = 860\text{nm}$: $J^\Omega(\Omega)[\Lambda = 45\mu\text{m}, I_0(\text{mW}/\text{mm}^2) = 3,3(\square), 1,0(\circ), \text{ y } 0,33(\triangle)]$ [47]. 37
- 4.1. Película de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) utilizada en los experimentos de Foto-FEM con franjas y con speckle así como en fotocorriente, la cual está formada por; a) sustrato de vidrio, sobre el cual se depositan b) electrodos de ITO (Óxido de Indio y Estaño), c) película delgada $\approx 200\text{nm}$ de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, d) contactos de cobre, los cuales están unidos con pintura conductora de plata a los electrodos. Se le conecta además una resistencia de carga $R_L = 1\text{K}\Omega$. Los contactos marcados como + y - se conectan a los correspondientes circuitos para tomar las mediciones. 39
- 4.2. Arreglo experimental para medir la corriente foto-FEM generada en MAPI; como resultado de la interacción del patrón de interferencia con la rejilla E_{sc} inducida en el material. El haz de $\lambda \approx 633\text{ nm}$ pasa a través del modulador acusto-óptico AOM1, que lo difracta en cinco haces, solo se utilizan los haces donde la magnitud del cambio de frecuencia es la misma pero de signo opuesto, es decir los ordenes ± 1 . Por lo que un haz incide perpendicularmente en el espejo M1 y un segundo haz incide en el espejo M2. El haz transmitido por M2 se propaga directamente hasta los electrodos de la película. El haz transmitido por M1 incide sobre un filtro variable F y después al modulador electro-óptico AOM2, el cual difracta el haz en cinco haces, posterior a esto el haz incide sobre una placa de vidrio P que transmite el haz hasta un fotodetector PD conectado a un osciloscopio. El diafragma D solo permite pasar el haz de mayor intensidad (orden 1), mismo que incide sobre el espejo M3, de donde se propaga hasta la lente L, y de allí al espejo M4. Finalmente este haz de señal S y el haz de referencia R separados entre sí un ángulo θ interfieren sobre la película. La muestra se conecta a un voltímetro de alta impedancia para medir la señal foto-FEM. 40
- 4.3. Arreglo experimental para medir fotocorriente. El haz He:Ne incide en un modulador acusto-óptico (AOM 1) y posteriormente a dos espejos (M1 y M2), este último hace incidir el haz en la separación entre electrodos (se le aplica voltaje de 10V a los electrodos) de la película. El haz es modulado en amplitud. El modulador AOM1 es conectado al sintetizador de frecuencia 'S' y este a su vez es conectado al generador de funciones 'G', el cual se sincroniza con el lock-in. La muestra es conectada al lock-in para medir la respuesta en fotoconductividad. 41
- 4.4. a) Muestra fotoconductiva en corto circuito, iluminada por un patrón de interferencia vibrante. El modulador electro-óptico (EOM) modula la fase de un brazo del interferómetro utilizando como referencia una señal sinusoidal de frecuencia Ω , J^Ω es la corriente foto-FEM, U^Ω es el voltaje de foto-FEM, R_L es una resistencia de carga con un valor significativamente menor que la resistencia intrínseca de la muestra. En b) se observa el desfase mutuo del patrón de interferencia $I(x)$, fotoconductividad $\sigma(x)$ y del campo eléctrico de carga espacial E_{sc} bajo condiciones estacionarias de iluminación (líneas sólidas). En base a estas tres gráficas se puede observar que al cambiar el patrón de interferencia $I(x)$ un cuarto del periodo espacial ($\Lambda/4$) a la derecha (ilustrado por líneas punteadas), resulta en un traslape del máximo de fotoconductividad $\sigma(x)$ con el máximo del campo de carga espacial $E_{sc}(x)$ 42

