



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CIENCIAS

Instituto de Investigación e Innovación en Energías
Renovables

Maestría en Materiales y Sistemas Energéticos
Renovables

TESIS

“Estudio de las densidades de estados de trampas en
celdas solares de kesterita, por medio de la simulación
en AMPS-1D”

Que para obtener el grado de:
**Maestro en Materiales y sistemas
Energéticos Renovables**

Presenta.
Irving Geovanny Zúñiga Santiz.

Directores:
Dr. Jorge Evaristo Conde Díaz
Dr. Norberto Hernández Como



Agradecimientos.

A Dios por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor, su compañía en todo momento y su apoyo en las tribulaciones que pase en estos años.

Agradezco a mis padres Martha Miriam Santiz López y a Miguel Ángel Zúñiga Albores, Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor.

A la compañera de vida Georgina Castillo Fonseca, que me apoyado y motivado y de igual manera a mis hijos Regina y Ángel que son mi motor para seguir adelante y que me ayudan a ser una mejor persona

A mis hermanos por ser el ejemplo de hermanos y de los cuales hemos pasado momentos difíciles pero no imposibles de superar.

A mi asesor de tesis el Dr. Jorge Evaristo Conde Díaz, por su comprensión y su paciencia, y más que nada por su apoyo y guía para terminar una meta más en mi vida académica.

Al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías por permitirme hacer una estancia en sus instalaciones, y al personal que me apoyo para que mi tarea fuera más sencilla, pero en especial al Dr. Norberto Hernández Como por su apoyo y sus enseñanzas en el desarrollo de mi tesis.

Gracias a mis amigos en general por su apoyo y amistad que me ayudaron a culminar un grado más en mi vida.

Gracias a CONACYT por su apoyo económico que permitió terminar la maestría.

Índice de tablas.

Tabla I Comparación de las propiedades ópticas y electrónicas de CZTS y CIGS.....	57
Tabla II Comparación de las celdas solares CZTS contra su rendimiento teórico y con la celda record de CIGS.....	59
Tabla III. Una comparación de los tiempos de vida de los portadores minoritarios de celdas solares basadas en CZTS de alta eficiencia con celdas solares CIGS de alta eficiencia.	68
Tabla IV. Parámetros para los contactos.....	100
Tabla V. Conjunto de parámetros de las capas de la celda solar de CZTSSe.....	102
Tabla VI. Conjunto de parámetros de los defectos de cola y profundos...	110
Tablas VII Comparativas con resultados experimentales.....	121
Tabla VIII. Coeficiente de absorción de ZnO, CdS y CZTSSe.....	136

Índice de figuras

Figura 1.1. Diagrama de transición de un material (silicio). Cuando la distancia interatómica es muy grande el material es un gas de poca densidad con diagramas atómicos independientes iguales. Cuando la distancia interatómica es x_0 el sólido está en equilibrio y los niveles 3s y 3p se hibridizan dando lugar a las bandas de energía..... 3

Figura 1.2. Estructura de bandas. Transición directa como en GaAs y transición indirecta como en Silicio..... 4

Figura 1.3. Estados ocupados por los electrones en el estado base..... 5

Figura 1.4. Modelo de silicio a bajas temperaturas y sin campo aplicado..... 7

Figura 1.5. Modelo de silicio a temperatura diferente de cero y sin campo aplicado..... 7

Figura. 1.6. Modelo de silicio a temperatura diferente de cero y con campo aplicado E 7

Figura 1.7. Modelo de silicio extrínseco (tipo n)..... 9

Figura 1.8. Modelo de silicio extrínseco (tipo p)..... 9

Figura 1.9. Niveles de impureza del silicio..... 11

Figura 1.10. Diagrama de las diferentes cargas eléctricas en el semiconductor.... 12

Figura 1.11. Representación esquemática de los defectos descritos en el texto..... 16

Figura 1.12. Diagrama de bandas de energía de electrones para un semiconductor con impurezas de nivel profundo. Los procesos de captura y de emisión se describen en el texto..... 17

Figura 1.13. Un diodo Schottky para (a) polarización cero, (b) polarización inversa en $t \rightarrow 0$, (c) polarización inversa cuando $t \rightarrow \infty$. El voltaje aplicado y la capacitancia transitoria resultante se muestran en (d)..... 23

Figura 1.14. Mecanismos de transporte: a) En el mecanismo de transporte múltiple – trapping las cargas se mueven a través de los estados extendidos en el nivel de transporte, intercalado por eventos sucesivos de captura y liberación 60en los estados localizados, b) En el mecanismo de transporte de hopping los portadores de carga se mueven a través de saltos directos entre trampas vecinas..... 25

Figura 1.15. Espectros de energía solar. (a): Datos expresados en vatios por m^2 por ancho de banda de 1 nm para AMO y para AM1.5G y AM1.5D. (b): Los datos 29

AM1.5G expresados en términos de fotones incidentes por segundo por cm^2 por ancho de banda de 20 nm.....

Figura 1.16 Corte transversal de una celda solar típica. El área de impacto de fotones Y el área de producción actual son los mismos. El recubrimiento anti-reflexión (AR) La función de reducir las pérdidas por reflexión. Los electrodos colectores (cátodo y Ánodo) se muestran con el electrodo superior siendo transparente..... **30**

Figura 1.17. Curva característica densidad de corriente - voltaje (J-V) de la estructura fotovoltaica de la **Figura 1.2** bajo iluminación. Se muestra la densidad de corriente de cortocircuito J_{sc} y el voltaje de circuito abierto V_{oc} . También se muestra el punto de máxima potencia (producto J-V más grandes)..... **31**

Figura 1.18. Representación esquemática de la distribución de estados localizados de un material desordenado incluyendo estados de valencia (abajo) y de conducción (arriba). La figura de la izquierda corresponde a la distribución exponencial y la figura de la derecha corresponde a la distribución gaussiana..... **37**

Figura 1.19 Esquema que muestra la función de densidad de estado $g_e(E)$ para (a) un sólido amorfo y (b) un sólido cristalino..... **39**

Figura 1.20 Una celda solar de homounión p-n simple bajo iluminación con luz que entra desde la izquierda. Se muestran los mecanismos de pérdida de fotoceldas a bulk 1, 4 y 5, así como los mecanismos de pérdida de recombinación de contacto 2, 3, 6 y 7. Se muestra el flujo de corriente de partícula..... **42**

Figura 1.21. Una heterounión de película delgada de tipo de absorbedor - ventana. La luz entra por el vidrio, el contacto de óxido conductor transparente (TCO) y el semiconductor de la ventana (arriba) en el semiconductor del absorbedor (parte inferior). La reflexión de la luz ocurre en el contacto trasero metálico..... **44**

Figura 1.22. Una heterounión de la forma absorbente-absorbente Se ve que la luz impacta en x Las trayectorias (procesos) 1-8 son todos los mecanismos de pérdida: Las trayectorias 1, 4 y 5 son la recombinación en masa; Las trayectorias 2, 3, 6 y 7 son pérdidas en el contacto de superficie superior y contacto de capa de base; Y la Ruta 8, la característica única de las heterouniones, es la ruta de recombinación de estado de interfaz..... **46**

Figura 1.23. Algunas configuraciones barreras en las celdas solares. Todos usan un semiconductor de tipo n en estos ejemplos. (a) Una configuración simple de metal-semiconductor, (b) una estructura semiconductor de capa de metal

intermedia, y (c) una estructura de semiconductor de electrólito que muestra los niveles de energía de la mezcla de redox de la solución. Se muestran las dos alturas de barrera de Schottky discutidas en el texto para los casos de barrera metálica..... 47

Figura 2.1. *Cuatro regiones que a estudiar de las celdas solares basadas en CZTS: (1) Interfaz absorbente/Buffer, (2), Límites del grano del absorbedor., (3) Bulk de la capa absorbente y (4) Interfaz absorbente/Contacto trasero..... 59*

Figura 2.2. *a) Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) en función de la potencia del láser de una celda solar CZTS de 8,3% de eficiencia, lo que indica que los picos de PL se localizaban a una energía menor que el ancho de banda del material absorbente (1.51 eV) b) Altura del pico de energía inferior en función de la potencia incidente (W/cm²)..... 61*

Figura 2.3. *Distribución del ancho de banda como resultado de (a) la fluctuación del ancho de banda y (b) la fluctuación del potencial electrostático..... 62*

Figura 2.4. *Una comparación de la EQE de una celda solar CZTS con una celda solar de CIGS (ZSW al 20.3% y 20.1%) con un gap similar..... 65*

Figura 2.5. *Los cambios en el borde de la banda de conducción y de valencia, como propone Woo et al..... 69*

Figura 3.1. *Diagrama de entradas y salidas de AMPS-1D..... 84*

Figura 3.2. *Diagrama del Proceso que seguirá el estudio de la densidad de estado de trampas en celdas solares de kesterita CZTSSe, por medio de la simulación en AMPS-1D y SILVACO..... 89*

Figura 4.1. *Estructura de las celda solar de kesterita..... 100*

Figura 4.2. *Los coeficientes de absorción de las capas de la celda solar de CZTSSe 101*

Figura 4.3. *Diagrama de bandas de la celda solar de CZTSSe en equilibrio termodinámico. 103*

Figura 4.4. *Comparativa de curvas característica J-V de la simulación y la celda record..... 106*

Figura 4.5. *Variación de la concentración N_D de la capa de CdS contra la eficiencia de la celda..... 107*

Figura 4.6. *Variación de la concentración N_A de la capa de CZTSSe contra la densidad de corriente de la celda solar..... 108*

Figura 4.7. *Variación de la concentración N_A de la capa de CZTSSe contra la eficiencia de la celda..... 109*



Figura 4.8. Curva característica J-V de la simulación en densidad de estado comparada contra la celda record.....	112
Figura 4.9. Variación de la concentración N_A de la capa de CZTSSe contra la densidad de corriente de la celda solar en modo DOS.....	113
Figura 4.10. Variación de la concentración N_A de la capa de CZTSSe contra la eficiencia de la celda solar en modo DOS.....	114
Figura 4.11. Variación de la concentración N_A de la capa de CZTSSe el factor de llenado de la celda solar en modo DOS.....	115
Figura 4.12. Eficiencia cuántica simulada en 0 V y -1 V comparada con la celda record.....	116
Figura 4.13. Densidades de estados de defectos profundos y de colas en el CZTSSe.....	118
Figura 4.14. Curva J-V de la predicción de la próxima eficiencia de la celda solar de CZTSSe comparada con la simulación en DOS y la celda Record.....	119
Figura 4.15. Defectos profundos del CZTSSe contra los defectos del CIGS.....	122
Figura 4.16. Defectos de cola del CZTSSe contra los defectos de cola del CIGS....	123
Figura A1. Ventana principal de AMPS-1D.....	131
Figura A2. Ventana de un nuevo caso.....	132
Figura A3. Casilla para el tipo de simulación.....	133
Figura A4. Casilla para condiciones de operación de la simulación.....	133
Figura A5. Casilla para parámetros de la celda solar.....	134
Figura A6. Ventana para la información de las capas y su subsecciones.....	134
Figura A7. Ventana para el coeficiente de absorción de cada capa y el ancho de banda óptico.....	135
Figura A8. Ventana para la información del tiempo de vida de las capas.....	135
Figura A9. Ventana para los parámetros los defectos en el gap.....	135
Figura A10. Ventana para los parámetros para las densidades de estados de cola.	136
Figura A11. Ventana emergente para los gráficos, resultados de la simulaciones....	139
Figura A12. Graficos en AMPS-1D, se muestra las curvas J-V en oscuridad y bajo iluminacion de la simulacion de la celda solar de CZTSSe.....	139

Índice

Agradecimientos	I
Índice de tablas	II
Índice de figuras	III
Índice de contenido	VII
Introducción	XI
Objetivos	XII
Capítulo 1. Física de los semiconductores en celdas solares	1
1.1 Bandas de energía.....	2
1.2 Semiconductores.....	3
1.2.1 Estructura de bandas.....	4
1.2.2 Densidad de portadores libres.....	5
1.2.3 Semiconductores intrínsecos.....	6
1.2.4 Semiconductores extrínsecos.....	8
1.2.5. Propiedades de los semiconductores.....	12
1.2.5.1 Propiedades estructurales de los semiconductores.....	13
1.2.5.2 Propiedades eléctricas de los semiconductores.....	13
1.2.5.3 Propiedades ópticas.....	14
1.2.6. Defectos en los semiconductores.....	15
1.2.6.1. Estadísticas de generación de recombinación.....	16
1.2.6.2. Descripción matemática.....	19
1.2.7. Fenómenos de Transporte Eléctrico en Semiconductores.....	24
1.3. Conversión de la energía fotovoltaica.....	26
1.4. Conversión de celdas solares y energía solar.....	27
1.5. Aplicaciones de celdas solares.....	33
1.6. Densidad de estados localizados o Trampas.....	34
1.7 Esquemas de densidades de estados en materiales amorfos.....	38
1.8. Celdas solares de homounión.....	40
1.8.1. Transporte.....	41

1.9. Las celdas de heterounión semiconductores – semiconductores.....	42
1.9.1. Transporte.....	44
1.10. Barreras en las celdas solares.....	46
Conclusión.....	48
Referencias.....	50
Capítulo 2. Visión General de las celdas solares basadas en CZTS.....	55
2.1. Situación actual de las celdas solares.....	56
2.2. Propiedades ópticas y electrónicas de las celdas basadas en CZTS	57
2.3. Rendimiento de las celdas record basadas en CZTS.....	58
2.4. Materiales basados en CZTS.....	60
2.4.1 La deficiencia en el voltaje de circuito abierto, V_{oc}	60
2.4.1.1 Defectos de cola en el ancho de banda.....	61
2.4.1.2 Presencia de fases secundarias.....	63
2.4.2 Disminución de la densidad de corriente J_{sc}	64
2.4.2.1 EQE muy pequeña.....	64
2.4.3 Sustitución con otros elementos.....	69
2.4.3.1 Selenio.....	69
2.4.3.2 Germanio.....	71
2.4.3.3 Sodio.....	71
2.5. Tamaño del grano del material absorbente.....	72
2.5.1 Inestabilidad del material absorbente bajo recocido a alta temperatura.....	72
2.6. La interfaz entre las capa absorbente y la compensadora.....	73
2.6.1 Alturas de barrera entre las uniones de las capas.....	73
2.7. La interfaz de la capa absorbente / contacto trasero.....	74
Conclusiones.....	74
Referencias.....	76
Capítulo 3. Metodología.....	81
3.1 ¿Qué es el AMPS-1D?.....	82
3.1.1. Modelos y métodos numéricos.....	82
3.1.2. Entradas y salidas.....	83

3.1.3. Enfoques de simulación, en tiempo de vida y densidad de estados (DOS).....	84
3.2. Modelo Matemático.....	86
3.3. Diagrama de flujo.....	88
3.3.1 Estudio y revisión bibliográfica.....	90
3.3.2 Estudio y extracción de los diferentes parámetros físicos del CZTSSe.....	90
3.3.3 Simulación de la celda solar record de CZTSSe en AMPS-1D en modo tiempo de vida.....	91
3.3.4. Adquisición del set de parámetros propios de la celda solar de kesterita.....	92
3.3.5. Extracción de parámetros y Análisis de los resultados en modo tiempo de vida.....	92
3.3.6. Extracción de los parámetros de defectos de las capas de la celda solar de CZTSSe.....	92
3.3.7. Simulación de la celda record de CZTSSe en AMPS-1D en modo densidad de estado.....	93
3.3.8. Extracción y análisis de parámetros eléctricos de la celda solar de CZTSSe.....	93
3.3.9. Comparación con trabajos experimentales.....	94
Conclusión.....	94
Referencias.....	96
Capítulo 4. Resultados.....	98
4.1. Coeficiente de absorción y estructura de la celda solar a simular... ..	99
4.1.1. Estructura de la celda solar.....	99
4.1.2. Coeficiente de absorción.....	100
4.1.3. Simulación y Parámetros eléctricos de la celda solar de CZTSSe.....	101
4.2. Diagrama de bandas.....	102
4.3. Simulación en tiempo de vida.....	105
4.3.1. Curva característica J-V de la celda solar de CZTSSe.....	105

4.3.3. Variación de la concentración de portadores en la simulación en modo tiempo de vida.....	106
4.3.3.1. Barrido de la concentración N_D de capa de CdS contra la eficiencia de la celda.....	106
4.2.3.2. Barrido de la concentración N_A de capa de CZTSSe.....	107
4.4. Simulación en densidad de estado.....	109
4.4.1. Curva característica J-V de la simulación en modo densidad de estado (DOS).....	111
4.4.2. Variación de la concentración N_A de la capa de CZTSSe en modo DOS.....	111
4.5 Eficiencia cuántica externa.....	115
4.6 Densidades de defectos profundos y de cola en el volumen del CZTSSe.	116
4.7 Comparación con resultados experimentales.....	118
4.8. Comparación de las densidades de estados de la celda solar de CZTSSe contra la celda de CIGS.....	121
Conclusión.....	123
Referencias.....	125
Capítulo 5. Conclusiones.....	128
Productividad y Trabajos futuros.	130
Anexos.....	131
A1. Entorno AMPS-1D.....	131
A2. Coeficiente de absorción utilizado para la simulación de la celda solar de CZTSSe.....	136
A3. Gráficos en AMPS-1D.....	139

Introducción

El consumo energético mundial aumenta sin cesar, impulsado tanto por el crecimiento socioeconómico de las naciones como por el aumento de la población mundial, que alcanzara los 9,100 millones en el año 2050.

La continua dependencia de los combustibles fósiles para satisfacer las necesidades energéticas del mundo empeora los problemas asociados con el exceso de emisiones de CO_2 [1]. Las celdas fotovoltaicas (*PV*) son una alternativa prometedora a los combustibles fósiles debido a que sus emisiones de gases de efecto invernadero son significativamente más bajas y su potencial para reemplazar los combustibles fósiles [2,3]. Al cubrir el 0.16% de la superficie terrestre de la Tierra con celdas solares fotovoltaicas con una eficiencia del 10%, se puede generar suficiente energía para satisfacer las actuales necesidades energéticas del planeta [2]. Actualmente se ha trabajado con celdas solares fotovoltaicas, desarrolladas como una alternativa a los combustibles fósiles, estas celdas solares usan semiconductores de ancho de banda directa en la capa de absorción de luz. Tales semiconductores se conocen como material absorbente, dichos semiconductores tienen coeficientes de absorción grandes, requiriendo así espesores mucho más delgados en comparación con los semiconductores de ancho de banda indirecta tales como silicio cristalino para la absorción de la misma luz incidente [4]. Estas celdas solares fotovoltaicas son conocidas como celdas solares de película delgada. Hasta la fecha, las celdas solares

de película delgada de una sola unión que han logrado altas eficiencias utilizan GaAs [5], CdTe [6], o $Cu(In, Ga)Se_2$ (CIGS) [6] como capa absorbente que son caros y tóxicos. Por otro lado, la kesterita es un material muy prometedor y ha llamado la atención como un material absorbente para celdas solares de película delgada, entre sus ventajas esta que sus elementos son abundantes en la tierra y no son tóxicos, además su producción es de bajo costo. Desde los primeros reportes del material hasta la actualidad las celdas han mejorado constantemente, el material Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) fue el primero en ser reportado seguido de $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) y $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ (CZTSSe); este último material ha dado muy buenos resultados logrando la máxima eficiencia, los últimos estudios se han hecho en base a este material [7].

Objetivos

Objetivo General

Estudiar la densidad de estados de cola y profundos, de celdas solares de kesterita CZTSSe por medio de simulaciones en AMPS-1D.

Objetivos específicos

- Estudiar el volumen del material absorbente y parámetros de la interfaz del dispositivo que afectan y podrían mejorar el funcionamiento de las celdas solares y simulación de la celda solar record de kesterita.
- Extraer los parámetros de nuestro material cuaternario, estos parámetros serán incluidos en nuestro simulador con la finalidad de hacer comparaciones contra mediciones experimentales y luego se pueda hacer un estudio de la física de las celdas solares.
- Análisis y estudio del comportamiento de las diferentes capas en la estructura de heterounión de la celda solar de CZTSSe con la finalidad del mejoramiento y eficiencia.

A continuación damos una lista del orden de los capítulos y lo destacado en cada uno de ellos.

Capítulo 1. Se describen la física de semiconductores que gobiernan las celdas solares y algunos fundamentos de las celdas solares. Se describen los modelos matemáticos que comprenden la densidad de estados de las celdas solares.

Capítulo 2. Se tiene una introducción detallada de los materiales basados en CZTS, donde se remarca la situación actual de estos materiales y el porqué de una eficiencia baja, lo que da pie de la extracción de parámetros del material absorbente y parámetros de la interfaz del dispositivo que ya están reportados en la literatura.

Capítulo 3. En este capítulo encontraremos, la descripción de AMPS-1D y los modelos matemáticos que servirán para extraer y normalizar los parámetros de las densidades de estado y una metodología de la simulación de la celda solar de CZTSSe.

Capítulo 4. Se realiza un análisis de la celda solar de CZTSSe, se exponen los resultados de las simulaciones, y comparaciones entre dos modalidades de simulación, también se hace una comparación de las densidades de estado de la celda solar de CZTSSe con la celda solar de CIGS .

Capítulo 5. Conclusiones generales.

Referencias

- [1] Solomon, S. (Ed.). (2007). *Climate change 2007-the physical science basis: Working group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC* (Vol. 4). Cambridge University Press.
- [2] Service, R. F. (2005). Is it time to shoot for the sun?. *Science*(Washington, D. C.), 309(5734), 548-551.
- [3] Edenhofer, O., Pichs-Madruga, R., Sokona, Y., Seyboth, K., Kadner, S., Zwickel, T. & Matschoss, P. (Eds.). (2011). *Renewable energy sources and climate change mitigation: Special report of the intergovernmental panel on climate change*. Cambridge University Press.
- [4] Shah, A., Torres, P., Tscharnner, R., Wyrsh, N., & Keppner, H. (1999). Photovoltaic technology: the case for thin-film solar cells. *science*, 285(5428), 692-698.
- [5] Britt, J., & Ferekides, C. (1993). Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. *Applied Physics Letters*, 62(22), 2851-2852.
- [6] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., & Dunlop, E. D. (2015). Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in photovoltaics: research and applications*, 23(1), 1-9.
- [7] Wang, Wei, Mark T. Winkler, Oki Gunawan, et al. 2014 Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials* 4(7): n/a-n/a.

Capítulo 1. Física de los semiconductores en celdas solares

Sin lugar a dudas, el estudio de las propiedades físicas de los materiales semiconductores y sus sorprendentes aplicaciones en el desarrollo técnico de dispositivos electrónicos, representan una de las revoluciones científico-tecnológicas de mayor impacto sobre nuestra sociedad [1]. Para tener una idea de la real magnitud de esta revolución pensemos por un momento en los transistores, probablemente la aplicación tecnológica más importante de los semiconductores. Cualquier habitante del mundo moderno se encuentra rodeado cotidianamente por millones de transistores. Están en los televisores, equipos de música, en lavadoras, en el reloj de pulsera, en teléfonos celulares. Un computador personal puede llegar a tener algunos miles de millones de transistores. De hecho, en el mundo existen muchos más transistores que personas [2].

Los grandes avances tecnológicos fueron gracias a los semiconductores, gracias a la física de los semiconductores, que han dado una amplia gama de diseños desde los diodos, microcontroladores y celdas solares.

Una parte importante y de gran estudio son los defectos de conducción que existen en los semiconductores, que sirven para algunas aplicaciones en específicas como también no son deseados en otros dispositivos tal es el caso de las celdas solares [3].

En específico las celdas solares forman una parte impórtate en el reto a adquirir energías limpias a muy bajo costo sin dañar el medio ambiente, es por eso que se han creado nuevas celdas solares con diferentes materiales y estructuras, el estudio de las defectos trampas en las celdas solares nos ayuda a dar un paso en la búsqueda de celdas solares más eficientes y más baratas [4].

1.1 Bandas de energía

La definición de bandas de energía es primordial para explicar y entender el comportamiento de todos los fenómenos que estén determinados por los electrones. Las propiedades eléctricas, térmicas, ópticas y magnéticas de los materiales están determinadas en gran medida por los electrones. Se abordan dos ideas que explican la formación de las bandas: la teoría del enlace molecular ampliamente empleada por los estudiosos de la química, y el modelo de Kronig-Penney que permite obtener aspectos cuantitativos. Para encontrar respuesta a la pregunta ¿Cómo esperamos que se modifique el diagrama de niveles permitidos (energías para las cuales el sistema puede existir) de un átomo de silicio aislado, respecto a un sólido de silicio (muchos átomos interactuando)? Pauli propuso un principio en 1925 que ayuda a dar respuesta a esta pregunta: “en un momento dado, únicamente un electrón puede estar en un estado cuántico particular” [5].

En el Figura 1.1 se presenta un esquema de la transición de un átomo aislado (es decir que la separación interatómica, " d " es muy grande) a un solio (la separación interatómica, $d = x_0$ es pequeña).

En la misma Figura 1.1 se señala el punto en que la distancia interatómica es x_0 la posición atómica de equilibrio para el sólido de silicio a temperatura y a presión ambiente. El sistema es más estable cuando la distancia interatómica es x_0 para modificar esta posición habrá que agregar energía al sistema o extraérsela en forma de calor o de presión [6].

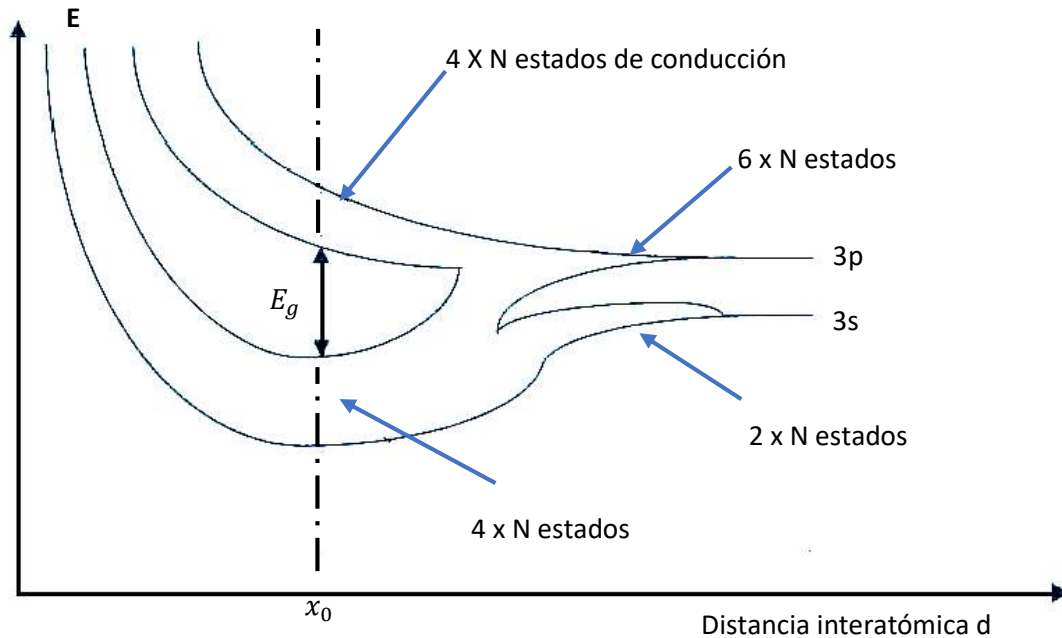


Figura 1.1. Diagrama de transición de un material (silicio). Cuando la distancia interatómica es muy grande el material es un gas de poca densidad con diagramas atómicos independientes iguales. Cuando la distancia interatómica es x_0 el sólido está en equilibrio y los niveles 3s y 3p se hibridizan dando lugar a las bandas de energía [5].

1.2 Semiconductores

Los materiales tienen la banda de conducción vacía de electrones y la banda de valencia llena de electrones al cero absoluto de temperatura. Algunas de las propiedades de los semiconductores son las siguientes [7]:

- Se puede escoger el tipo de carga que transporta la corriente eléctrica, electrones o huecos.
- Se puede variar la concentración de huecos y electrones de tal manera que se puedan obtener propiedades de conductor o de aislante, $10^{-7} \leq \rho \leq 10^8 \Omega \text{ cm}$.
- Acepta perturbaciones temporales y locales en la concentración de portadores de carga libre y además es posible controlar el tiempo de la perturbación.

1.2.1 Estructura de bandas

Hay dos casos que tienen un interés especial para nosotros: 1) La transición directa de bandas, como en el GaAs, donde el mínimo de la banda de conducción tiene el mismo valor de cantidad de movimiento que el máximo de la banda de valencia. Un electrón que pasa de la banda de conducción a la de valencia lo hace sin cambio en la cantidad de movimiento, lo que favorece la generación de fotones (partículas luminosas con cantidad de movimiento despreciable) [8]. 2) La transición indirecta de bandas, como el silicio o germanio, donde el mínimo de la banda de conducción tiene un valor k diferente del máximo de la banda de valencia [9]. Una transición electrónica incluye un gran cambio en la cantidad de movimiento y favorece la producción de fonones (partícula asociada a la conducción del calor con gran cantidad de movimiento).

En la Figura 1.2 se presenta la estructura de bandas para dos semiconductores típicos. Se incluyen únicamente la banda de conducción y de valencia. Como señalamos al estudiar la teoría del enlace molecular, el ancho de banda prohibida E_g varía con la temperatura. De acuerdo con la siguiente relación empírica, la temperatura está en grados Kelvin y la energía, E en electrón Volts, (eV) [10]:

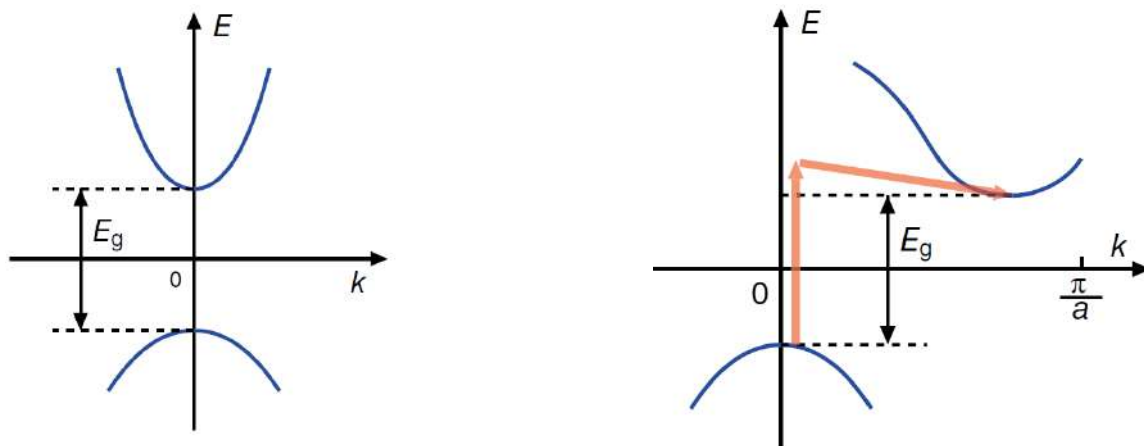


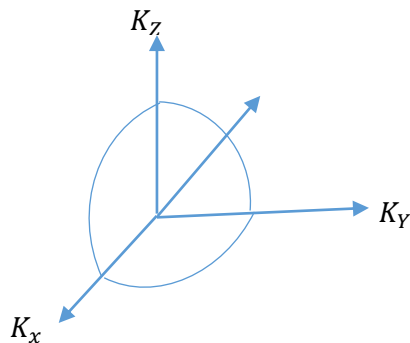
Figura 1.2. Estructura de bandas. Transición directa como en GaAs y transición indirecta como en Silicio.

1.2.2 Densidad de portadores libres

Después de la descripción de los semiconductores, nos interesa entender el comportamiento de sus propiedades eléctricas. Para ello es necesario saber cuáles electrones definen las propiedades de los semiconductores y cómo se calculan [11].

Para alcanzar este objetivo es necesario conocer la densidad de los estados electrónicos $D(E)$, cómo se distribuyen los estados que pueden ocupar los electrones y la función de distribución $f(E)$, de qué manera se acomodan estadísticamente los electrones en estos estados. Al tener ambas expresiones se puede saber cuántos electrones y cuántos huecos definirán las propiedades electrónicas [5,12]. Para calcular la expresión de la densidad de estados procederemos como sigue:

Situamos los estados del electrón en un espacio de números de onda k , en donde la energía de Fermi es el máximo nivel de energía ocupado, tomando como válida la relación de energía cinética de un electrón libre con masa efectiva m^* donde el volumen de todos los estados es el volumen encerrado por K_F como se muestra en la Figura 1.3; teniendo esto, se ha obtenido el volumen de un estado que da como resultado la ecuación 1, donde L es una dimensión del material con volumen L^3 [13].



$$E = \frac{h^2(K_x^2 + K_y^2 + K_z^2)}{2m^*}$$

$$K_F = (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2)^{1/2}$$

Figura 1.3. Estados ocupados por los electrones en el estado base.

$$\text{Número e estados} = \frac{\text{Volumen de todos los estados}}{\text{volumen de un estado}} = \frac{\frac{4\pi}{3} K_F^3}{\frac{(2\pi)^3}{L^3}} \quad (1)$$

Para estimar la densidad de estados $D(E)$ definamos ésta como: el cambio en el número de estados en relación con la energía.

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = L^3 \frac{\sqrt{2}(m^*)^{3/2} * E^{1/2}}{\pi^2 h^3} \quad (2)$$

Esta ecuación muestra una dependencia de la energía que crece como la raíz cuadrada de la energía. Esta expresión es muy simple por su origen, pero es bastante útil porque predice analíticamente la distribución de los estados en las bandas. Así se puede al menos suponer que es válida en la parte alta y baja de las bandas, donde las propiedades electrónicas de los semiconductores se definen [14].

1.2.3 Semiconductores intrínsecos

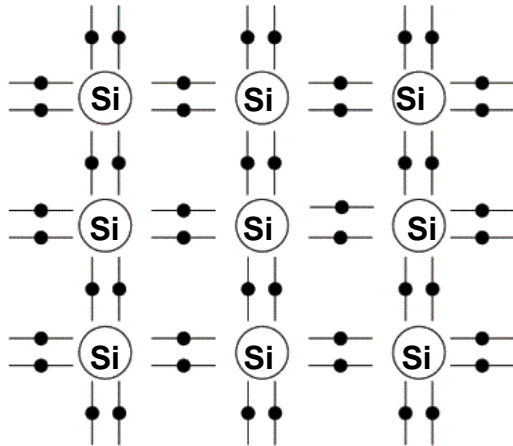
Se define un semiconductor intrínseco como aquel en que la agitación térmica transporta un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, quedando así un hueco en la banda de valencia. En todos estados materiales se cumple la siguiente relación [5,15]:

$$n_0 = p_0 = n_i \quad (3)$$

Donde n_i , es la concentración de los electrones que pueden pasar de la banda de valencia a la de conducción en equilibrio en un material intrínseco. En cualquier semiconductor no degenerado en equilibrio termodinámico, la densidad de electrones y de huecos no puede fijarse arbitrariamente, ya que las dos están relacionadas mediante, la ley de acción de masas $n_0 p_0 = n_i^2$. Esto resulta de reconocer que la densidad de electrones es proporcional a la distancia entre el nivel de Fermi E_F y el mínimo de la banda de conducción E_C , mientras que la densidad de huecos es proporcional a la distancia entre el máximo de la banda de valencia E_V y el nivel de Fermi E_F , y la suma de estas dos distancia es constante e igual al intervalo de energía prohibido E_g (ancho de banda prohibida) en equilibrio [16].

Antes de que se mencione que las impurezas aportan a los materiales semiconductores propiedades interesantes, se describe el proceso de conducción y

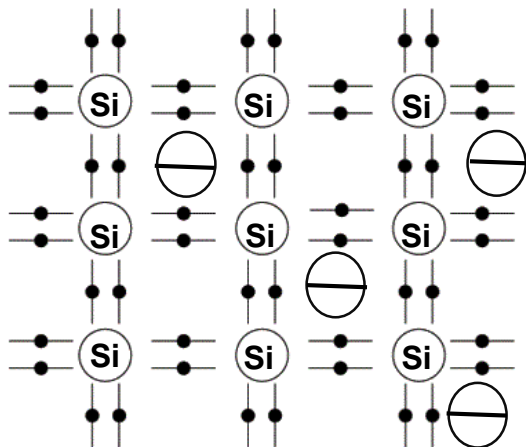
de generación de portadores en un semiconductor intrínseco [17]. Para ello se necesita un modelo cuasi-químico donde el silicio es un materia plano. Considérese sólo el efecto de la temperatura T y del campo eléctrico ϵ (Figuras 1.4, 1.5 y 1.6).



No existe un solo electrón o hueco para la conducción. Es el aislante perfecto.

$$T = 0, E = 0$$

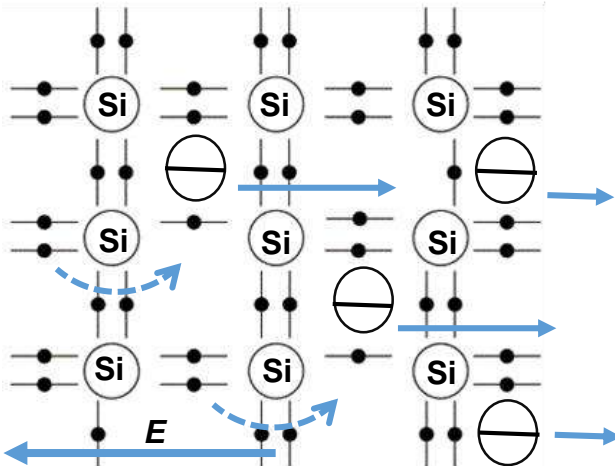
Figura 1.4. Modelo de silicio a bajas temperaturas y sin campo aplicado.



Existen n electrones libres de mover y p enlaces covalentes Incompletos por donde se pueden mover los electrones de la banda de valencia, huecos.

$$T \neq 0, E = 0$$

Figura 1.5. Modelo de silicio a temperatura diferente de cero y sin campo aplicado.



El campo eléctrico produce el movimiento de los electrones libres en la banda de conducción y de los electrones de los enlaces covalentes en la banda de valencia.

$$T \neq 0, E \neq 0$$

Figura. 1.6. Modelo de silicio a temperatura diferente de cero y con campo aplicado E.

1.2.4 Semiconductores extrínsecos

La introducción de impurezas en el semiconductor tiene una enorme importancia en electrónica. Aquí la palabra impureza tiene el sentido de átomos diferentes al que forma la red del semiconductor; por simplicidad supondremos que todas las impurezas son de un solo tipo de átomo. Su importancia en la electrónica radica en que gracias a éstas podemos obtener las grandes ventajas de los semiconductores: variación de conductividad, elección del tipo de portador, etcétera [5,18].

Estas características se logra gracias a que ciertas impurezas, al entrar en el material, son capaces de proporcionar electrones a la banda de conducción o de aceptar electrones de la banda de valencia y permitir el movimiento de los electrones que quedan en la banda de valencia. Es muy fácil impurificar de forma controlada los semiconductores, si introducimos átomos del grupo *V* (de la tabla periódica de los elementos) en la red, tales átomos tienen cinco electrones de valencia en un sólido de silicio [19]. Cuatro de los electrones de la impureza son empleados en los enlaces covalentes y el quinto electrón se mantiene ligado a la impureza por la fuerza de atracción Coulombiana. Esta fuerza es muy débil y al aumentar la temperatura se desprende de la impureza y queda libre, aumentando el número de electrones de conducción. Así, la impureza queda ionizada con una carga positiva, pero es fija y no se puede mover; un semiconductor con este tipo de impureza se llama semiconductor tipo *n* y la impureza se llama donadora [20].

Si en lugar de átomos del grupo *V* de la tabla periódica se introducen en la red del silicio átomos de impurezas del grupo *III*, se observa un efecto muy distinto, ya que estos átomos tienen sólo tres electrones de valencia, que se emplean para formar tres enlaces covalentes y el cuarto enlace carece de un electrón. Únicamente cuando $T = 0^\circ K$. Cuando la temperatura aumenta, fácilmente captura los electrones que se están formando térmicamente en el silicio, dando lugar a la formación de enlaces incompletos en el silicio que pueden ser empleados para el movimiento de los electrones y que corresponden al movimiento de electrones en la banda de valencia. Las impurezas se llaman aceptores. La energía para desplazar lugares que sirvan para el movimiento de los electrones de la banda de valencia es mucho menor que la energía necesaria para formar pares electrón hueco *e-h* en un material intrínseco

Figura 1.7 [21]. Esto se debe a la energía de atracción Coulombiana entre la impureza y los electrones.

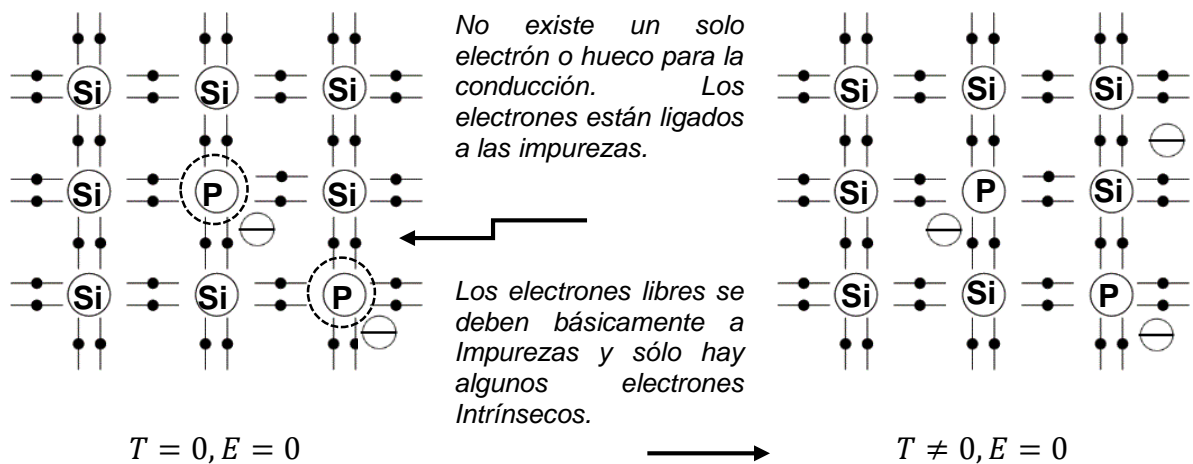


Figura 1.7. Modelo de silicio extrínseco (tipo n).

De acuerdo con lo anterior, las impurezas estarán ionizadas y serán inmóviles, favoreciendo así la formación de electrones si las impurezas son donadoras y formando semiconductores tipo *n*. Las impurezas favorecen la formación de huecos si son aceptoras y se forman semiconductores tipo *p* [22], ver Figura 1.8.