4.5.	Representación esquemática del experimento de foto-FEM con speckle. El haz de $\lambda = 633\text{nm}$ incide sobre los espejos M1 y M2, posterior a esto incide sobre una placa difusora de vidrio, misma que es desplazada $6\mu\text{m} \pm 1,5\mu\text{m}$ por un actuador piezoeléctrico 'P', la imagen es recolectada por la lente 'L' y enfocada a la muestra de perovskita, cuya señal es amplificada con un circuito 'A' para luego enviarla al osciloscopio.	43
5.1.	Señal foto-FEM con franjas corrientes, en función de la diferencia de frecuencia entre dos haces (generada por moduladores acusto-ópticos). La muestra de perovskita fué sometida a un tratamiento térmico en un rango de 296K a 350K. La gráfica muestra que a partir de 330K, los picos se hacen más abruptos.	46
5.2.	En a) se muestra una comparación entre las señales foto-FEM para 320K y 350K, donde se puede apreciar que para esta ultima, el pico que corresponde a relajación de huecos es más abrupto. b) Zoom de a), en la que se aprecia la relajación correspondiente a electrones en un rango de kHz.	46
5.3.	El voltaje V_{RG} de la señal foto-FEM de franjas corrientes como función del desplazamiento en frecuencia entre dos haces para diferentes intensidades de luz ($I_0 = 6,7\text{mW/mm}^2$), en a) las líneas sólidas corresponden al ajuste teórico realizado con la Ec.6.4, mientras que b) es una representación gráfica de los tiempos de relajación dieléctrica para electrones y huecos $\tau_{e,h}$	47
5.4.	Voltaje V_{RG} de la señal foto-FEM de franjas corrientes en función de la frecuencia espacial K para diferentes desplazamientos en frecuencia temporal $\Omega/2\pi$ e intensidades promedio de luz I_0 . ■ - 50kHz, I_0 ; □ - 50kHz, $I_0/10$; ● - 1MHz, I_0 ; ○ - 1MHz, $I_0/10$; ▲ - 2MHz, I_0 ; △ - 2MHz, $I_0/10$. Las líneas sólidas son un ajuste teórico dado por la ecuación 3.37.	48
5.5.	Parte real e imaginaria de la longitud de difusión ambipolar L_D para diferentes frecuencias de modulación $\Omega/2\pi$ e intensidades de luz I_0 . El parámetro L_D se calcula a partir del modelo $y = Ax/[(1 + (xL_1)^2)^2 + (xL_2)^4]$	49
5.6.	a) Respuesta de fotoconductividad para diferentes intensidades moduladas, I_0 es $6,7\text{mW/mm}^2$. En b) se grafica la dependencia de la frecuencia de corte ' ω_0 ' Vs I cuyos valores oscilan entre 3kHz y 45kHz.	50
5.7.	Medición del proceso lento en foto-FEM con franjas vibrantes: 1-T=296K; 2- T=350K; 3-T=310K el mismo día al bajar temperatura; 4- Después de 15 días a T=310K; 5- el mismo día después de enfriar a 296K; 6- Después de 12 días a 296K.	51
5.8.	Respuesta temporal del voltaje al desplazamiento del patrón de speckle para diferentes temperaturas.	52
6.1.	Dependencia teórica de la señal V_{GR} realizada con foto-FEM de rejilla corriente vs el desplazamiento en frecuencia temporal. Donde la curva a) es la representación de la Ec. 6.6 y la curva b) está dada por la Ec.6.4.	56

Bibliografía

- [1] F.S.Chen. Optically Induced Change of Refractive Indices in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$. *Journal or Applied Physics.*, 40:3389, 1969.
- [2] S. I. Stepanov, I. A. Sokolov, G. S. Trofimov, V. I. Vlad, D. Popa, and I. Apostol. Measuring vibration amplitudes in the picometer range using moving light gratings in photoconductive GaAs:Cr. *Optics Letters.*, 15:1239–1241, November 1990.
- [3] S. Stepanov, I. Seres, S. Mansurova and D. Nolte. Characterization of photorefractive GaAlAs multiple quantum well structures by ac photoelectromotive force and modulated photocarrier grating techniques. *Journal of Applied Physics.*, 92, May 2001.
- [4] F. M. Davidson, C. C. Wang, C. T. Field, and S. Trivedi. Photocurrents in photoconductive semiconductors generated by a moving space-charge field. *Optics. Letters.*, 19:478, 1994.