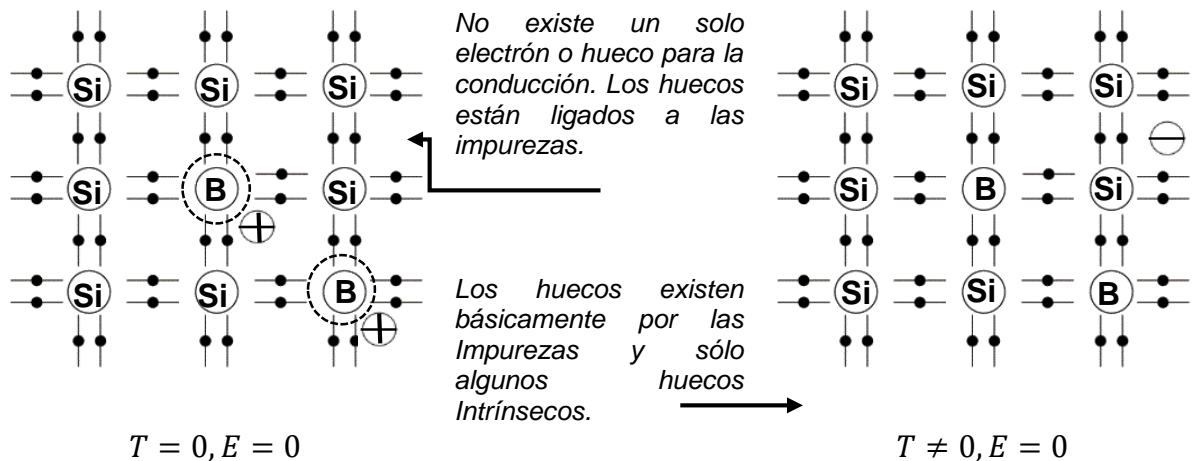


Figura 1.8. Modelo de silicio extrínseco (tipo p).

Éste es un buen punto para recordar que el ancho de banda prohibida en un semiconductor resulta prohibida para los niveles de los átomos que lo forman, pero no para los átomos de impureza. Por consiguiente, se puede considerar que los electrones cedidos por los átomos donadores se originan en estados donadores localizados entre E_C y E_V a pocas centésimas de eV abajo de E_C . Y los huecos cedidos por los átomos aceptores se crean cuando los electrones, que normalmente deberían ocupar los estados cercanos a la parte superior de la banda de valencia, se desplazan a niveles aceptores que estaban vacíos en el principio y cuya energía se localiza a unas cuantas centésimas de eV por encima de E_V . El siguiente diagrama representa los niveles de las impurezas más representativas del silicio [23]:

Antes de situar el nivel de Fermi en los semiconductores extrínsecos, veamos cómo representar la condición de neutralidad eléctrica. Si al semiconductor no le hemos agregado carga eléctrica (las impurezas son agregadas como átomos neutros) debe conservarse la condición de que la suma de la carga positiva es igual a la suma de la carga negativa [24].

En el caso más general, las cargas eléctricas en el semiconductor pueden surgir de los electrones libres n_0 , los huecos p_0 , las impurezas donadoras y las aceptadoras ionizadas p_D y n_A . Conforme la temperatura cambia, la distribución de la carga eléctrica entre las diferentes fuentes cambia. Las impurezas totales donadoras N_D pueden estar ionizadas p_D o no ionizadas n_D . Las impurezas totales aceptadoras N_A pueden estar ionizadas p_A o no ionizadas n_A . Esto da origen a la siguiente expresión para la ecuación de neutralidad eléctrica [25]:

$$n_0 + n_A = p_0 + p_D \quad (4)$$

$$N_D = p_D + n_D \quad (5)$$

$$N_A = p_A + n_A \quad (6)$$

La posición del nivel de Fermi es una función del contenido de impureza en el material y de la temperatura. En un semiconductor intrínseco encontramos que el nivel de Fermi permanece aproximadamente en el centro de la banda prohibida de energía para

cualquier temperatura, mientras que en un semiconductor extrínseco la posición del nivel de Fermi depende del estado de ionización de las impurezas, como se puede ver en la Figura 1.9 dependiendo el tipo de concentración del material N_D o N_A el nivel de fermi se posicionara en niveles donores para semiconductores tipo n o aceptores para semiconductores tipo p en la imagen se puede observar algunos elementos con los que se impurifica el silicio y en que niveles se encontraría el nivel de fermi [26].

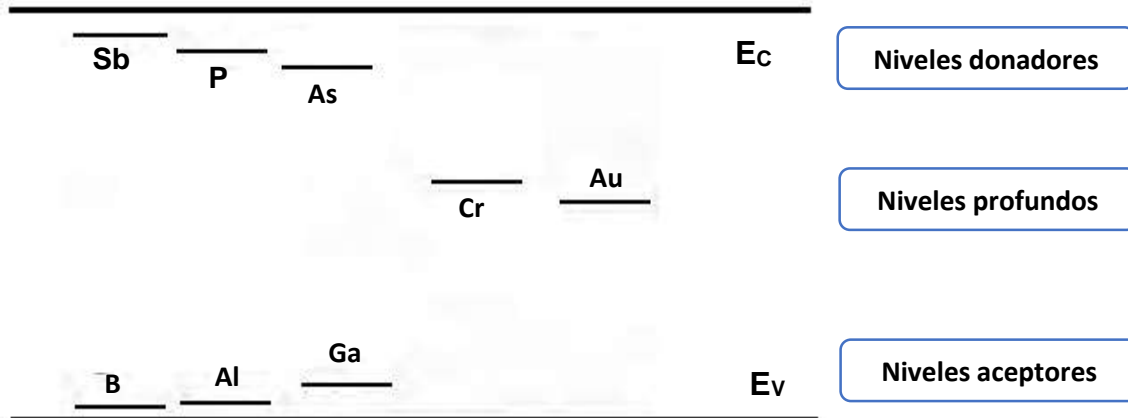


Figura 1.9. Niveles de impureza del silicio.

Si estudiamos un semiconductor tipo n , encontramos que en el cero absoluto de temperatura no hay electrones ni huecos para la conducción. Conforme la temperatura aumenta, la formación de electrones es favorecida por la ionización de las impurezas, con una energía de activación ($E_C - E_V$). Si la energía necesaria para formar un electrón es ésta, ello indicaría que el nivel de Fermi E_F estaría muy cerca del mínimo de la banda de conducción E_C . Ya que, como indicamos anteriormente, la distancia entre E_F y E_C es proporcional al número de electrones [27].

A una temperatura lo suficientemente alta es factible la transición de electrones de la banda de valencia a la de conducción. Incluso a una temperatura determinada, puede suceder que $n_i > N_D$ y entonces n_0 sea igual a p_0 por lo que E_F estaría al centro de la banda prohibida en los niveles profundos como se muestra en la Figura 1.9. La región de ionización de impurezas se extiende hasta la temperatura de saturación T . Esta temperatura se puede calcular suponiendo que en ella la cantidad de electrones es casi igual a la cantidad de impurezas donadoras [28].

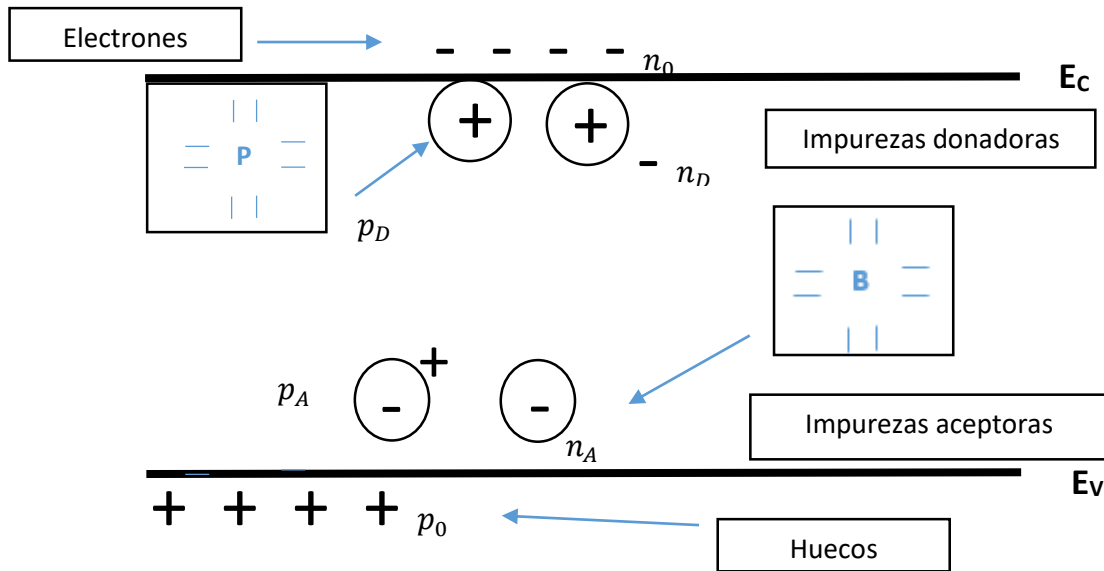


Figura 1.10. Diagrama de las diferentes cargas eléctricas en el semiconductor.

En la Figura 1.10 se muestra el diagrama de las diferentes cargas eléctricas en el semiconductor, los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia se originan debido a la excitación térmica de los electrones de la banda de valencia y los átomos de impureza. Para determinar la posición del nivel de Fermi en el semiconductor se utiliza la condición de electro-neutralidad, por la cual la carga total en el cristal de todas las partículas cargadas debe ser igual a cero.

1.2.5. Propiedades de los semiconductores

Los electrones de valencia son los únicos en condiciones de participar en fenómenos químicos o mismo eléctricos. Según la fuerza en que los electrones de valencia estén ligados al núcleo y, por tanto, según la facilidad con que se pueden desplazar de un átomo al contiguo, los materiales se pueden clasificar en tres clases: conductores, aislantes y semiconductores estos últimos a muy bajas temperaturas, los semiconductores tienen la propiedad de un aislante; sin embargo, a temperaturas más altas algunos electrones tienen libertad de movimiento y los materiales adoptan las propiedades de un conductor, si bien de un conductor pobre. No obstante, los

semiconductores tienen algunas características útiles que lo hacen distintos tanto de los aislantes como de los conductores.

1.2.5.1 Propiedades estructurales de los semiconductores

La estructura cristalina de los semiconductores es en general compleja aunque puede visualizarse mediante superposición de estructuras más sencillas. La estructura más común es la del diamante, presente en el *Si*, *Ge* y *GaAs* en donde cada átomo se encuentra unido a otros cuatro mediante enlaces covalentes con simetría tetraédrica en donde puede presentarse en forma mono cristalina, policristalina y amorfa; estas formas permiten vislumbrar el comportamiento eléctrico final en cuanto a la resistividad y la movilidad y su aplicación depende de estas [29,18]. Cuando los átomos vecinos son diferentes, existe una asimetría en la distribución de la carga electrónica que se desplaza hacia el átomo más electronegativo o anión. La contribución iónica es un tanto mayor cuanto mayor es la diferencia de electronegatividad entre los átomos que componen el cristal. Así, los semiconductores *III-V* (*GaAs*, *InP*, *GaP*, *InSb*, etc.) son menos iónicos que los semiconductores *II-VI* (*CdS*, *CdTe*, *ZnSe*, etc.) [19,21].

1.2.5.2 Propiedades eléctricas de los semiconductores

Las propiedades eléctricas de los semiconductores vienen básicamente determinadas por la presencia de electrones en la E_C y de huecos en la E_V (dado que son estos portadores de carga los que determinan el flujo de corriente eléctrica en el material). En estos, no existen estados vacíos contiguos al máximo de la banda de valencia. Para hacerse libres, los electrones deben superar la diferencia de energía entre estos dos estados, que es aproximadamente igual ancho de banda prohibido, E_g . A menudo la excitación energética proviene de una fuente no eléctrica tal como calor o luz, sobre todo la primera. El número de electrones excitados térmicamente (por energía calórica) a la banda de conducción depende del ancho de banda prohibida, así como de la temperatura. A una temperatura dada, cuanto mayor es E_g , menor es la probabilidad que un electrón de valencia pase a un estado energético dentro de la banda de conducción, lo cual resulta en un número menor de electrones de conducción. En otras palabras, cuanto mayor es el intervalo prohibido de energía, menor es la conductividad

eléctrica para una determinada temperatura [29]. Al aumentar la temperatura en un semiconductor se produce un aumento de energía térmica disponible para la excitación de los electrones. Por consiguiente más electrones son promovidos a la banda de conducción, lo cual origina un aumento de la conductividad. El enlace en los semiconductores es covalente y es relativamente débil, esto implica que los electrones de valencia no están fuertemente ligados a los átomos y pueden separarse por excitación térmica. Las corrientes que se producen en los semiconductores pueden ser debidas tanto a los electrones libres como a huecos, además existen mecanismos tales como corrientes de desplazamiento o corrientes de difusión que son las responsables de dichas corrientes. Cuando se presentan colisiones entre los portadores y otros portadores o núcleos, iones, etc., se produce una disminución de la movilidad que a su vez varía la conductividad del material [29,30,21].

1.2.5.3 Propiedades ópticas

Describir las propiedades ópticas es bastante fácil, porque está es como describir señales que cambian periódicamente en el tiempo, Las señales ópticas son idénticas a una señal coseno de voltaje, sólo que de mayor frecuencia $\sim 5 \times 10^{14} \text{ Hz}$. La polarización de la luz y se describe como el ángulo de fase entre las vibraciones del campo eléctrico ortogonales a la dirección de propagación [31]. Si la luz se propaga en la dirección cartesiana z entonces, en general, el ángulo de fase entre las vibraciones del campo eléctrico en la dirección x y y definirá la polarización.

La velocidad de propagación de la luz cambia en los diferentes medios. En el vacío se propaga a su velocidad máxima y en los medios transparentes la propagación es siempre menor: $v = \frac{c}{n}$, donde n es el índice de refracción del medio. En el aire n es casi uno, en el vidrio de ventana es 1.4, etc. El índice de refracción cambia en las diferentes longitudes de onda, lo que da origen al arco iris. En general, en un material, n aumenta al disminuir la longitud de onda [32].

Cuando la luz incide en un material adecuado, uno que tenga dos diferentes valores de n en diferentes direcciones, n_x , y n_y (o sea, un material anisotrópico; muchos cristales en la naturaleza tienen esta propiedad, a diferencia de los vidrios, que son

materiales no cristalinos que tienen propiedades ópticas isotrópicas), al salir el haz de luz del material, la componente x del campo eléctrico que viajó a una velocidad definida por n_x estará adelante o atrás de la componente y del campo eléctrico que viajó a una velocidad diferente definida por n_y . El ángulo de fase ψ entre los dos componentes del campo eléctrico se puede escribir de la siguiente manera:

$$\psi = \frac{2\pi |n_x - n_y| t}{\lambda} \quad (7)$$

Donde t es el espesor del material y λ es la longitud de onda de la luz [33].

1.2.6. Defectos en los semiconductores

Todos los átomos contienen defectos. Ellos podrían ser átomos foráneos (impurezas o defectos cristalinos). Las impurezas son intencionalmente introducidas como átomos dopantes (impurezas de nivel superficial), centros de recombinación (impurezas de nivel profundo) para reducir el tiempo de vida del dispositivo o impurezas de nivel profundo para aumentar la resistividad del sustrato. Las impurezas también se incorporan involuntariamente durante el crecimiento de apilamiento (6) dislocación de borde (7) precipitado [34].

Varios tipos de defectos son mostrados esquemáticamente en la Figura 1.11. Los círculos abiertos representan los átomos anfitriones (ejemplo el silicio). Los defectos son: intersticial externo (ejemplo el oxígeno en el silicio), (2) sustitución externo (átomos dopantes), (3) vacancia, (4) auto intersticial, (5) falla de apilamiento (6) dislocación de borde (7) precipitado. En la imagen la mazorca de maíz ilustra una vacante y un intersticio y el cactus saguaro un fallo de apilamiento y una dislocación de borde.

El silicio en la actualidad se produce muy puro con densidades metálicas del orden de 10^{10} cm^{-3} o menos, el procesamiento tiende a introducir densidades más altas, pero muchas de estas impurezas se recogen durante el tratamiento posterior con densidades típicas de $10^{10}-10^{12} \text{ cm}^{-3}$ después del procesamiento.

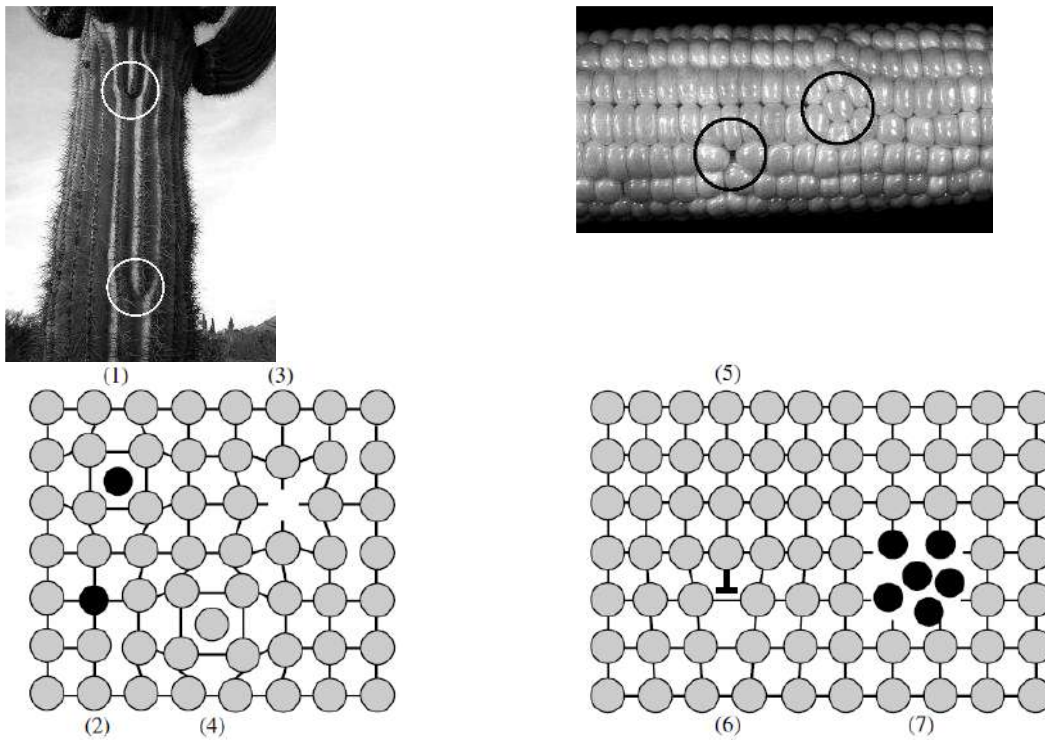


Figura 1.11. representación esquemática de los defectos descritos en el texto [34]

1.2.6.1. Estadísticas de generación de recombinación

El diagrama de banda de un solo semiconductor de cristal perfecto consiste en una banda de valencia y una banda de conducción separados por la banda prohibida sin niveles de energía de energía dentro de la banda prohibida cuando la periodicidad del mono cristal es perturbado por átomos extraños o defectos cristalinos. Los niveles discretos de energía se introducen en el intersticio de banda, que se muestra por las líneas de *ET* en la Figura 1.12 [35]. Cada línea representa un defecto. Tales defectos son comúnmente llamados centros generación-recombinación o trampas (*G-R*). Los centros *G-R* se encuentran profundamente en la banda prohibida y se conocen como impurezas de nivel de energía de profundidad, o simplemente impurezas de nivel profundo [36]. Ellos actúan como centros de recombinación cuando hay portadores en exceso en el semiconductor y como centros de generación cuando la densidad de

portadores es inferior a su valor de equilibrio como la zona de carga espacial de polarización inversa scr (space-charge región) de uniones $p - n$ [12,37].

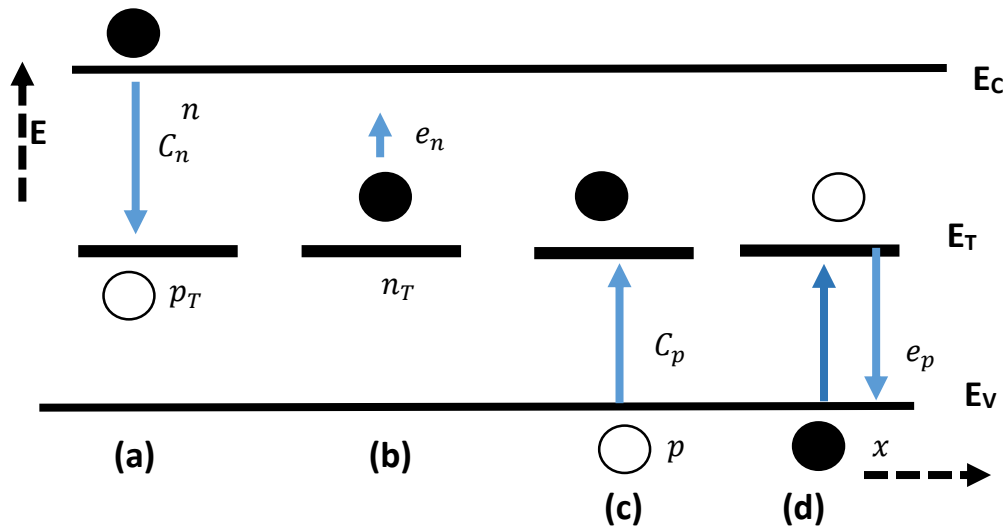


Figura. 1.12. Diagrama de bandas de energía de electrones para un semiconductor con impurezas de nivel profundo. Los procesos de captura y de emisión se describen en el texto [7].

Para semiconductores de cristal único como Si , Ge , $GaAs$, las impurezas de niveles profundos son generalmente impurezas metálicas, pero pueden ser imperfecciones cristalinas, tales como dislocaciones, defectos de apilamiento, precipitados, vacantes e intersticiales, por lo general, no son deseables, pero en ocasiones se introducen deliberadamente para alterar una característica del dispositivo [38].

En algunos semiconductores como $GaAs$ y InP , las impurezas de nivel profundo potencializan la resistividad de los materiales, creando materiales semi-aislante. Para semiconductores amorfos, los defectos se deben principalmente a imperfecciones estructurales.