- [5] Chen-Chia Wang, Frederic Davidson, and Sudhir Trivedi. Moving space charge field effects in photoconductive semiconductors with interband optical excitation of free charge carriers. *JOSA B.*, 14:21–26, 1997.
- [6] S.Stepanov and P.Rodríguez. Effective broadband detection of nanometer laser-induced ultrasonic surface displacements by CdTe:V adaptive photoelectromotive force detector. *Applied Physics Letters.*, 84, 2004.
- [7] L. Mosquera and J. Frejlich. Self-calibrating speckle photo-electromotive force for large vibration amplitude measurement. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 6(11):1001–1004, Sep 2004.
- [8] N. A. Korneev and S. I. Stepanov. Measurement of small lateral vibrations of speckle patterns using a non-steady-state photo-EMF in GaAs:Cr. *Journal of Modern Optics*, 38:2153–2158, November 1991.
- [9] S. Stepanov, P. Rodríguez, S. Trivedi, and C.-C. Wang. Effective broadband detection of nanometer laser-induced ultrasonic surface displacements by cdte:v adaptive photoelectromotive force detector. *Applied Physics Letters*, 84(3):446–448, Jan 2004.
- [10] M.L.Arroyo Carrasco, P. Rodríguez, and S. Stepanov. Measurement of the coherence length of diffusely scattered laser beams with adaptive photodetectors. *Optics Communications*, 157:105–110, 12 1998.
- [11] Pedro Moreno Zárata. Velocimetría adaptiva utilizando el efecto de la fuerza foto electromotriz no estacionaria. Master’s thesis, Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica, 2007.

- [12] Federico Brivio, Alison B. Walker, and Aron Walsh. Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first principles. *APL Materials.*, 40, October 2013.
- [13] Andreas Baumann. Identification of trap states in perovskite solar cells. *Journal of Chemistry Letters.*, 6:2350–2354., October 2015.
- [14] D. Ritter and K. Weiser. Ambipolar drift-length measurement in amorphous hydrogenated silicon using the steady-state photocarrier grating technique. *Physical Review B.*, 34:9031–9033., October 2015.
- [15] U. Haken, M. Hundhausen, and L. Ley. Analysis of the moving-photocarrier grating technique for the determination of mobility and lifetime of photocarriers in semiconductors. *Physical Review B.*, 51:579–590., 1995.
- [16] Michael M, Lee1.; Joël, Teuscher.; Tsutomu, Miyasaka.; Takurou N, Murakami.; Henry J, Snaith. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 338:643–647, 2012.
- [17] Samuel D, Stranks.; Henry J, Snaith. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices. *Nature nanotechnology*, 10:391–402, 2012.
- [18] Michael B. Johnston and Laura M. Herz. Hybrid perovskites for photovoltaics: charge carrier recombination, diffusion, and radiative efficiencies. *Accounts of Chemical Research.*, 49:146–154., 2015.
- [19] A. Poglitsch and D. Weber. Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (ii) observed by millimeter-wave spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 87(11):6373–6378, 1987.
- [20] Tom, Baikie.; Yanan, Fang.; Jeannette M, Kadro.; Martin, Schreyer.; Fengxia, Wei.; Subodh G, Mhaisalkar.; Michael, Graetzel.; Tim J, Whitec. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(CH_3NH_3)PbI_3$ for solid-state sensitised solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1:5628–5641, 2013.
- [21] Constantinos C, Stoumpos.; Christos D, Malliakas.; and Mercuri G, Kanatzidis. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Organic Chemistry*, 52:9019, 9038, 2013.
- [22] Mark T, Weller.; Oliver J, Weber.; Paul F, Henry.; Antonietta M, Di Pumpoac.; and Thomas C, Hansenc. Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 K. *Chemical Communications.*, 51:4180, 4183, 2015.
- [23] Michael B, Johnston.; and Laura M, Herz. Charge-carrier dynamics in organic-inorganic metal halide perovskites. *Annual Review of Physical Chemistr*, 49:3.1, 3.25, 2016.
- [24] Khuong P, Ong.; Teck, Wee Goh.; Qiang, Xu.; Alfred, Huan. Structural evolution in methylammonium lead iodide $CH_3NH_3PbI_3$. *J. Phys. Chem. A.*, 119:11033–11038, 2015.

- [25] Federico Brivio, Jarvist M. Frost, Jonathan M. Skelton, Adam J. Jackson, Oliver J. Weber, Mark T. Weller, Alejandro R. Goñi, Aurélien M. A. Leguy, Piers R. F. Barnes, and Aron Walsh. Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide. *Phys. Rev. B*, 92:144308, Oct 2015.
- [26] Richard H. Bube. *Photoelectronic properties of semiconductors*. Cambridge University Press, 1992.
- [27] Eames, Christopher.; Jarvist M, Frost.; Piers R.F, Barnes.; Brian C, O'Regan.; Aron, Walsh.; M. Saiful, Islam. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nat. Commun.*, 6:7497, 2015.
- [28] Gert-Jan A. H. Wetzelaer, Max Scheepers, Araceli Miquel Sempere, Cristina Momblona, Jorge Ávila, and Henk J. Bolink. Trap-assisted non-radiative recombination in organic–inorganic perovskite solar cells. *Advanced Materials.*, 27:9031 9033., February 2015.
- [29] Tejas S. Sherkar, Cristina Momblona, Lidon Gil Escrig, Jorge Avila, Michele Sessolo, Henk J. Bolink, and L. Jan Anton Koster. Recombination in perovskite solar cells: significance of grain boundaries, interface traps, and defect ions. *ACS Energy Lett*, 2:1214 1222, May 2017.
- [30] Thomas Kirchartz, Lisa Kruckemeier, and Eva L. Unger. Research Update: Recombination and open-circuit voltage in lead-halide perovskites. *APL Mater.*, 6:100702 24, October 2018.
- [31] J. Yin, T. Shi, and Y. Yan. Unusual defect physics in $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cell absorber. *Appl. Phys. Lett.*, 104, 2014.
- [32] Mao-Hua Du. Density Functional Calculations of Native Defects in $CH_3NH_3PbI_3$: Effects of Spin–Orbit Coupling and Self-Interaction Error. *J. Phys. Chem. Lett.*, 104:1461–1466, 2015.
- [33] Zhifa Liu, et.al. Open-circuit voltages exceeding 1.26 V in planar methylammonium lead iodide perovskite solar cells. *ACS Energy Letters.*, 4:110–117, 2019.
- [34] Even, J.; Pedesseau, L.; Katan, C. Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites. *J. Phys. Chem.*, 118:11566–11572, May 2014.
- [35] D’Innocenzo, V.; Grancini, G.; Alcocer, M. J.; Kandada, A. R. S.; Stranks, S. D. Lee, M. M.; Lanzani, G.; Snaith, H. J.; Petrozza, A. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nat. Commun.*, 5:3586, 2014.
- [36] Saba, M.; Cadelano, M.; Marongiu, D.; Chen, F.; Sarritzu, V.; Sestu, N.; Figus, C.; Aresti, M.; Piras, R.; Geddo Lehmann, A.; Cannas, C.; Musinu, A.; Quochi, F.; Mura, A.; Bongiovanni, G. Correlated electron-hole plasma in organometal perovskites. *Nat. Commun.*, 5:5049, 2014.
- [37] Florian Staub, Uwe Rau, and Thomas Kirchartz. Statistics of the Auger Recombination of Electrons and Holes via Defect Levels in the Band Gap Application to Lead Halide Perovskites. *ACS Omega*, 3:8009 8016, October 2018.
- [38] Ye, Yang.; Mengjin, Yang.; Zhen, Li.; Ryan, Crisp.; Kai, Zhu.; and Matthew C. Beard. Comparison of recombination dynamics in $CH_3NH_3PbBr_3$ and $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite films: influence of exciton binding energy. *Physical Chemistry Letters.*, 6:4688 4692, 2015.

- [39] Javeed Akhtar, Muhammad Aamir, and Muhammad Sher. Chapter 2 - organometal lead halide perovskite. In Sabu Thomas and Aparna Thankappan, editors, *Perovskite Photovoltaics*, pages 25 – 42. Academic Press, 2018.