Consideremos la impureza de nivel profundo de la Figura 1.12 con una energía E_T y la densidad N_T impurezas/ cm^3 . La energía E_T es una energía efectiva. El semiconductor tiene n electrones/ cm^3 en la banda de conducción y p huecos/ cm^3 en la banda de valencia introducida por dopantes a nivel superficial [34].

Para seguir los diversos procesos de captura y emisión, dejar que el centro de la primera capturar en un electrón de la banda de conducción (Figura 1.12a),

caracterizado por el coeficiente de captura C_n . Después de la captura de electrones uno de los dos eventos se lleva a cabo. El centro puede o bien emitir el electrón de nuevo a la banda de conducción, llamada de emisión de electrones e_n (Figura 1.12b), o se puede capturar un hueco de la banda de valencia, que se muestra en la Figura 1.12 c como c_p . Después de cualquiera de estos eventos, el centro G-R está ocupado por un hueco y de nuevo tiene dos opciones, o bien se emite el hueco de nuevo a la banda de valencia e_p en la Figura 1.12d o captura un electrón Figura 1.12a [39,40].

Estas son las únicas cuatro eventos posibles entre la banda de conducción, el nivel de energía de impureza, y la banda de valencia. El proceso de la Figura 1.12d a veces se considera como la emisión de electrones desde la banda de valencia a la impureza se muestra por la flecha de trazos. Nosotros, sin embargo, utilizamos el proceso de emisión hueco en este proceso (Figura 1.12d) porque se presta más fácilmente a un análisis matemático [40].

Un evento de recombinación es Figura 1.12a seguido por un evento de la Figura 1.12c y un evento de generación como Figura 1.12b, seguido por un evento de la Figura 1.12d. La impureza es un centro G-R y tanto la conducción y bandas de valencia participar en la recombinación y la generación.

Un tercer caso de que no es ni la recombinación ni generación, es el evento de captura (Figura 1.12a) seguido de (Figura 1.12b) o (Figura 1.12c) seguido de (Figura 1.12d). En cualquiera de los casos un vehículo es capturado y posteriormente se emiten de nuevo a la banda de la que procede [40].

Sólo una de las dos bandas y el centro participan y la impureza es una trampa. Las impurezas se refieren con frecuencia como trampas, con independencia de que actúan como centros de recombinación, generación, o de captura. El subíndice "T" en las siguientes ecuaciones representa las trampas [41].

Ya sea una impureza que actúa como una trampa o un centro de G-R depende de ET , la ubicación del nivel de Fermi en el de banda prohibida, la temperatura, y la captura secciones transversales de la impureza.

Generalmente esas impurezas con energías cerca de la mitad de la banda prohibida se comportan como centros de G-R, mientras que los que están cerca de los bordes

de la banda actúan como trampas. Generalmente la tasa de emisión de electrones por los centros de la mitad superior de la banda prohibida es más alta que la tasa de emisión agujero. Del mismo modo la tasa de emisión hueco es generalmente mayor que la tasa de emisión de electrones por los centros de la mitad inferior de la banda prohibida. Para la mayoría de los centros de una tasa de emisión domina, y el otro con frecuencia se puede despreciar [40].

1.2.6.2. Descripción matemática

Un centro de $G-R$ puede existir en uno de dos estados. Cuando es ocupado por un electrón, que está en el estado n_T y cuando ocupado por un agujero, que está en el estado p_T (ambos mostrados en la Figura 1.12).

Si el centro $G-R$ es un donante, n_T es neutral y p_T está cargado positivamente. Para un aceptor, n_T está cargado negativamente y p_T es neutral. La densidad de centros $G-R$ ocupada por los electrones y los huecos (n_T, p_T) debe ser igual a N_T densidad total o $N_T = n_T + p_T$, En otras palabras, un centro o bien se ocupa por un electrón o un agujero [40].

Cuando los electrones y los huecos se recombinan o se generan, la densidad de electrones en la banda de conducción n , y la densidad de huecos en la banda de valencia p , y los estados de carga del centro n_T o p_T son todas las funciones del tiempo [42].

Por esa razón desarrollamos las ecuaciones apropiadas para los electrones. Las ecuaciones para los huecos son análogos, y su acumulación sigue un camino similar.

La densidad de electrones en la banda de conducción se ve disminuida por el proceso de captura de electrones en la Figura 1.12a y el aumento de la emisión de electrones (Figura 1.12b) y la tasa de cambio de tiempo de electrones debido a los mecanismos de $G-R$ es

$$\left. \frac{d_n}{d_t} \right|_{G-R} = e_n n_T - C_n n p_T \quad (8)$$

El subíndice "G-R" significa que estamos considerando solamente los procesos de emisión y captura a través de los centros de G-R. No estamos considerando los procesos radiactivos o Auger. La emisión de electrones depende de la densidad de centros G-R ocupado por electrones y la tasa de emisión a través de la relación (emisión de electrones e_n a la banda de conducción) = $e_n n_T$. Esta relación no contiene n porque no es necesario para que haya electrones en la banda de conducción durante el proceso de emisión. Sin embargo, los centros de G-R deben ser ocupados por electrones, porque si no hay electrones en los centros, ninguno puede ser emitido.

El proceso de captura es un poco más complicado, ya que depende de n , p_T y el coeficiente de captura C_n a través de la relación (capturar en un electrón de la banda de conducción) = $C_n n p_T$. La densidad de electrones n es importante porque, para capturar electrones, debe haber electrones en la banda de conducción [43].

Para huecos encontramos la expresión paralela

$$\left. \frac{d_p}{d_t} \right|_{G-R} = (d) - (c) = e_p p_T - C_p p n_T \tag{9}$$

Donde (d) es la emisión de un hueco e_p de nuevo a la banda de valencia desde el centro G-R y (c) es la captura de un hueco de la banda de valencia. La tasa de emisión e_n representa los electrones emitidos por segundo, desde los centros G-R ocupados por electrones. La tasa de captura de $C_n n$ representa la densidad de electrones capturados por segundo, de la banda de conducción. Las unidades son: e_n en 1/s, y C_n en cm^3/s . Puede preguntarse cómo puede haber más de un electrón emitido desde un centro de G-R. Después de que un electrón ha sido emitido, el centro se encuentra en el estado p_T y posteriormente emite un hueco, devolviéndolo al estado n_T . A continuación, el ciclo se repite [35,43].

¿A dónde vienen los electrones y los huecos para este ciclo continuo? Ciertamente ellos no pueden venir del propio centro. Puede ser útil para ver la emisión huecos del

centro G-R, como la emisión de electrones desde la banda de valencia del centro G-R, indicado por la línea de trazos en la Figura 1.12d [40].

$$C_n = \sigma_n v_{th} \quad (10)$$

Donde v_{th} es la velocidad térmica de electrones y σ_n es la sección transversal de captura de electrones del centro G-R. Una explicación física de C_n se puede extraer de la ecuación 10.

Sabemos que los electrones se mueven al azar en su velocidad térmica y que los centros de G-R permanecen inmóviles en la red. Sin embargo, es útil para cambiar el marco de referencia al permitir que los electrones sean inmóviles y los centros de G-R se mueven a velocidad v_{th} .

Los centros se encargan de barrer a cabo un volumen por unidad de tiempo de $C_n = \sigma_n v_{th}$. Esos electrones que se encuentran en ese volumen tienen una muy alta probabilidad de ser capturado. Las capturas de secciones transversales varían ampliamente dependiendo de si el centro es neutral, con carga negativa, o positiva [34,7].

Un centro con una carga negativa o repulsiva tiene una sección transversal de captura de electrones más pequeño que uno que es neutral o atractivamente cargada. Las secciones transversales de captura neutral son del orden de 10^{-15} cm^2 más o menos el tamaño físico del átomo. Cada vez que un electrón o hueco es capturado o emitido, los cambios en el centro de ocupación, y la tasa de cambio es, a partir de las ecuaciones 8 y 9, dado por:

$$\left. \frac{dn_T}{dt} \right|_{G-R} = \frac{dp}{dt} - \frac{dn}{dt} = (C_n n + e_p)(N_T - n_T) - (C_p p + e_n)n_T \quad (11)$$

Esta ecuación no es lineal, con variables n y p siendo estas dependientes del tiempo. Si la ecuación puede ser lineal, se puede resolver fácilmente. Dos casos permiten esta simplificación, primero, en la región de carga espacial en polarización inversa ambos n y p son pequeños y pueden ser de primer orden y ser descuidados. Segundo, en

las regiones cuasi-neutras n y p son razonablemente constante. La solución de la ecuación 11 para la condición (2) da $n_T(t)$ como

$$n_T(t) = n_T(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{(C_n n + e_p) N_T}{e_n + C_n n + e_p + C_p p} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) \quad (12)$$

Donde $n_T(0)$ es la densidad de los centros G-R ocupados por electrones en $t = 0$ Y $\tau = 1 / (e_n + C_n n + e_p + C_p p)$. La densidad en estado estacionario, como $t \rightarrow \infty$ es.

$$n_T = + \frac{(C_n n + e_p) N_T}{e_n + C_n n + e_p + C_p p} \quad (13)$$

Esta ecuación muestra la ocupación de estado estacionario de n_T que será determinado por las densidades de electrones y huecos, así como por las tasas de emisión y de captura [7,43]. Las ecuaciones 12 y 13 son la base para la mayoría de las mediciones de impurezas a nivel profundo. La ecuación 12 es difícil de resolver porque ni los índices de captura ni de emisión pueden ser conocidos. Además, n y p varían con el tiempo y, en general también con la distancia en un dispositivo. Ciertas simplificaciones experimentales se hacen generalmente para permitir la interpretación de los datos.

Para un sustrato de tipo n , donde, al primer orden, p puede ser despreciada, la ecuación 13 se convierte en:

$$n_T(t) = n_T(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \frac{(C_n n + e_p) N_T}{e_n + C_n n + e_p} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right) \quad (14)$$

con $\tau_1 = 1 / (e_n + C_n n + e_p)$. Hay dos casos de interés particular para el diodo Schottky en un sustrato n de la Figura 1.13. El diodo no tiene polarización (Figura 1.13a), con electrones móviles n , dominan la captura de emisiones, y la densidad en estado estacionario del centro G-R de la ecuación 14 es $n_t = N_T$ [40].

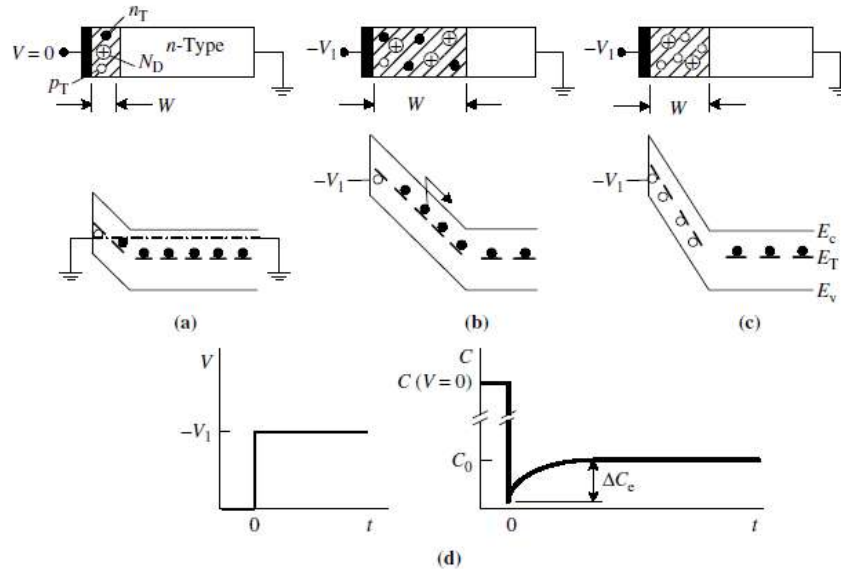


Figura 1.13. Un diodo Schottky para (a) polarización cero, (b) polarización inversa en $t \rightarrow 0$, (c) polarización inversa cuando $t \rightarrow \infty$. El voltaje aplicado y la capacitancia transitoria resultante se muestran en (d) [34].

Emisión domina durante esta fase de polarización inversa debido a que los electrones emitidos son barridos de la región de carga espacial con polarización inversa muy rápidamente, lo que reduce la posibilidad de ser recuperado. El tiempo de barrido de electrones de salida o de tránsito es $t_t = W/v_n$. Para $v_n \approx 10^7$ cm/s y siendo W unas pocas micras, t_t es unas pocas decenas de picosegundos. Este tiempo es significativamente más corto que los tiempos de captura típicos [43].

Sin embargo cerca de los bordes de scr (space-charge región) las densidades de colas de electrones móviles se anulan en el scr en la región casi-neutral incluso bajo polarizaciones inversas. Esto implica que el término $C_n n$ en la ecuación 14 no es despreciable en la parte de la emisión de electrones y el scr compite con captura de electrones.

Con n no espacialmente homogéneo, τ no es constante, y la dependencia temporal de $n(t)$ puede ser no exponencial [34].

Consideremos trampas en la mitad superior de la banda prohibida con $e_n \gg e_p$ lo que permite a e_p puede ser despreciable en la ecuación 14. Durante el periodo de emisión inicial, la dependencia temporal de n_T se simplifica a

$$n_T(t) = n_T(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) \approx N_T \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) \quad (15)$$

Con $\tau_e = 1/e_n$. Después de la emisión de electrones de las trampas, los huecos permanecen y posteriormente se emiten seguidos por la emisión de electrones, y así sucesivamente. La densidad de trampas en estado estacionario n_T en el scr es polarizada inversamente

$$n_T = \frac{e_p}{e_n + e_p} N_T \quad (16)$$

Algunas trampas estarán en el n_T y algunos estarán en el estado p_T . Cuando el diodo es llevado de polarización inversa a polarización cero, los electrones se precipitan para ser capturado por trampas en el estado p_T . La dependencia del tiempo de n_T durante el periodo de captura es

$$n_T(t) = N_T - (N_T - n_T(0)) \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \quad (17)$$

Donde $\tau_c = 1/C_n n$ y $n_T(0)$ es la densidad inicial de estado estacionario dada por la ecuación. 17. Ecuaciones similares a los de esta sección también se mantienen para la interfaz de carga atrapada. Las densidades de electrones y huecos relevantes son los que están en la superficie, las trampas son trampas de interfaz, y los coeficientes de captura y emisión son las de las trampas de interfaz. Los conceptos, sin embargo, permanecen sin cambios [34].

1.2.7. Fenómenos de transporte eléctrico en semiconductores

Para describir los mecanismos de transporte hay dos modelos documentados en la literatura, el múltiple trapping y el hopping [44]. El primer modelo supone que el

transporte electrónico ocurre a través de los estados extendidos, combinado con sucesivos eventos de captura y liberación en los estados localizados [45,46].

Este modelo considera que el transporte está determinado solamente por la activación térmica de la energía del pozo de potencial con respecto al nivel de transporte (banda de conducción) [47].

En el caso del modelo de hopping se considera que el transporte ocurre a través de saltos directos entre los estados localizados o trampas. En este modelo la probabilidad de transferencia depende de la diferencia en energías y la distancia.

Este mecanismo de transporte implica que la transferencia de carga ocurre por tunelamiento combinado con activación térmica, de modo que la velocidad de salto está determinada por la superposición entre las funciones de onda de la trampa donde inicia el salto y la trampa donde finaliza combinado con un factor de Boltzmann que depende de la diferencia de energías [48].

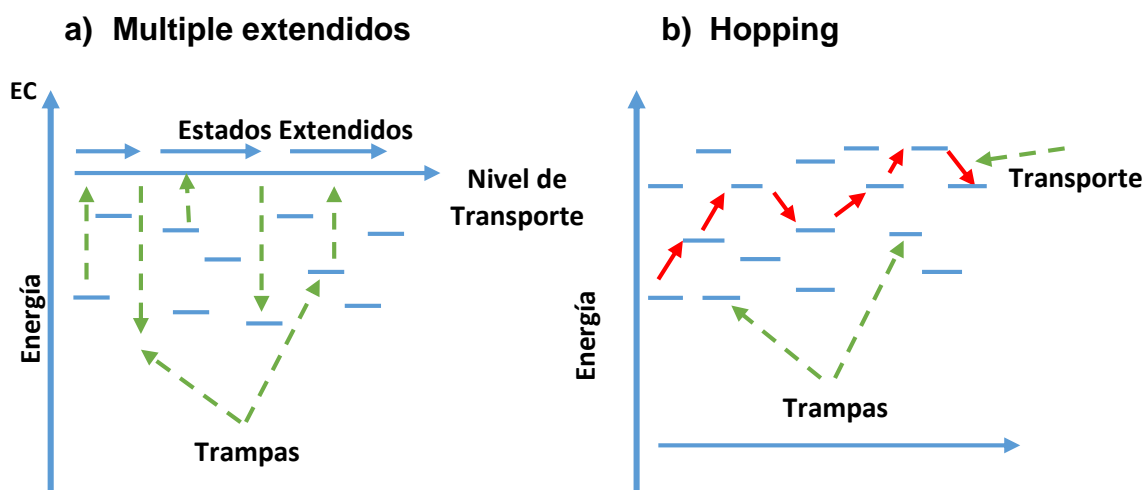


Figura 1.14. Mecanismos de transporte: a) En el mecanismo de transporte múltiple – trapping las cargas se mueven a través de los estados extendidos en el nivel de transporte, intercalado por eventos sucesivos de captura y liberación en los estados localizados, b) En el mecanismo de transporte de hopping los portadores de carga se mueven a través de saltos directos entre trampas vecinas [47].

La medida de la conductividad a oscuras en función de la temperatura, constituye el método más utilizado para la caracterización eléctrica de estos materiales, mediante los resultados obtenidos es posible posteriormente a un estudio obtener información acerca de los mecanismos de transporte que tienen lugar y la densidad de estados tanto en

el gap como en las colas de las bandas. Con base en el modelo desarrollado por Davis y Mott se establecen tres procesos de conducción para el estudio del transporte eléctrico [49]. A muy bajas temperaturas $T \leq 20^\circ K$, la conducción puede ocurrir por efecto túnel asistido térmicamente entre los estados en el nivel de Fermi, mientras que a temperaturas intermedias $50^\circ K \leq T \leq 300^\circ K$, los portadores de carga son excitados y alcanzan los estados localizados en las colas de la banda; los portadores en estos estados pueden tomar parte en el transporte de carga eléctrica solamente mediante saltos. A temperaturas altas ($T \geq 300 K$), los portadores son excitados a través del borde de movilidad a los estados extendidos [7,49].

1.3. Conversión de la energía fotovoltaica

La conversión de energía fotovoltaica es la producción directa de energía eléctrica en forma de corriente y voltaje de energía electromagnética (es decir, luz, incluyendo infrarroja, visible y ultravioleta). Los cuatro pasos básicos necesarios para la conversión de energía fotovoltaica son [48]:

1. Un proceso de absorción de luz que provoca una transición en un material (el material absorbente) desde un estado fundamental hasta un estado excitado.
2. La conversión del estado excitado en (al menos) un negativo libre y un par portador libre positivo.
3. Un mecanismo de transporte discriminante, que hace que los portadores de carga negativa libres resultantes se muevan en una dirección (a un contacto que se llamara cátodo) y los portadores de carga positiva resultantes se muevan en otra dirección (a un contacto que vamos a llamar al ánodo).

Los portadores de carga negativa energizados y fotogenerados que llegan al cátodo dan como resultado electrones que viajan a través de una trayectoria externa (un circuito eléctrico). Mientras viajan por este camino, pierden su energía haciendo algo útil a una "carga" eléctrica y finalmente regresan al ánodo de la celda. En el ánodo, cada uno de los electrones que regresan completa el cuarto pasó de conversión de energía fotovoltaica, que está cerrando el círculo por:

4. Combinación un portador de carga positiva que llega, devolviendo de este modo el material absorbente al estado fundamental [50].

En algunos materiales, el estado excitado puede ser un par de huecos libres de electrones libres fotogenerados. En tal situación, el paso 1 y el paso 2 se unen. En algunos materiales, el estado excitado puede ser un excitón, en cuyo caso los pasos 1 y 2 son distintos.

Nuestro principal interés son los dispositivos fotovoltaicos que pueden convertir eficientemente la energía en la luz solar en energía eléctrica utilizable. Tales dispositivos se denominan celdas solares o dispositivos fotovoltaicos solares. Los dispositivos fotovoltaicos pueden ser diseñados para ser efectivos para espectros electromagnéticos distintos de la luz solar. Por ejemplo, los dispositivos pueden ser diseñados para convertir el calor irradiado (luz infrarroja) en energía eléctrica utilizable. Estos se denominan dispositivos fotovoltaicos térmicos. También hay dispositivos que convierten directamente la luz en energía química. En estos, el estado excitado fotogenerado se utiliza para impulsar reacciones químicas en lugar de conducir electrones a través de un circuito eléctrico. Un ejemplo es la clase de dispositivos usados para fotólisis. Si bien nuestro énfasis está en las celdas solares para producir energía eléctrica [51].

1.4. Conversión de celdas solares y energía solar

El suministro de energía para una celda solar son fotones procedentes del sol. Esta entrada se distribuye de manera que dependen de variables como la latitud, la hora del día y las condiciones atmosféricas, en diferentes longitudes de onda. Las diversas distribuciones que son posibles se llaman espectros solares. El producto de esta entrada de energía luminosa, en el caso de una celda solar, es energía eléctrica utilizable en forma de corriente y voltaje [48,52]. Algunas fuentes de energía "estándar" comunes del sol, que están disponibles en o en la tierra, se representan en función de la longitud de onda λ en espectros $W/m^2/nm$ (Figura 1.15a). Un espectro alternativo de $fotones/m^2 - s/nm$ se muestra en la Figura 1.15b. Los espectros de la Figura 1.15a dan la potencia incidente por área (m^2) en una banda de longitudes de onda de

1 nm de ancho centrado en cada longitud de onda λ . En la Figura 1.15a, el espectro *AM0* se basa en la norma *ASTM E 490* y se utiliza para aplicaciones satelitales [53].