- [40] T. Umebayashi, K. Asai, T. Kondo, and A. Nakao. Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals. *Phys. Rev. B*, 67:155405, Apr 2003.
- [41] Y.H. Chang, Chul Hong Park, and Kiyoto Matsuishi. First principles study of the structural and the electronic properties of the lead halide based inorganic organic perovskites $ch_3nh_3pbx_3$ and $cspb_x_3$ ($x = cl, br, i$). *Applied Physics Letters*, 44:889–893, 04 2004.
- [42] Jacky, Even.; Laurent, Pedesseau.; Claudine, Katan.; Mikael, Kepenekian.; Jean, Sebastien Lauret.; Daniel, Saponi.; Emmanuelle, Deleporte. Solid-state physics perspective on hybrid perovskite semiconductors. *J. Phys. Chem. C*, 119:10161–10177, 2015.
- [43] Jacky, Even.; Laurent, Pedesseau.; y Claudine Katan. Analysis of multivalley and multi-bandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites. *J. Phys. Chem. C*, 118:11566–11572, May 2014.
- [44] Serguei Stepanov. Photo-electromotive-force effect in semiconductors. *Applied Physics Letters*, 2:205–272, 12 2001.
- [45] M.P. Petrov, I.A. Sokolov, S.I. Stepanov, and G.S. Trofimov. Non steady state photo electromotive force induced by dynamic gratings in partially compensated photoconductors. *Journal or Applied Physics*, 68:2216, 2225, 1990.
- [46] N, Korneev.; S, Mansurova.; and S, Stepanov. Nonstationary current in bipolar photoconductor with slow photoconductivity relaxation. *Journal of Applied Physics.*, 78:2925, 2931, May 1995.
- [47] N. A, Korneev.; S. S, Mansurova.; S. I, Stepanov.; T. J, Hall.; and A. K, Powell. Non-steady-state photoelectromotive force in semiconductor photorefractive crystals biased by dc field. *Journal of the Optical Society of America B*, 13:2278, 2285, 1996.
- [48] I. A, Sokolov.; and S. I, Stepanov. Non-steady-state photoelectromotive force in crystals with long photocarrier lifetimes. *J. Opt. Soc. Am. B*, 10:1483, 1488, 1993.
- [49] Mikhail, Bryushinin.; Vladimir, Kulikov.; and Igor, Sokolov. Nonresonant enhancement of the nonstationary holographic currents in photoconductive crystals. *Phys. Rev. B*, 65:2452041–6, May 2002.
- [50] Korneev, N A.; and Stepanov, S. Non-steady-state photoelectromotive force in semiconductor crystals with high light absorption. *J. Appl. Phys*, 74:2736–41, 1993.
- [51] Gede W. P. Adhyaksa, Leon W. Veldhuizen, Yinghuan Kuang, Sarah Brittman Ruud E. I. Schropp, Erik C. Garnett. Carrier Diffusion Lengths in Hybrid Perovskites: Processing, Composition, Aging, and Surface Passivation Effects. *Chem. Mater*, 28:5259–5263, May 2016.
- [52] Samuel D. Stranks, Giles E. Eperon, Giulia Grancini, Christopher Menelaou, Marcelo J. P. Alcocer, Tomas Leijtens, Laura M. Herz, Annamaria Petrozza, Henry J. Snaith. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science*, 342:341–344, October 2013.

- [53] Guichuan Xing¹, Nripan Mathews, Shuangyong Sun, Swee Sien Lim, Yeng Ming Lam, Michael Grätze, Subodh Mhaisalkar, Tze Chien Sum¹. Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic $CH_3NH_3PbI_3$. *Science*, 342:344–347, October 2013.
- [54] Christian Wehrenfennig Giles E. Eperon Michael B. Johnston Henry J. Snaith Laura M. Herz. High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites. *Advanced Materials.*, 26:1584–1589, December 2013.
- [55] Thomas M. Brenner, David A. Egger, Leeor Kronik, Gary Hodes, David Cahen. Hybrid organic—inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties. *Nature Reviews Materials.*, 1:1–16, January 2016.