El espectro *AM1.5G*, basado en la norma *ASTM G173*, es para aplicaciones terrestres e incluye luz directa y difusa, se integra a 1000 W/m^2 [54]. El espectro *AM1.5D*, también basado en *G173*, es para aplicaciones terrestres, pero sólo incluye luz directa, se integra a 888 W/m^2 [55]. El espectro de la Figura 1.15b se ha obtenido a partir del espectro *AM1.5G* de la Figura 1.15a mediante la conversión de potencia a fotones por segundo por cm^2 y utilizando un ancho de banda de 20 nm.

Los espectros de fotones $\phi_0(\lambda)$, ejemplificados por el de la Figura 1.15b, son más convenientes para las evaluaciones de celdas solares, porque óptimamente un fotón se traduce en un par de huecos libres de electrones a través de los pasos 1 y 2 de los necesarios para la energía fotovoltaica conversión [56].

Se necesitan espectros estándares en la investigación, desarrollo y comercialización de celdas solares porque el espectro real que afecta a una celda en operación puede variar debido al tiempo, la estación, la hora del día y la ubicación. El hecho de tener espectros estándar permite que el rendimiento experimental de celdas solares de un dispositivo sea comparado con el de otros dispositivos y que se juzgue con justicia, ya que las celdas pueden ser expuestas al mismo espectro acordado. Las comparaciones pueden hacerse incluso en el laboratorio ya que las distribuciones estándar pueden ser duplicadas usando simuladores solares [48].

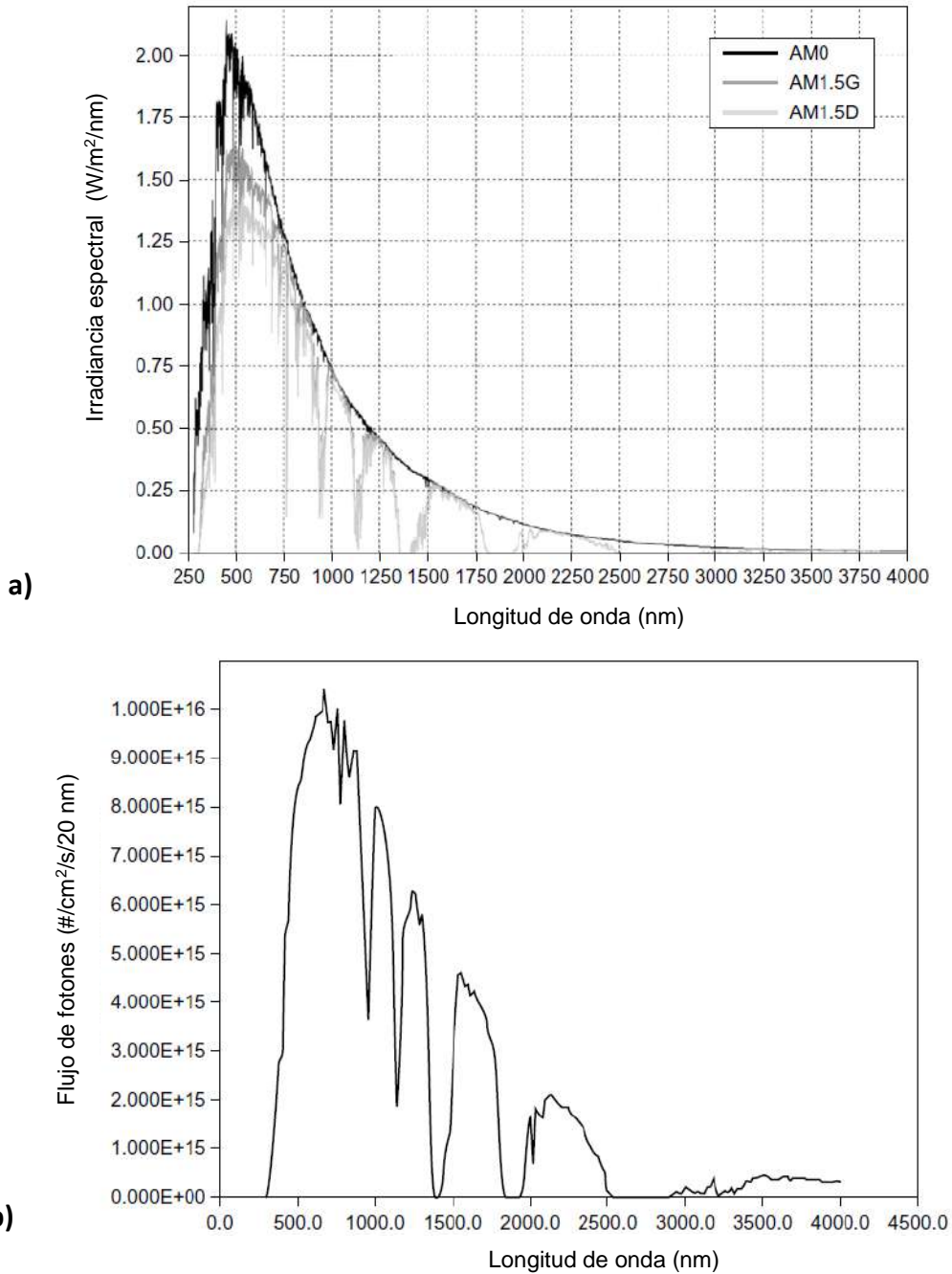


Figura 1.15. Espectros de energía solar. (a): Datos expresados en vatios por m^2 por ancho de banda de 1 nm para AM0 y para AM1.5G y AM1.5D. (b): Los datos AM1.5G expresados en términos de fotones incidentes por segundo por cm^2 por ancho de banda de 20 nm.

La $P_{entrada}$ de potencia total por área que impacta en una celda para un fotón dado Espectro $\phi_0(\lambda)$ es la integral de la energía entrante por tiempo por área por ancho de banda sobre todo el espectro de fotones; es decir [48]:

$$P_{entrada} = \int_{\lambda} \frac{hc}{\lambda} \phi_0(\lambda) d\lambda \tag{18}$$

Donde un ejemplo $\phi_0(\lambda)$ expresado como fotones / tiempo / área / ancho de banda, se representa en la Figura 1.15 B. En la Ecuación 18 la variable h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz. La potencia eléctrica P_{salida} por área producida por la celda de la Figura 1.16 que opera a la tensión V y que suministra la corriente I como resultado de esta energía solar entrante es el producto de la corriente I veces V dividida por el área de la celda [48].

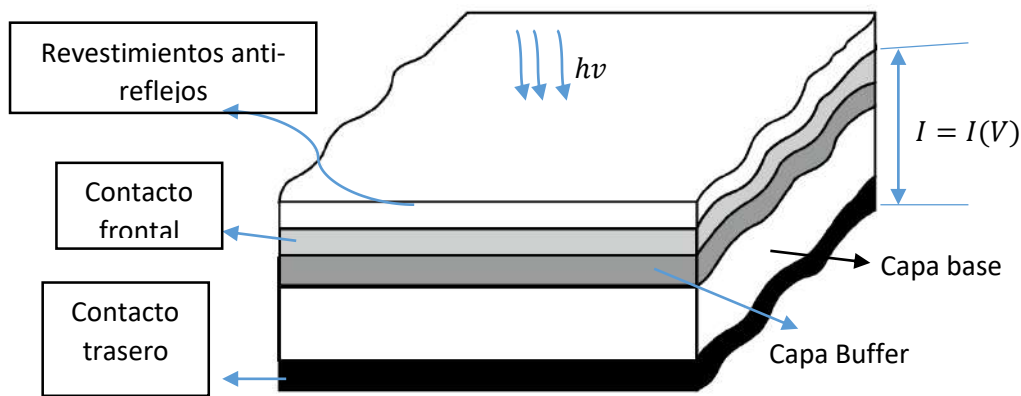


Figura 1.16 Corte transversal de una celda solar típica. El área de impacto de fotones Y el área de producción actual son los mismos. El recubrimiento anti-reflexión (AR) La función de reducir las pérdidas por reflexión. Los electodos colectores (cátodo y Ánodo) se muestran con el electrodo superior siendo transparente.

Introduciendo la densidad de corriente J definida como corriente I dividida por el área de celda [57]. Permite que P_{salida} se escriba como

$$P_{salida} = JV \tag{19}$$

Una gráfica de los posibles puntos de funcionamiento $J - V$ (denominados características $J - V$ "luz") de la celda de la Figura 1.16 se ve en la Figura 1.17. Los puntos etiquetados J_{sc} y V_{oc} representan, respectivamente, los casos extremos de falta de voltaje producida entre el ánodo y el cátodo (es decir, la celda

solar iluminada está en cortocircuito) y de ninguna corriente que fluye entre el ánodo y el cátodo (es decir, celda está en circuito abierto) [58].

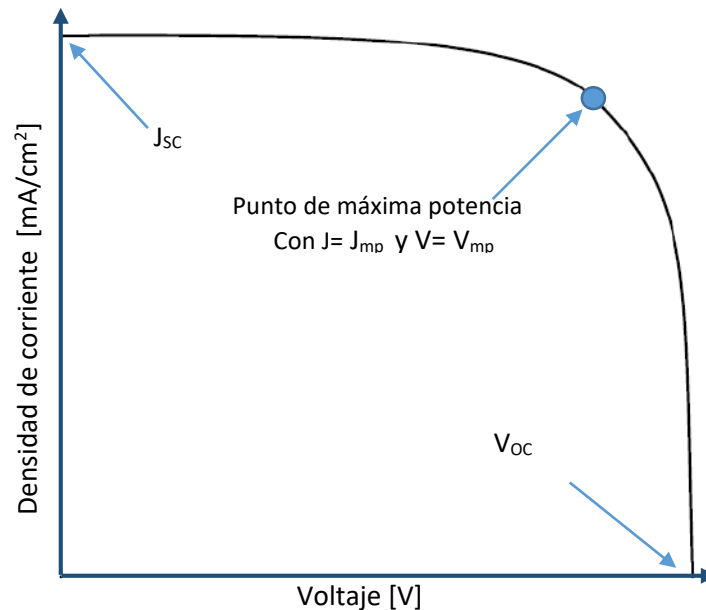


Figura 1.17. Curva característica densidad de corriente - voltaje (J-V) de la estructura fotovoltaica de la **Figura 1.16** bajo iluminación. Se muestra la densidad de corriente de cortocircuito J_{sc} y el voltaje de circuito abierto V_{oc} . También se muestra el punto de máxima potencia (producto J-V más grandes).

En cualquiera de los puntos operativos vistos en la Figura 1.17, P_{salida} es dado por el producto entre J y V .

La cantidad P_{salida} tiene su mejor valor en el punto de potencia máximo marcado por la densidad de corriente J_{mp} y el voltaje V_{mp} en la curva característica J-V en luz de la Figura 1.17. Este punto de funcionamiento proporciona el producto de voltaje y densidad de corriente máxima obtenible [48,59]. Por lo tanto, la mejor eficiencia termodinámica η del proceso de conversión de energía fotovoltaica para la celda de la Figura 1.16 es:

$$\eta = \frac{V_{mp}J_{mp}}{P_{entrada}} \tag{22}$$

Que asume que el área de impacto del fotón y el área que genera la corriente son los mismos, como en la Figura 1.16. Para las celdas que recogen luz sobre un área mayor que la que genera la corriente (es decir, para las celdas solares concentradoras), esta

$$\eta = \frac{A_s V_{mp} \cdot J_{mp}}{A_c P_{entrada}} \quad (21)$$

expresión se reemplaza por donde A_s es el área de la celda solar que genera la corriente y A_c es el área que recoge los fotones.

La ventaja de una configuración de concentrador radica en que es capaz de recolectar más energía solar entrante con un tamaño de celda dado [59].

Como puede verse en la Figura 1.17, la curva característica $J - V$ de forma ideal sería rectangular y suministraría una densidad de corriente constante J_{sc} hasta el voltaje de circuito abierto. Para tal característica, el punto máximo de potencia tendría una densidad de corriente de J_{sc} y una tensión de V_{oc} . Se ha inventado un término denominado factor de llenado (FF) para medir la proximidad de una característica dada a la forma rectangular $J - V$ ideal. El factor de relleno viene dado por [59,20].

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot J_{mp}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (22)$$

Por definición $FF \leq 1$. Las curvas características de $J - V$ que se muestran en la Figura 1.17 merecen un comentario adicional. Lo que se ha trazado es la parte de las características de una celda $J-V$ para la cual se está produciendo potencia. En pocas palabras, en este primer cuadrante, la corriente convencional está saliendo del ánodo de la celda. La corriente convencional entra en el ánodo de los dispositivos de consumo de energía arquetípicos, la resistencia y el diodo. En este libro, el cuadrante de producción de energía de una celda solar se conmutará a continuación en el cuarto cuadrante, para ser coherente con los diagramas de resistencias y diodos, los cuales estarán en el primer y tercer cuadrante [59].

Otra medida de eficiencia es la eficiencia cuántica es una cantidad definida para un dispositivo fotosensible como el porcentaje de fotones que chocan con la superficie fotorreactiva que producirá un par electrón-hueco, es una medida precisa de la

sensibilidad del dispositivo. A menudo se mide sobre un rango de diferentes longitudes de onda (λ) para caracterizar la eficiencia del dispositivo a cada energía.

Desde el punto de vista teórico, el QE corresponde a la respuesta espectral (SR) que determina la distribución espectral de la corriente I_{SC} , mediante el cálculo del QE , tanto el SR como las contribuciones al I_{SC} de diferentes longitudes de onda pueden determinarse, ayudando a analizar los rendimientos cuánticos de las diferentes regiones de la celda solar, Por lo tanto, es muy útil calcular el QE para conocer el rendimiento de una celda solar. El QE implica EQE e IQE que representan la eficiencia cuántica externa y la eficiencia cuántica interna, respectivamente, definidas como el número de portadores minoritarios que contribuyen a la I_{SC} dividida por el número de fotones que entran en la celda solar, experimentalmente, el IQE se puede obtener a través de la reflectancia de la luz $R(\lambda)$ y el SR . Por lo tanto, matemáticamente, dividiendo la corriente de celda medida $I_{SC}(\lambda)$ entre la corriente de luz $I_{luz}(\lambda)$ da el SR como

$$SR(\lambda) = \frac{I_{SC}(\lambda)}{I_{luz}(\lambda)} \tag{23}$$

Por lo tanto, el IQE puede derivarse de la siguiente manera

$$IQE(\lambda) = \frac{1}{1 - R(\lambda)} \cdot \frac{hc}{e\lambda} \cdot SR(\lambda) \tag{24}$$

1.5. Aplicaciones de celdas solares

La conversión de energía solar fotovoltaica se utiliza hoy en día tanto para la generación de energía espacial como terrestre. El éxito de las celdas solares en aplicaciones espaciales es bien conocido (por ejemplo, satélites de comunicaciones, exploración espacial tripulada y no tripulada). En la Tierra, las celdas solares tienen una miríada de aplicaciones que varían de complementar la red eléctrica a la alimentación de las cajas de llamadas de emergencia. Sin embargo, la necesidad de un uso mucho más extenso de las celdas solares en aplicaciones terrestres se hace

más clara con la comprensión creciente del costo real de los combustibles fósiles y con la demanda generalizada de recursos energéticos terrestres renovables y ambientalmente aceptables. Desde hace 120 años, los visionarios que miraban a través del hollín y el humo del mundo de la industrialización temprana vieron la necesidad de una fuente de energía renovable y ambientalmente aceptable. Escribiendo en 1891, Appleyard preveía "la bendita visión del Sol", ya no vertiendo sus energías no correspondidas en el espacio, sino, mediante la foto-eléctrica. Celdas y termopilas, estos dispositivos se agruparon en depósitos eléctricos para la extinción total de las máquinas de vapor y la completa represión del humo" [60]. Es interesante observar la mención específica de Appleyard de lo que él llama celdas fotoeléctricas. Este enfoque de conversión de energía se conocía incluso entonces debido al descubrimiento de Becquerel de la acción fotovoltaica en 1839 [61].

Para aumentar el uso de la energía fotovoltaica solar terrestre, se necesitan más esfuerzos para aumentar la eficiencia de la conversión de energía solar η , aumentar la vida útil de los módulos (un grupo de celdas), reducir los costes de fabricación, reducir los costes de instalación y reducir el impacto medioambiental de Fabricación y despliegue de celdas solares [48]. Los tres últimos se pueden combinar en "costos verdaderos". Visto así, aumentar el uso de la energía fotovoltaica solar terrestre depende de aumentar una "figura de mérito" definida por

$$\frac{\text{Eficiencia de conversión de energía}}{\text{costos reales}} \times \text{tiempo de vida} \quad (25)$$

1.6. Densidad de estados localizados o Trampas

La densidad de estados es una función que nos dice cuántos estados hay en un determinado intervalo de otra variable, que pueda ser la energía, un vector de onda, un número cuántico, etc. [62].

Actualmente se ha incrementado el uso de materiales desordenados para el desarrollo de sistemas fotovoltaicos como las celdas solar *Graetzel DSSC* (*dye-sensitized solar cell*), *QDSC* (*Quantum Dot Solar Cells*), *células fotovoltaicas orgánicas OPV* (*Organic*

Photovoltaics), perovskitas, etc. Una de las características claves para entender el comportamiento de estos materiales es el espectro de energía, también llamado densidad de estados localizados o trampas [63].

En los materiales desordenados los estados localizados y los estados extendidos coexisten en el sistema a diferentes niveles de energía. Los estados extendidos definen un nivel de transporte, que puede entenderse o interpretarse como una banda de conducción. En la región comprendida entre E_c y E_v se encuentran los estados localizados [59].

Debido al requerimiento de que la densidad de estados extendidos sea única en ambas bandas e invariable bajo la existencia de los estados localizados en la banda de movilidad, introducimos una región de transición entre éstos delimitadas por los niveles de energía de las bandas de conducción y de valencia y los niveles de energía E_A y E_B como se muestra en la figura 1.19a. Por lo cual el ancho de banda queda dividido en tres regiones, los estados localizados cercanos a la banda de conducción y de valencia dentro del ancho de banda, son llamados estados de cola o defectos de cola y tiene una distribución exponencial, como en la Ecuación 26, el signo positivo de la ecuación se usa para la cola de la banda de conducción y el negativo para la de valencia.

Los estados localizados dentro de la región E_A y E_B se llaman estados profundos o defectos profundos, son estados sueltos y siguen una distribución gaussiana como en la ecuación 27, donde el signo positivo es para la banda de conducción y el negativo para la banda de valencia.

Los estados en la cola de la banda de valencia y de enlaces sueltos son donores, mientras que la cola de la banda de conducción es de estados aceptores. Estas características son importantes porque determinan la posición del nivel de fermi, que es importante en el cálculo del coeficiente de absorción.

Los límites de grano tiene una correlación con los estados localizados, El límite de grano es la superficie de separación entre dos cristales de un mismo grano policristal. Surge como consecuencia del mecanismo del crecimiento de grano, o cristalización, cuando dos cristales que han crecido a partir de núcleos diferentes se "encuentran". A pesar de tener la misma estructura cristalina, las orientaciones, debido al azar, serán

diferentes y unos cristales compensarán a los otros: los policristales suelen ser isotrópicos. Un mayor tamaño de grano, mayor conductividad eléctrica pues una menor cantidad de superficie de borde de grano impide el movimiento de los electrones.

A menor tamaño de grano hay mayor resistencia mecánica, pues las dislocaciones tendrán menor movilidad al estar impedido su movimiento. Los límites de grano "anclan" las dislocaciones impidiendo su movimiento, por tanto un policristal resistirá mejor la tracción que un monocristal.

La distribución de las trampas en los materiales desordenados no se conoce muy bien, sin embargo, hay evidencia experimental que en los materiales inorgánicos no cristalinos, amorfos, policristalinos o nanoestructuradas como el ZnO , TiO_2 entre otros, la distribución de trampas siguen una tendencia exponencial [48].

$$g(E) = \frac{N_l}{K_B T_0} \exp \left[\pm \frac{(E_c - E)}{K_B T_0} \right] \quad (26)$$

Donde N_l es la concentración total de estados en la cola de la exponencial y $K_B T_0$ determina la energía media de la distribución. Esta energía normalmente se encuentra entre 0.025 y 0.1 eV, los cual corresponde a un rango de temperaturas características T_0 de 300 a 1100 K, respectivamente.

Para materiales orgánicos, y otras celdas se ha encontrado que las trampas siguen una distribución gaussiana.

$$g(E) = \frac{N_L}{\sqrt{2\pi\sigma_1}} \exp \left[\pm \frac{(E_c - E)^2}{2\sigma_1} \right] \quad (27)$$

Donde σ_1 es una energía característica que representa la anchura de la distribución. En los materiales desordenados el transporte de los portadores de carga se puede llevar a cabo a través de los estados extendidos, por medio de los estados localizados o en combinación de ambos los cuales se muestran en la Figura 1.18 donde muestra diferentes distribuciones de las densidades de estados en el ancho de banda de materiales desordenados.

El movimiento de las cargas depende de la temperatura característica del sistema, esto implica que a altas temperaturas el transporte mayormente ocurre mediante los estados extendidos y a bajas temperaturas es a través de los estados localizados descritos por las ecuaciones (24 y 25) [64]. Es importante tener en cuenta que en el caso de bajas temperaturas el transporte tiende a ser más por tunelamiento, es decir, se vuelve un mecanismo de hopping.

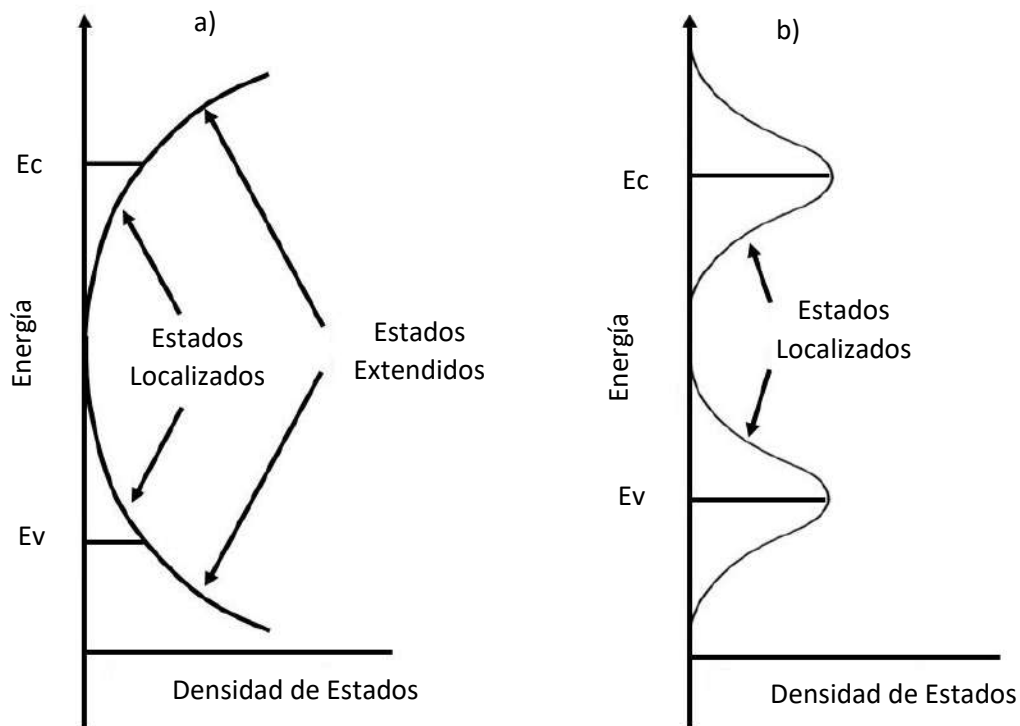


Figura 1.18. Representación esquemática de la distribución de estados localizados de un material desordenado incluyendo estados de valencia (abajo) y de conducción (arriba). La figura de la izquierda corresponde a la distribución exponencial y la figura de la derecha corresponde a la distribución gaussiana [34].

Cuando la trampa final está a menor energía que un portador de carga, salta de una trampa "i" a una trampa "j" se describe por la siguiente ecuación:

$$v_{ij} \downarrow = v_0 \exp \left[\pm \left(\frac{2r_{ij}}{\alpha_l} \right) \right] \quad (28)$$

donde α_l es el radio de localización, que se asume idéntico para ambas trampas. El prefactor v_0 se conoce como frecuencia del intento de salto y tiene valor aproximado que oscila entre 10^{-10} s y 10^{-13} s. Este se considera en los cálculos teóricos como un parámetro de ajuste, ya que muchas veces se necesita un valor diferente de v_0 para reproducir resultados experimentales.

De acuerdo al modelo de hopping cuando una carga realiza una transición a una trampa “i” a una trampa “j” de mayor energía, la velocidad de transferencia depende de la diferencia de energías entre dichos estados. Esta diferencia se compensa con la absorción de un fotón con la energía adecuada. La correspondiente ecuación es

$$v_{ij} \uparrow = v_0 \exp \left[- \left(\frac{2r_{ij}}{\alpha_l} \right) \right] \exp \left[\pm \left(\frac{E_j - E_i}{k_B T} \right) \right] \quad (29)$$

Las ecuaciones (13) y (14) se pueden resumir en una sola expresión que describe ambos eventos de transición

$$v_{ij} \uparrow = v_0 \exp \left[- \left(\frac{2r_{ij}}{\alpha_l} \right) \right] \exp \left[- \left(\frac{E_j - E_i + |E_j - E_i|}{2k_B T} \right) \right] \quad (30)$$

Es decir cuando E_j es menor que E_i la ecuación (26) se reduce a la ecuación (27), por otro lado cuando E_j es mayor que E_i se reduce a la ecuación (28) [64].

1.7 Esquemas de densidad de estados en materiales amorfos

La Figura 1.19a muestra una representación esquemática de la función de densidad de estados a modelar con los parámetros optimizados que $g_e(E)$. Esto puede contrastarse con la Figura 1.19b que muestra $g_e(E)$ para un sólido cristalino que tiene un nivel de donante presente [65]. De la Figura 1.19 está claro que los materiales amorfos pueden contener un gran número de estados localizados en el ancho de banda.

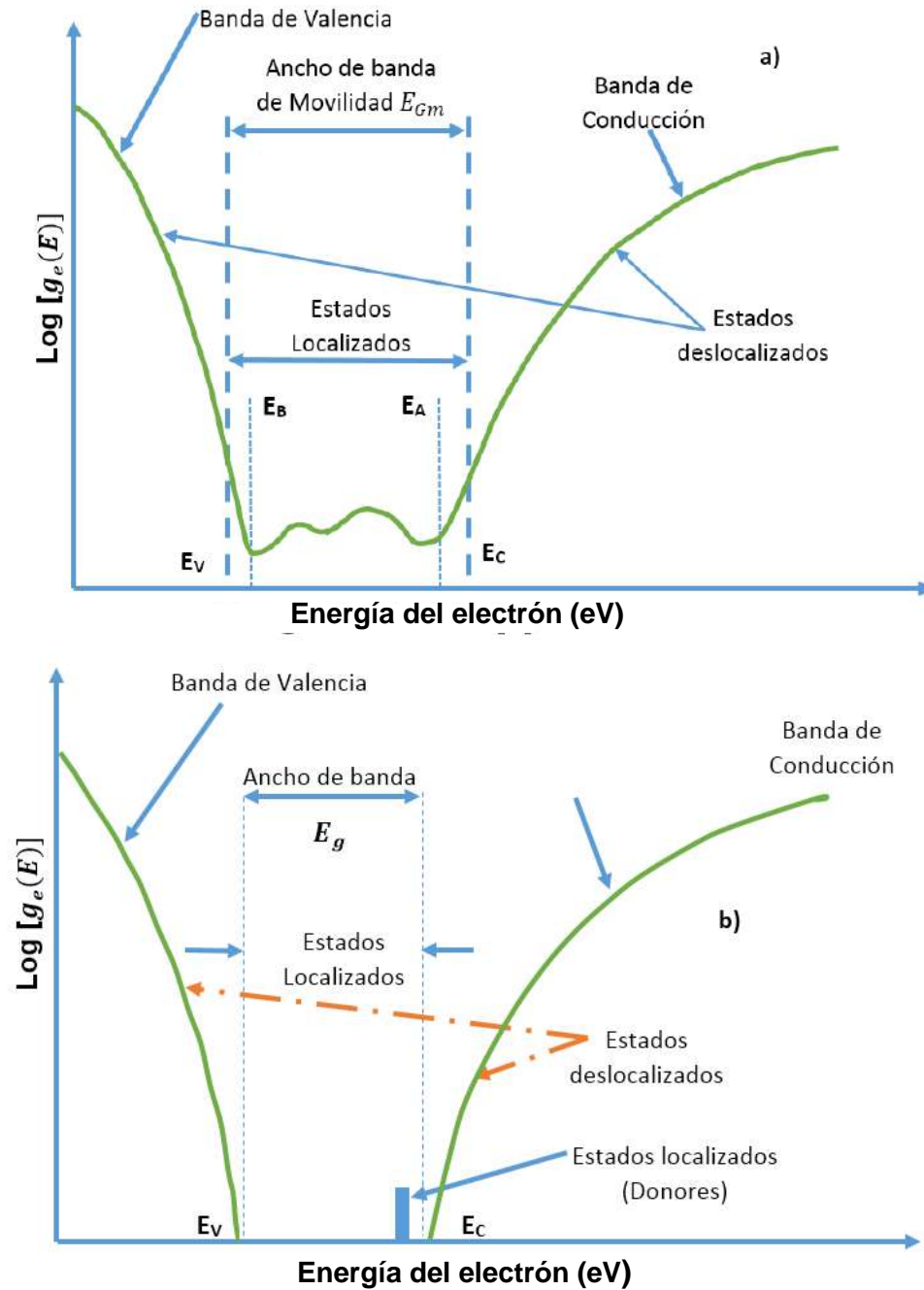


Figura 1.19. Graficas de las densidades de estado $g_e(E)$ para (a) un sólido amorfo y (b) un sólido cristalino.

Estos son esencialmente de dos tipos: intrínseco y extrínseco. Los estados intrínsecos localizados se definen como procedentes de la distribución de los ángulos de enlace y las distancias interatómicas que se producen estadísticamente en un sólido amorfo. Los estados localizados extrínsecos se definen como resultado de defectos (enlaces

químicos rotos) e impurezas. Se espera que los estados localizados intrínsecos sean la principal contribución a los estados localizados que ocurren cerca de los bordes de la banda (ver Figura 1.19a) [66].

Se cree que los estados de defectos e impurezas son la fuente de la gran densidad de estados localizados típicamente vistos sobre el resto de la separación en muchos materiales amorfos. Mientras la densidad de estos estados de defecto sea grande, el dopaje tendrá poco efecto en el desalojo de la posición del nivel de Fermi [67,65]. Puesto que la densidad de estado localizada es tan grande en muchos materiales amorfos, es posible el transporte a través de estos estados de separación; es decir, un electrón puede moverse de un sitio localizado a otro.

Es suficiente señalar en este punto que el transporte a través de estos estados localizados daría lugar a pequeñas movilidades en comparación con el transporte que involucra a los estados deslocalizados. Por lo tanto, la Figura 1.19a muestra un ancho de banda de movilidad, que denota el cambio de movilidades pequeñas a mayores, en lugar de un verdadero ancho de banda. Se espera que esta brecha de movilidad tenga límites agudos E_C y E_V , que sirven como demarcación entre estados localizados y deslocalizados [68].

1.8. Celdas solares de homounión

Las estructuras de homounión p-n de película delgada, es atractivas debido al ahorro de costes de materiales, también emergieron rápidamente; Inicialmente utilizaron semiconductores tales como $CuInS_2$ policristalino, $CuInSe_2$ policristalino, y silicio amorfo hidrogenado ($a-Si:H$) [69]. Curiosamente, las celdas de homounión se han basado en materiales absorbentes que producen huecos de electrones. Todavía no se han realizado celdas de homounión basadas en material absorbentes que producen excitones [70]. El consenso es que pueden no ser posibles [71] debido a (1) La incapacidad de incorporar campos de la celda para disociar los excitones [72] y en consecuencia debido a (2) la necesidad de una heterounión semiconductor o Interfaz metal-semiconductor para disociación de excitones y separación de carga.

1.8.1. Transporte

Se comenzara un estudio más profundo de cómo las cosas se comparten en una celda de clase de homounión considerando la estructura $p - n$ a simple vista en la Figura 1.20. Se tiene como objeto comprender los orígenes de la relación funcional entre la densidad de corriente J_{SC} y el voltaje V a través de la celda. Si lo entendemos, podemos analizar dispositivos y diseñar mejores celdas solares. A partir de la Figura 1.20, vemos que los electrones libres fotogenerados y los huecos producidos por la luz incidente están sujetos a los mecanismos de pérdida del portador de, a) recombinación al volumen (mecanismos 1, 4 y 5), b) recombinación en el contacto superior (mecanismos 2 y 3), y c) recombinación en el contacto posterior (mecanismos 6 y 7). Mientras que toda esta recombinación está ocurriendo, los afortunados electrones fotogenerados que escapan de la capa superior,, sin recombinar, lo harán difundiendo a la región del campo electrostático (barrera) [59].

Allí se unirán a los electrones fotogenerados que se han producido en esta región de barrera y juntos serán barridos por acumulación al material de fondo, si evitan la recombinación en la región del campo eléctrico (barrera). Una vez en el material inferior, los electrones siguen sujetos a recombinación pero se convierten en portadores mayoritarios que se mueven al contacto posterior [48].

Se mueven principalmente por acumulación en esta capa, pero en un campo eléctrico muy pequeño, tal campo puede dar lugar a una corriente de electrones significativa aquí, ya que los electrones son el portador mayoritario en el material inferior. Correspondientemente, los huecos fotogenerados en la capa inferior se difundirán principalmente a la región de la barrera del campo electrostático, donde unirán los huecos generados allí y juntos serán barridos por la acumulación hacia el material superior, todo mientras se espera evitar la recombinación. Una vez en el material superior, los huecos se convierten en portadores mayoritarios que se desplazan al contacto delantero, principalmente como una corriente de acumulación portadora mayoritaria establecida por un campo eléctrico muy pequeño [48,59].

heterouniones se ajusta a uno de dos tipos: planar o volumétrica. La estructura física de una heterounión planar (*PHJ*) se representa en una sección transversal de vista lateral (perpendicular a los contactos). Se compone de dos materiales semiconductores que forman la capa activa (una combinación de absorbente-absorbente o combinación de ventana-absorbente) [73].

El uso de dos materiales semiconductores diferentes para la capa activa (material absorbente-material absorbente o ventana-absorber), que es un rasgo característico de una heterounión, introduce un nuevo conjunto de problemas no encontrados en homouniones, tales como compatibilidad y estabilidad química, reproducibilidad del producto químico, interfaz física y, en el caso de los materiales cristalinos y policristalinos, la compatibilidad de la red en la unión metalúrgica. Todos estos pueden dar lugar a defectos y, por tanto, estados de separación que permiten un nuevo mecanismo de pérdida: recombinación de interfaz *HJ*. Sobre la base de los nuevos problemas inherentes a las celdas de heterounión se podría cuestionar el interés en estos dispositivos. Sin embargo, hay un fuerte interés que se acumulación de cuatro características: a) las heterouniones permiten el uso de semiconductores que sólo pueden ser dopados de tipo *n* o tipo *p* y sin embargo tienen propiedades atractivas que pueden incluir su longitud de absorción y costo, b) las heterouniones permiten el aprovechamiento de fuerzas efectivas, c) pueden utilizarse heterouniones del tipo de amortiguador de ventanas para formar estructuras que protejan a los portadores de los centros de recombinación de la superficie superior o de la superficie posterior, y d) los pasos de afinidad en las interfaces *HJ* pueden utilizarse para disociar los excitones en electrones y huecos libres.

Esta última característica es crítica para estructuras en las que la absorción de luz resulta principalmente en excitones. Además, las heterouniones también pueden permitir voltajes en circuito abierto que pueden ser mayores que el potencial electrostático incorporado [20]. Durante los años siguientes, esta estructura básica evolucionó en muchos tipos de dispositivos inorgánicos de película fina que tenían la configuración vista en la Figura 1.21.

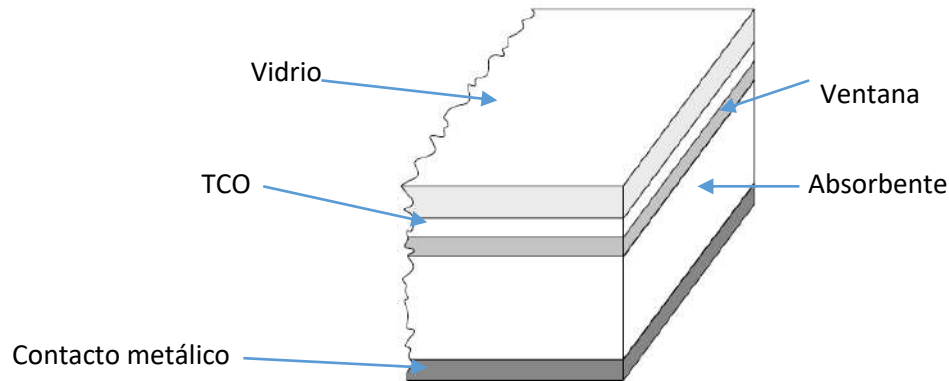


Figura 1.21. Una heterounión de película delgada de tipo de material absorbente - ventana. La luz entra por el vidrio, el contacto de óxido conductor transparente (TCO) y el semiconductor de la ventana (arriba) en el semiconductor del material absorbente (parte inferior). La reflexión de la luz ocurre en el contacto trasero metálico.

1.9.1. Transporte

La Figura 1.22 puede usarse para comenzar a explorar lo que sucede dentro de una heterounión cuando la luz incide y el proceso de absorción, directa o indirectamente a través de la disociación de excitones, produce electrones libres y huecos. Suponemos, se producen electrones y huecos libres fotogenerados en las capas superior e inferior. Estos portadores libres están entonces sujetos a la pérdida del portador [20]. a) Mecanismos de pérdida, mecanismos 1 y 5, b) recombinación en masa en la región de barrera (mecanismo 4), c) recombinación en el contacto superior (mecanismos 2 y 3), d) Recombinación en el contacto posterior (mecanismos 6 y 7) y e) recombinación a través de estados localizados situados en la interfaz HJ (mecanismo 8) [20].

Se conoce que el resultado total de toda la actividad que ocurre bajo iluminación en la Figura 1.22, puede expresarse matemáticamente escogiendo cualquier plano y determinando la densidad de corriente convencional J que cruza ese plano cuando la celda está desarrollando una tensión V . Tomando el plano $x = L + W$ (en realidad usamos un plano justo a la derecha del proceso 6) usando electrones y el concepto de continuidad se puede ver que el número neto de electrones que salen del dispositivo en $x = L + W$ por tiempo y por área hace que la densidad de corriente convencional J que fluye hacia el dispositivo en $x = L + W$ dada por la ecuación 29

$$J = - \left[e \int_{-d}^{L+W} \int_{\lambda} G_{ph}(\lambda, x) d\lambda dx \right. \\ \left. - e \int_{-d}^{L+W} \mathcal{R}(x) dx - J_{ST}(-d) - J_{SB}(L + W) - J_{IR} \right] \quad (31)$$

donde, $G_{ph}(\lambda, x)$ es la función de fotogeneración de portadores libres y su λ integración es sobre el espectro de impacto. La integral $\int_{-d}^{L+W} \mathcal{R}(x) dx$ explica los mecanismos de pérdida 1, 4, y 5, $J_{ST}(-d)$ representa los electrones (y consecuentemente huecos) perdidos en la superficie superior, Los mecanismos 2 y 3, y $J_{SB}(L + W)$ explica los electrones (y consecuentemente huecos) perdidos en la superficie posterior a través de los mecanismos 6 y 7. El signo menos delante de todos los términos del lado derecho de la ecuación es necesario para ajustarse a nuestras convenciones de signos de x – *dirección* y cuadrante de potencia; Es decir, al desarrollar potencia, la densidad de corriente convencional es negativa y en el cuadrante de potencia y fluye en la dirección x negativa en la Figura 1.22. Cuando los electrones y huecos libres fotogenerados se producen directamente por absorción.

Cuando los electrones y huecos libres fotogenerados son producidos por disociación de excitones, en la interface HJ , tomaremos $G_{ph}(\lambda, x)$ como una generación de portadores casi delta-funcional como confinada a la región de la interfaz. X -dependencia surge de la disociación de excitones habilitado por los pasos de afinidad de electrones y huecos en la interfaz [10].

En la forma, la ecuación 29 es exactamente lo que hemos establecido para homouniones, con la adición de la interfaz explícita de recombinación. Si conociéramos todo el material HJ y las propiedades de absorción, así como la dependencia de la intensidad de tensión e iluminación de todos estos términos diferentes en el lado derecho de la Ecuación 29, tendríamos el comportamiento $J - V$ en luz de la celda [20].

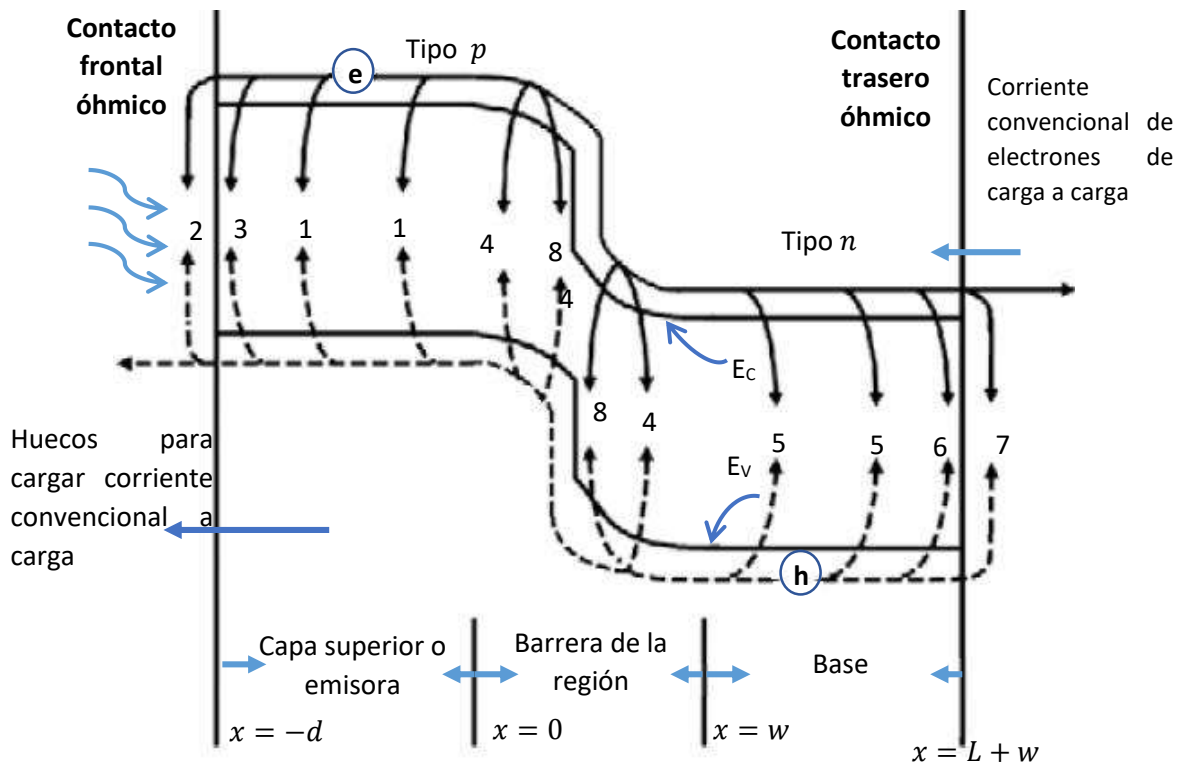


Figura 1.22. Una heterounión de la forma absorbente-absorbente se ve que la luz impacta en x . Las trayectorias (procesos) 1-8 son todos los mecanismos de pérdida: Las trayectorias 1, 4 y 5 son la recombinación en masa; Las trayectorias 2, 3, 6 y 7 son pérdidas en el contacto de superficie superior y contacto de capa de base; y la ruta 8, la característica única de las heterouniones, es la ruta de recombinación de estado de interfaz [48].

1.10. Barreras en las celdas solares

Las barreras en las celdas solares utilizan sólo un semiconductor, en un tipo dopado. Todos ellos tienen una barrera de campo electrostático, que comienza en la superficie del semiconductor, como la fuente principal de la acción fotovoltaica.

El campo electrostático incorporado puede extenderse a través de todo el semiconductor, análogo a una estructura $p - i - n$ (estructura de tres capas, siendo la capa intermedia el semiconductor intrínseco, y las externas, una de tipo p y la otra tipo n) o, en el otro extremo, puede confinarse a la región cercana a la superficie del semiconductor. Existen básicamente dos tipos de barreras en las celdas solares; se pueden distinguir por el sistema de materiales utilizado para formar la barrera de campo electrostático de semiconductores: un tipo es la celda de todo el estado sólido y el otro es la celda de electrólito-estado sólido. La celda de todo el estado sólido tiene

dos versiones funcionales: una configuración de metal-semiconductor ($M-S$) y una configuración de capa intermedia de metal-semiconductor ($M-I-S$). La celda de electrólito-estado sólido utiliza una configuración líquido-semiconductor. Las celdas de estado sólido usan la diferencia entre el potencial electroquímico de un metal y el del semiconductor (típicamente medido para ambos materiales por sus funciones de trabajo) para configurar el campo electrostático superficial en el semiconductor [74]. Las celdas basadas en electrolitos diferencia entre el potencial electroquímico de un electrolito (típicamente medido para electrolitos por el potencial redox) y el del semiconductor para configurar el campo electrostático superficial. Los dispositivos $M-S$ y $M-I-S$ se refieren a menudo como celdas de barrera de Schottky (SB) y los dispositivos de electrólito-semiconductor se denominan celdas electroquímicas fotovoltaicas (EPC).

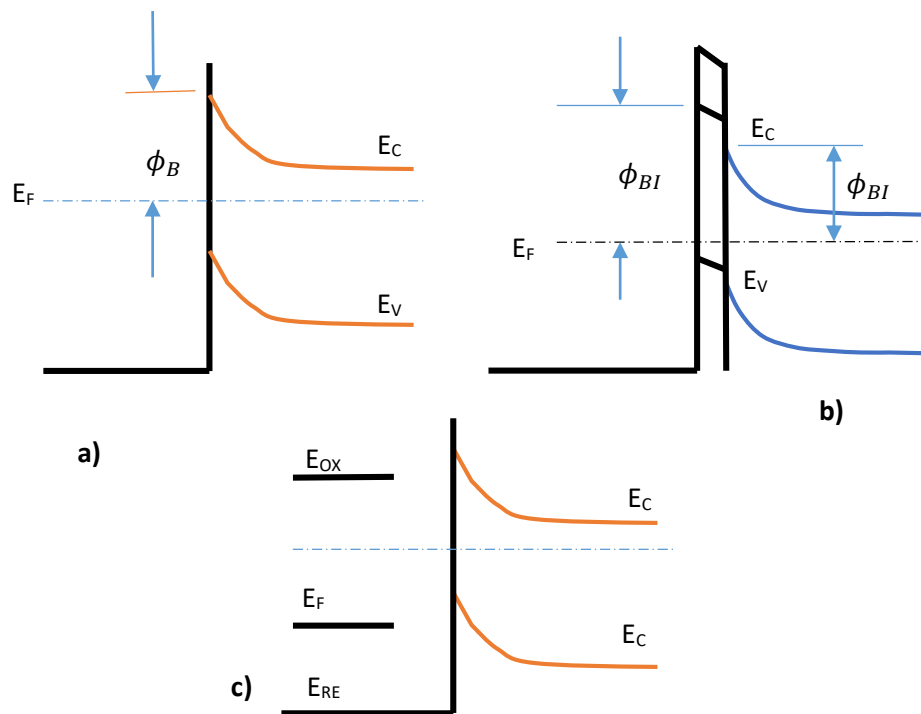


Figura 1.23. Algunas configuraciones barreras en las celdas solares. Todos usan un semiconductor de tipo n en estos ejemplos. (a) Una configuración simple de metal-semiconductor, (b) una estructura semiconductor de capa de metal intermedia, y (c) una estructura de semiconductor de electrólito que muestra los niveles de energía de la mezcla de redox de la solución. Se muestran las dos alturas de barrera de Schottky discutidas en el texto para los casos de barrera metálica.

La versión de la configuración metal-semiconductor para la cual el campo alcanza a través del semiconductor entero se refiere a veces como una celda *M-I-M*. Aquí se utiliza de nuevo la notación *I*, pero esta vez para denotar un absorbente dopado (intrínseco) bajo. Los dos tipos básicos de celdas solares de barrera de superficie se muestran en la Figura 1.22.

Este tema es muy importante en semiconductores ya que con estas barreras se pueden diseñar un sinnúmero de dispositivos ya sea haciendo menor la altura de barrera en las interfaces o aumentándolas, cabe mencionar que estas alturas de barreras existirán en las interfaces de las capas, decir que no existe barreras en las semiconductores se referiría un semiconductor ideal, totalmente fuera de la realidad [75].

Estas barreras son un problema para el paso de electrones hueco, por lo general se busca que los contactos en una celda solar sean óhmicos, lo que significa que estas barreras sean mínimas en la unión semiconductor- metal.

Conclusiones

Las propiedades ópticas dependen del método de fabricación y de las condiciones de depósito, esto se debe a que existen estados localizados en la banda de movilidad, parte de las cuales han sido asociados en la existencia de enlaces sueltos en la matriz de las películas.

Las propiedades ópticas y eléctricas de una celda solar son afectadas por la densidad de estados localizados en la banda de movilidad del material. La densidad de estados se calcula en términos de la concentración de enlaces sueltos, las propiedades eléctricas son afectadas con una alta densidad de estados porque el mecanismo de conducción es preferentemente por “hopping” por lo tanto repercute en una movilidad baja, en las propiedades ópticas una alta densidad de estados propicia transiciones electrónicas de estados localizados en la banda prohibida hacia estados extendidos en la banda de conducción, es por eso que el comportamiento de las propiedades ópticas permiten obtener información acerca de la densidad de estados localizados.

Los materiales amorfos tienen un modelo ampliamente aceptado para la densidad de estados, los estados extendidos en las bandas siguen una distribución de acuerdo a

una potencia de la energía, supuestamente parabólica. También contienen estados localizados resultantes del desorden en la longitud y orientación de los enlaces, introduciendo extensiones exponenciales de las bandas, que penetran en la banda prohibida (estas son las llamadas colas de las bandas).

Otra parte importante es la densidad que representa a los enlaces sueltos, dada normalmente como pico en el interior de la banda de movilidad.

Referencias

- [1] Shackelford, J. F., Piris, A. M., Mur, G., Marrero, F. J. C., Mur, J. M. J. G., Manero, J. M. C., ... & Tricario, E. J. (2010). *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros* (No. 691). Pearson.
- [2] Marton, L., & Marton, C. (1980). *Advances in electronics and electron physics* (Vol. 50). Academic Press.
- [3] Nicollian, E. H., Brews, J. R., & Nicollian, E. H. (1982). *MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology* (Vol. 1987). New York et al.: Wiley.
- [4] Clugston, D. A., & Basore, P. A. (1997, September). PC1D version 5: 32-bit solar cell modeling on personal computers. In *Photovoltaic Specialists Conference, 1997. Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE* (pp. 207-210). IEEE.
- [5] Quintero Torres, R. (1996). *Electrónica física: principios físicos, materiales y dispositivos*. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Electrónica.
- [6] Hubbard, J. (1964, September). Electron correlations in narrow energy bands. III. An improved solution. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (Vol. 281, No. 1386, pp. 401-419). The Royal Society.
- [7] Neamen, D. A. (2003). *Semiconductor physics and devices*. McGraw-Hill Higher Education.
- [8] Phillips, J. (2012). *Bonds and bands in semiconductors*. Elsevier.
- [9] Chuang, S. L., & Chuang, S. L. (1995). *Physics of optoelectronic devices*.
- [10] Ito, K. (Ed.). (2014). *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin Film Solar Cells*. John Wiley & Sons.
- [11] Schmitt-Rink, S., Chemla, D. S., & Miller, D. A. B. (1985). Theory of transient excitonic optical nonlinearities in semiconductor quantum-well structures. *Physical Review B*, 32(10), 6601.
- [12] Van Driel, H. M. (1979). Influence of hot phonons on energy relaxation of high-density carriers in germanium. *Physical Review B*, 19(11), 5928.
- [13] Uemura, Y. J., Luke, G. M., Sternlieb, B. J., Brewer, J. H., Carolan, J. F., Hardy, W., ... & Mulhern, P. (1989). Universal Correlations between T_c and $n_s m^*$ (Carrier Density over Effective Mass) in High- T_c Cuprate Superconductors. *Physical Review Letters*, 62(19), 2317.
- [14] Green, M. A. (1990). Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon. *Journal of Applied Physics*, 67(6), 2944-2954.
- [15] Askerov, B. M. (1994). *Electron transport phenomena in semiconductors* (Vol. 394). Singapore: World scientific.

- [16] William F. Smith, & Hashemi, J. (2011). *Foundations of materials science and engineering*. McGraw-Hill.
- [17] Sze, S. M., & Ng, K. K. (2006). *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons.
- [18] Inkson, J. C. (1976). The effect of electron interaction on the band gap of extrinsic semiconductors. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 9(7), 1177.
- [19] Simon, J., & Andre, J. J. (2012). *Molecular semiconductors: photoelectrical properties and solar cells*. Springer Science & Business Media.
- [20] Böer, K. W. (2014). *Handbook of the Physics of Thin-Film Solar Cells*. Springer Science & Business.
- [21] Dawber, P. G., & Elliott, R. J. (1963). Theory of optical absorption by vibrations of defects in silicon. *Proceedings of the Physical Society*, 81(3), 453.
- [22] Schubert, E. F. (1996). *Delta-doping of Semiconductors*. Cambridge University Press.
- [23] Shafai, C., Thomson, D. J., Simard-Normandin, M., Mattiussi, G., & Scanlon, P. J. (1994). Delineation of semiconductor doping by scanning resistance microscopy. *Applied physics letters*, 64(3), 342-344.
- [24] Himpfel, F. J., Hollinger, G., & Pollak, R. A. (1983). Determination of the Fermi-level pinning position at Si (111) surfaces. *Physical Review B*, 28(12), 7014.
- [25] Rajagopal, K., & Wilczek, F. (2001). Enforced electrical neutrality of the color-flavor locked phase. *Physical Review Letters*, 86(16), 3492.
- [26] Tokumitsu, E. (1990). Correlation between Fermi level stabilization positions and maximum free carrier concentrations in III–V compound semiconductors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 29(5A), L698.
- [27] Mönch, W. (2013). *Semiconductor surfaces and interfaces* (Vol. 26). Springer Science & Business Media.
- [28] Shalíмова, K. V., & Grdiam, A. (1975). *Física de los Semiconductores*.
- [29] B. Sapoval, C. Hermann. (1995): *Physics of semiconductors*. Springer-Verlag.
- [30] P.Y. Yu y M. Cardona. (1996): *Fundamentals of semiconductors*. Springer-Verlag.
- [31] Ukhanov, I. I. (1977). *Optical properties of semiconductors*. Moscow Izdatel Nauka.
- [32] Cohen, M. A. R. V. I. N., & Chelikowsky, J. R. (2012). *Electronic structure and optical properties of semiconductors* (Vol. 75). Springer Science & Business Media.
- [33] Martinez, G. (Ed.). (1993). *Optical Properties of Semiconductors*. Kluwer Academic Publishers.

- [34] Semiconductor material and device characterization, dieter k. schroder Arizona state university tempe, az, published by john wiley & sons, inc., hoboken, new jersey.
- [35] Shockley, W., & Read Jr, W. T. (1952). Statistics of the recombination of holes and electrons. *Physical review*, 87(5), 835.
- [36] Sah, C. T., Noyce, R. N., & Shockley, W. (1957). Carrier generation and recombination in pn junctions and pn junction characteristics. *Proceedings of the IRE*, 45(9), 1228-1243.
- [37] Electrónica física, principios físicos, materiales y dispositivo, rafael quintero torres.
- [38] Schöll, E. (2012). *Nonequilibrium phase transitions in semiconductors: self-organization induced by generation and recombination processes* (Vol. 35). Springer Science & Business Media.
- [39] Landsberg, P. T. (1957). A contribution to the recombination statistics of excess carriers in semiconductors. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 70(3), 282.
- [40] Catlow, R. (Ed.). (2012). *Defects and Disorder in Crystalline and Amorphous Solids* (Vol. 418). Springer Science & Business Media.
- [41] Nelson, J. (2003). *The physics of solar cells* (Vol. 1, pp. 1-15). London: Imperial college press.
- [42] Lannoo, M. (2012). *Point defects in semiconductors I: theoretical aspects* (Vol. 22). Springer Science & Business Media.
- [43] Shklovskii, B. I., & Efros, A. L. (2013). *Electronic properties of doped semiconductors* (Vol. 45). Springer Science & Business Media.
- [44] J. Bisquert, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 3175-3194.
- [45] J. Bisquert, V.S. Vikhrenko, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 2313-2322.
- [46] T. Tiedje, A. Rose, *Solid State Communications*, 37 (1981) 49-52.
- [47] Principio físico de los dispositivos fotovoltaicos, profesor. Rafael Martín Lamaison 5 de marzo de 2004.
- [48] Solar cell device physics second edition stephen j. fonash academic press is an imprint of Elsevier
- [49] Introduction to Modern Solid State Physics. (2011). Department of Physics.P.O. Box 1048 Blindern, 0316 Oslo.
- [50] Rauschenbach, H. S. (2012). *Solar cell array design handbook: the principles and technology of photovoltaic energy conversion*. Springer Science & Business Media.

- [51] Grätzel, M. (2005). Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic chemistry*, 44(20), 6841-6851.
- [52] Fahrenbruch, A., & Bube, R. (2012). *Fundamentals of solar cells: photovoltaic solar energy conversion*. Elsevier.
- [53] Constant, S. S., & Irradiance, Z. A. M. S. S. (2000). Tables. *ASTM Standard E490-00a*.
- [54] Standard, A. S. T. M. (2006). E490-00, 2006a, “. *Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables,*” *ASTM International, West Conshohocken, PA*.
- [55] Standard, A. S. T. M. (2008). G173-03. *Standard tables for reference solar spectral irradiances: direct normal and hemispherical on*, 37.
- [56] Green, M. A. (2009). The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 17(3), 183-189.
- [57] Wiirfe, P. (2005). *Physics of Solar Cells*.
- [58] Zhou, H., Chen, Q., Li, G., Luo, S., Song, T. B., Duan, H. S., ... & Yang, Y. (2014). Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 345(6196), 542-546.
- [59] García-Carmona, A., & Criado, A. M. (2011). Física de semiconductores en la enseñanza básica de la electrónica: primeros pasos de un proceso de transposición didáctica. *Enseñanza de las ciencias: revista de investigación y experiencias didácticas*, 29(1), 89-100.
- [60] Afzaal, M., & O'Brien, P. (2006). Recent developments in II–VI and III–VI semiconductors and their applications in solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 16(17), 1597-1602.
- [61] Green, M. A. (1982). *Solar cells: operating principles, technology, and system applications*.
- [62] Tiedje, T., & Rose, A. (1981). A physical interpretation of dispersive transport in disordered semiconductors. *Solid State Communications*, 37(1), 49-52.
- [63] J.O. Oelerich, D. Huemmer, S.D. Baranovskii, *Physical Review Letters*, 108 (2012) 226403.
- [64] Cohen, M. H., Fritzsche, H., & Ovshinsky, S. R. (1969). Simple band model for amorphous semiconducting alloys. *Physical Review Letters*, 22(20), 1065.
- [65] Fonash, S. (2012). *Solar cell device physics*. Elsevier.
- [66] Nelson, J. (2003). *The physics of solar cells* (Vol. 1, pp. 1-15). London: Imperial college press.
- [67] Fonash, S., Arch, J., Cuiffi, J., Hou, J., Howland, W., McElheny, P. & Zhu, H. (1997). A manual for AMPS-1D for Windows 95/NT. *The Pennsylvania State University*, 10-31.

- [68] Schropp, R. E., & Zeman, M. (1998). *Amorphous and microcrystalline silicon solar cells: modeling, materials and device technology* (Vol. 5). Springer.
- [69] W.E. Spear, P.G. LeComber, S. Kinmond, M.H. Brodsky, *Applied Phys. Lett.* 28 (1976) 105.
- [70] Gregg, B. A. (2003). Excitonic solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(20), 4688-4698.
- [71] Gregg, B. A., & Cormier, R. A. (2001). Doping molecular semiconductors: n-type doping of a liquid crystal perylene diimide. *Journal of the American Chemical Society*, 123(32), 7959-7960.
- [72] Campbell, I. H., Hagler, T. W., Smith, D. L., & Ferraris, J. P. (1996). Direct measurement of conjugated polymer electronic excitation energies using metal/polymer/metal structures. *Physical review letters*, 76(11), 1900.
- [73] Scharber, M. C., Mühlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A. J., & Brabec, C. J. (2006). Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—Towards 10% energy-conversion efficiency. *Advanced materials*, 18(6), 789-794.
- [74] M. Wolf, Historical development of solar cells, Proc. Power Sources Symp., 25th, May 23–25, 1972, p. 120.
- [75] R.J. Stirn, Y-C.M. Yeh, Proc. 10th IEEE Photovoltaic Spec. Conf. (IEEE, New York, 1974) p. 15; Y-C.M. Yeh, R.J. Stirn, Proc. 11th IEEE Photovoltaic Spec. Conf. (IEEE, New York 1975) p. 391.

Capítulo 2. Celdas solares basadas en CZTS.

Las celdas solares de $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) y las de Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) son muy parecidas debido a que utilizan estructuras de celda solar similares entre ellas, pero la eficiencia de las celdas solares basadas en CZTS sigue siendo significativamente inferior a la de las celdas solares CIGS. Conociendo que la única diferencia entre ambos es el material absorbente, la causa de la menor eficiencia de las celdas solares basadas en CZTS se puede reducir a los problemas asociados con los materiales basados en CZTS y sus interfaces relacionadas con el contacto de molibdeno (Mo) y la capa buffer de CdS [1].

La cantidad de literatura relacionada con materiales a base de CZTS se ha expandido enormemente en los últimos años.

Junto con los avances, numerosos artículos se han publicado para resumir los progresos realizados en la comprensión de los materiales a base de CZTS. Sin embargo, una visión global de los principales problemas como los defectos profundos y de cola asociados con materiales a base de CZTS y sus interfaces relacionadas se ha trabajado muy poco.

2.1. Situación actual de las celdas solares

Los materiales basados en CZTS, que cristaliza en la estructura kesterita, isoestructural, es una alternativa prometedora, debido a que presenta un ancho de banda de 1-1.5 eV y un coeficiente de absorción elevado ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [2,3]. Igualmente, el material se ha hecho objeto de investigación, ya que destaca por la ausencia de elementos tóxicos, lo que le proporciona un gran atractivo medioambiental, conjuntamente con un ahorro económico importante, debido a la incorporación de materias primas de bajo costo y abundantes en la corteza terrestre [4,5]. Además, se ha demostrado que la eficiencia de este tipo de celdas solares aumenta significativamente, sustituyendo parcialmente el azufre (S) por selenio (Se) formando una solución sólida $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) y obteniendo así una eficiencia record de 12.6% [6]. Por todo ello, el sistema CZTSSe presenta un interés significativo para su estudio, desarrollo y aplicación a gran escala en el campo fotovoltaico.

En la literatura se reportan diversas formas para la obtención de películas delgadas basadas en CZTS. Dentro de las diferentes clasificaciones existentes se podrían clasificar en dos grupos: procesos de síntesis en vacío y procesos de no vacío. Dentro de la primera clasificación destacan la co-evaporación [7], sputtering [8,9] y deposición mediante laser [10] entre otras. Estos métodos de síntesis tienen algunas desventajas como es la necesidad de equipamientos específicos con un elevado costo y la formación de fases secundarias durante el proceso de deposición. Los equipos especializados y los costos para estas técnicas no han dado buenos resultados por tal motivo en los últimos años surgen los métodos que no requieren sistemas de vacío. En este grupo podemos recalcar la técnica de electrodeposición [11], spray pirolisis [12] y métodos sol-gel [13]. Sin embargo, estos métodos de igual manera presentan inconvenientes como la formación de impurezas tanto en la electrodeposición como en el caso de la spray pirolisis. En el caso de la metodología sol-gel pese a obtenerse la fase deseada de CZTS, las eficiencias de conversión eléctrica que se obtienen son relativamente bajas [3,14], aunque actualmente esta técnica que no requiere vacío y puede sustituir el *azufre* parcialmente por selenio ha dado como resultado la celda record que está construida bajo técnicas sin vacío [6].

2.2 Propiedades ópticas y electrónicas de las celdas basadas en CZTS

Las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales basados en CZTS y CIGS se resumen en la Tabla I. Los materiales basados en CZTS son muy adecuados como absorbentes. En primer lugar, poseen un límite de Shockley-Queisser (“SQL” En física, el límite Shockley–Queisser o límite de balance detallado designa a la máxima eficiencia teórica de una celda fotovoltaica basada en una unión p-n) de al menos el 30.9% (para una ancho de banda de 1.0 eV) [15,16] esto hace muy prometedoras las celdas de CZTS con una alta eficiencia teórica.

Los materiales basados en CZTS tienen una banda prohibida directa con un alto coeficiente de absorción [16]. Tomando un mínimo de $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ un espesor de 2.5 μm de película de CZTS es capaz de absorber más de 90% de la luz incidente en la ausencia de pérdidas por reflexión [17]. Además de ser idóneas como capas absorbentes, las similitudes en las propiedades ópticas y electrónicas entre los materiales basados en CZTS y CIGS mostrados en la Tabla I son ventajosas.

Tabla I. Comparación de las propiedades ópticas y electrónicas de CZTS y CIGS [18].

Material	E_g [eV]	α [cm^{-1}]	Portadores mayoritarios
$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$	1.0-1.5 para x=1 a 0 [19-16,20]	10^4 - 10^5 [16]	Hueco [21]
$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$	1.0-1.7 para x=0 a 1 [22,19]	10^4 - 10^5 [23]	Hueco [24]

Al igual que CIGS, los materiales basados en CZTS son semiconductores de tipo p con una densidad de huecos alrededor de 10^{16} cm^{-3} que es característico en celdas de CIGS de alta eficiencia [24]. También comparten las posiciones del borde de banda de valencia y del borde de banda de conducción para las dos tecnologías y con bandas prohibidas semejantes [25], estas similitudes permiten que los conocimientos obtenidos de las investigaciones del CIGS sirvan como base para el desarrollo y comprensión de los materiales basados en CZTS. Por lo tanto, una comparación de tecnologías CIGS y los basados en los CZTS es útil.

2.3 Rendimiento de las celdas record basadas en CZTS

La ecuación 1 muestra cómo se calcula la eficiencia de una celda solar en función del voltaje de circuito abierto (V_{oc}), densidad de corriente (J_{cs}), y el factor de llenado (FF) con respecto a la potencia de entrada $P_{entrada}$ [26]:

$$\eta = \frac{V_{oc}J_{sc}FF}{P_{entrada}} \quad (1)$$

Para determinar la causa del rendimiento sub-óptimo de las celdas solares basadas en CZTS se presenta en la Tabla II una comparación de las características de rendimiento de celdas solares basadas en CZTS con su rendimiento teórico $SQL-1$ (se refiere al rendimiento teórico de la celda solar CZTSSe) y con una celda solar record de CIGS. Las celdas solares basadas en CZTS tienen una mayor deficiencia en el V_{oc} , un J_{sc} menor y un FF más pequeño. De manera más significativa, la menor eficiencia de las celdas solares basadas en CZTS se debe a los valores bajos en V_{oc} , FF y J_{sc} .

En la Tabla II podemos observar que la celda solar de CIGS sugiere que los esfuerzos de investigación deben enfocarse hacia el aumento del V_{oc} siendo este uno de los problemas actuales para esta tecnología.

Los parámetros de la celda solar considerados en la Tabla II, incluyen el ancho de banda prohibida (E_g), la eficiencia (η), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corriente (J_{sc}), factor de llenado (FF) y corriente de saturación inversa (j_o). El dispositivo $SQL-1$ se refiere al rendimiento teórico de la celda solar de CZTSSe. Y “ $SQL-1$ c / pérdidas” se refiere a $SQL-1$ después de tener en cuenta las pérdidas ópticas por el contacto frontal, así como las pérdidas de absorción y reflexión de la superficie frontal [27].

Se compararon las celdas solares de CZTS y CIGS. Está claro que la diferencia entre las dos celdas solares radica en la elección del material absorbente.

Tabla II. Comparación de la celda solar CZTS contra el rendimiento teórico y con la celda record de CIGS.

Celda	E_g [eV]	η [%]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA.cm ⁻²]	FF [eV]	J_0 [mA.cm ⁻²]
CZTSSe [6]	1.13	12.6	513.4	35.2	69.8	7×10^{-8}
CZTSSe [28]	1.13	11.1	459.8	34.5	69.8	
CIGS [29]	1.14	20.3	730	35.7	77.7	4.2×10^{-11}
SQL-1 [27]	1.15	32.8	887	42	89	10^{-16}
SQL-1 c/perdida	1.15	28	887	36	89	10^{-16}

Por lo tanto, el desempeño significativamente más pobre de las celdas solares basadas en CZTS incluso cuando se compara con las celdas solares CIGS prácticas sugiere que el material absorbente y sus interfaces relacionadas son las principales causas de la deficiencia grande del V_{oc} , J_{sc} y un FF alrededor del 70.

El uso de un material absorbente diferente (CZTS) introduce cuatro regiones que son únicas en las celdas solares basadas en CZTS. Estos incluyen el volumen del material absorbente, los límites de grano del material absorbente, la interfaz de la capa buffer/material absorbente, la interfaz del material absorbente/contacto trasero, como se muestra en la Figura 2.1.

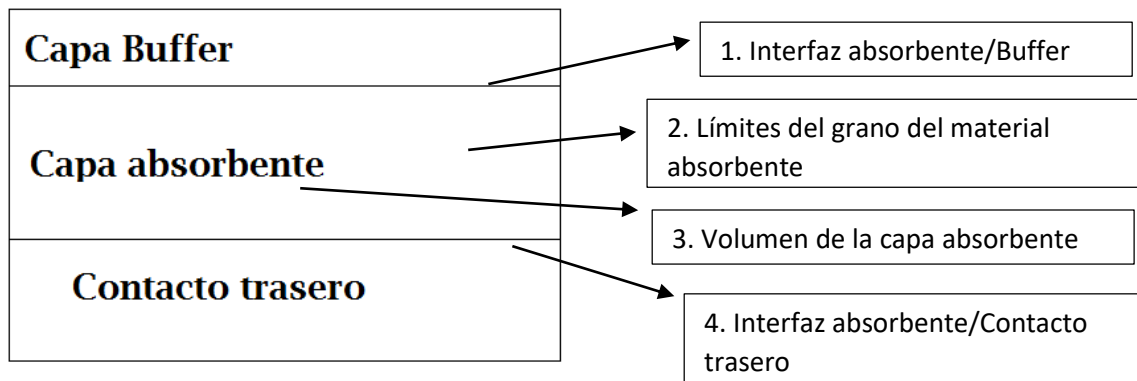


Figura 2.1. Cuatro regiones a estudiar de las celdas solares basadas en CZTS: (1) Interfaz absorbente/Buffer, (2), límites del grano del material absorbente, (3) volumen de la capa absorbente y (4) interfaz absorbente/contacto trasero.

2.4 Materiales basados en CZTS.

2.4.1 La deficiencia en el voltaje de circuito abierto, V_{oc}

Una de las razones para la existencia de una de un bajo V_{oc} en celdas solares experimentales es la recombinación, esto se debe a que los procesos recombinantes proporcionan vías más fáciles para la eliminación de la energía de electrones y huecos. Esto reduce la cantidad de cargas que pueden construirse en los extremos opuestos de una unión $p-n$. La cantidad de recombinación que ocurre en diferentes celdas solares puede compararse usando la corriente de saturación inversa (j_0), que representa la cantidad de corriente que fluye en la celda solar bajo polarización inversa en ausencia de iluminación. Una comparación de la corriente de saturación inversa entre CZTSSe-1, SQL-1 (se refiere al rendimiento teórico de la celda solar CZTSSe) y CIGS como se muestra en la Tabla II donde la j_0 de CZTSSe-1 es mucho más alta que la de un dispositivo ideal y que la celda solar de CIGS. Esto demuestra que la mayor deficiencia V_{oc} en CZTS basado en celdas solares puede ser debido a una mayor tasa de recombinación. El efecto de j_0 sobre el V_{oc} de una celda solar puede verse en la Ecuación (2) [30,26]:

$$V_{oc} = \frac{nK_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{j_0} + 1 \right) \quad (2)$$

Donde n es el factor de idealidad, (el factor de idealidad del diodo es una medida de cómo de cerca el diodo sigue la ecuación del diodo ideal). K_B Es la constante de Boltzmann, T es la temperatura en grados Kelvin y q es la carga del electrón.

Con el fin de determinar la principal vía de recombinación responsable de la mayor tasa de recombinación, usando la espectroscopia de fotoluminiscencia (PL), se encontró que los picos asociados con el material absorbente estaban situados a una energía menor que el ancho de banda del material absorbente de 1.51 eV, como se muestra en la Figura 2.2 [31], lo que indica que la principal vía de recombinación no ocurre por una transición banda a banda como una celda de heterounión, con un ancho de banda directo, los picos cerca de 1.1 eV demuestran los defectos localizados en el ancho de banda indicando que la recombinación es dominada por defectos o estados

localizados, en la Figura 2.2 b comprueba lo antes dicho porque la altura de los picos se satura debido al número finito de estados de defecto disponibles que participan en la recombinación.

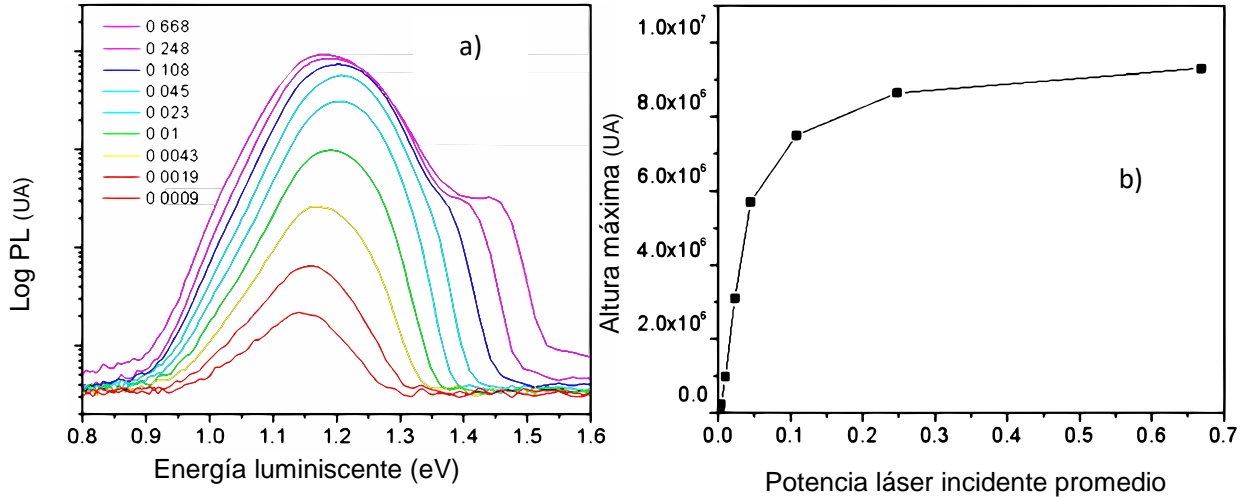


Figura 2.2. a) Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) en función de la potencia del láser de una celda solar CZTS de 8.3% de eficiencia, lo que indica que los picos de PL se localizaban a una energía menor que el ancho de banda del material absorbente (1.51 eV) b) Altura del pico de energía inferior en función de la potencia incidente (W/cm^2) [31].

La causa de esta vía de recombinación que tiene una energía de activación inferior para la recombinación puede atribuirse a las propiedades del volumen de la capa absorbente y la interfaz CZTS/CdS. En primer lugar se puede atribuir a los defectos de las bandas de cola y a la presencia de fases secundarias. Para este último, se puede atribuir a la alineación de banda en la interfaz. También es posible que dos o más de estos factores contribuyan en grados variables a la deficiencia de V_{oc} observada en celdas solares basadas en CZTS.

2.4.1.1 Defectos de cola en el ancho de banda.

Los defectos de cola en el ancho de banda pueden mantenerse a una menor energía de activación para la recombinación debido a que la presencia de una alta densidad de estados de cola reduce el ancho de banda efectivo del semiconductor. En consecuencia, el V_{oc} en celdas solares basadas en CZTS se reduce, lo que conduce a una mayor deficiencia de las celdas solares [32].

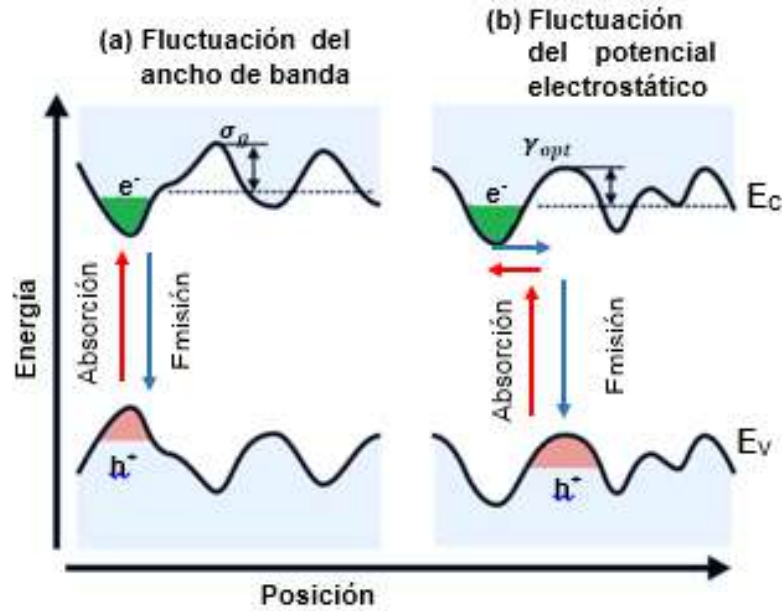


Figura 2.3 Distribución del ancho de banda como resultado de (a) la fluctuación del ancho de banda y (b) la fluctuación del potencial electrostático [33].

La disminución en la eficiencia cuántica interna (*IQE*) por debajo de la ancho de banda, el cambio más grande del pico de PL a una energía más pequeña respecto al ancho de banda, y el pico de PL más amplio de los materiales absorbentes basados en CZTS comparados con CIGS puede ser debido a fluctuaciones de ancho de banda y/o potencial electrostático en la capa absorbente de CZTS. El primero se debe a diferencias de composición dentro del material absorbente y el potencial electrostático se debe a la presencia de defectos cargados representados por σ_g y γ_{opt} , como se muestra en la Figura 2.3

Esto sugiere que las fluctuaciones del potencial electrostático, no las fluctuaciones del ancho de banda, son las responsables de la mayoría de los estados de la cola dentro del ancho de banda [25].

Se sugiere que estas fluctuaciones del potencial electrostático, que tienen una magnitud de alrededor de 55-65 meV, se deben a defectos cargados en el volumen como par donador-aceptor (DAP) $[Cu_{Zn}^- + Zn_{Cu}^+]$.

Además, este efecto perjudicial de las fluctuaciones del potencial electrostático puede ser exacerbado por la menor constante dieléctrica de CZTSSe en comparación con la celda solar de CIGS, lo que explica un bajo V_{oc} observado en CZTSSe [32]. La

existencia de tales DAP en materiales basados en CZTS ha sido apoyada por otros estudios [34].

2.4.1.2 Presencia de fases secundarias

Una mayor deficiencia de V_{OC} también puede deberse a la presencia de fases secundarias con un ancho de banda menor que el ancho de banda del material absorbente. La presencia de tales fases secundarias es indeseable, ya que introduce estados electrónicos dentro del ancho de banda del material absorbente, dando lugar a una reducción de la energía de activación para la recombinación. Esto contribuye a un bajo V_{OC} . De las diversas fases secundarias posibles, se ha identificado Cu_2S , SnS , y Cu_2SnS_3 para CZTS y Cu_2SnSe_3 para CZTSe tienen un ancho de banda menor que el del material absorbente. Para comprender por qué la presencia de fases secundarias es un problema en celdas solares basadas en CZTS y no en celdas solares CIGS, se calculó la estabilidad termodinámica de los materiales absorbentes CZTS y CIGS (CISe) [35].

Se encontró que la región estable en fase para la formación de compuestos cuaternarios CZTS y CZTSe es mucho menor que la de los compuestos CISe ternarios debido a un mayor número de fases secundarias competidoras que se pueden formar en CZTS y CZTSe comparada con los compuestos CISe ternarios. En consecuencia, el rango de potencial químico estable de los componentes de CZTS y CZTSe es menor que los de CISe. Para el Cu, su rango de potencial químico de -0.4 eV a 0 eV en CZTSe es ligeramente menor que en CISe (-0.5 eV a 0 eV), y el rango de potencial químico para Zn (0.2 eV) y Sn (0.6 eV) es mucho menor que In (1.0 eV) en CISe. El rango de potencial químico de Zn hace que el control preciso de la cantidad de Zn presente sea importante. Un déficit de Zn da lugar a la formación de Cu_2SnSe_3 , que tiene un ancho de banda que es menor que la del CZTSe, aumentando la deficiencia del V_{OC} . Por otro lado, un exceso de Zn da como resultado la formación de ZnSe. Conclusiones similares se obtuvieron para CZTS [36]. También se realizaron estudios experimentales sobre la formación de fases de películas basadas en CZTS [37,38]. Se encontró que una pequeña desviación de la relación elemental de su estequiometría causaría la segregación de las fases secundarias, de acuerdo con las predicciones

teóricas. También se encontró que las fases ricas en Cu y Sn tienden a acumularse cerca de la parte superior de la película mientras que las fases ricas en Zn tienden a acumularse cerca del fondo [38,37]. Esto demuestra que la formación de fases secundarias es más difícil de evitar en las celdas basadas en CZTS, la literatura menciona métodos que disminuyen la presencia de fases secundarias mediante la síntesis de sulfuros de cobre, zinc y estaño, mediante un método de solución empleando Na_2S como fuente de azufre. Los sulfuros individuales se sulfuraron en condiciones sin vacío 550° y 650° C para obtener CZTS. El análisis estructural, óptico y morfológico indica que las fases secundarias se desvanecen significativamente a 550° y 650° C en comparación con métodos a temperaturas menores a 500° C [39].

2.4.2 Disminución de la densidad de corriente, J_{sc}

2.4.2.1 EQE muy pequeña

Con el fin de dilucidar los orígenes de la baja corriente de corto circuito (J_{sc}) obtenidos en comparación con los valores teóricos, se puede tomar una muestra de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas solares basadas en CZTS extraída de la literatura.

Para la mayoría de los materiales, el coeficiente de absorción disminuye con un aumento de la longitud de onda hasta un mínimo cerca del ancho de banda del material. En consecuencia, los fotones con una energía cerca de la banda prohibida del material serán absorbidos más lejos de la unión $p-n$. Los fotones con energías no parecidas al ancho de banda se absorben más cerca de la unión $p-n$, si el valor de estas no es cercana el material no lo absorbe, solo las cercanas a la unión $p-n$. Si la región de agotamiento (es una interfaz entre la unión $p-n$ de las celdas fotovoltaicas y se caracteriza por la falta de portadores libres) no se extiende por todo el espesor del material absorbente, los pares electrón- Hueco (EHP) formados por estos fotones de baja energía pueden estar fuera de la región de agotamiento y crear centros de atrapamiento.

Estos pares electrones-huecos tendrán que difundirse sobre una larga distancia antes de que puedan alcanzar la región de agotamiento para la separación de los pares

electrones-huecos y la recolección de la carga, aumentando la probabilidad de la recombinación de los pares electrones-huecos si no alcanzan la región de agotamiento convirtiéndose en centros de recombinación dada a su baja energía. Por tanto, la *EQE* depende de la anchura de agotamiento así como de la longitud de difusión (longitud de difusión es la longitud media de un portador que se mueve entre su generación y su recombinación) de los pares electrones-huecos. Al comparar las celdas solares *CZTSSe* con celdas solares *CIGS* con ancho de banda parecidos, la *EQE* de las celdas solares *CZTSSe* en las longitudes de onda de alrededor de 510 nm a 1050 nm es menor que la *EQE* de *CIGS* como se muestra en la Figura 2.4 lo que demuestra que las celdas solares de *CIGS* son más eficientes que las celdas solares de *CZTS* debido a que unión *p-n* del *CIGS* tiene un mejor contacto óhmico que la unión *p-n* del *CZTSSe* lo que lleva a una mayor probabilidad de recombinación.

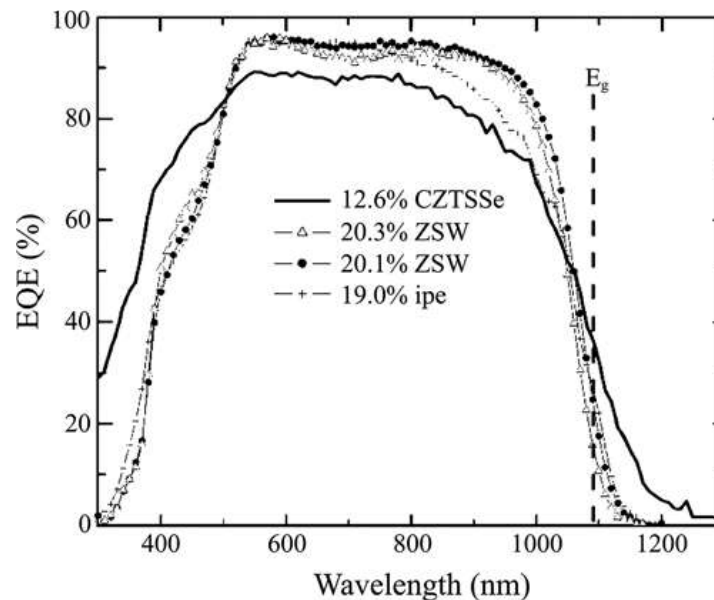


Figura 2.4. Una comparación de la *EQE* de una celda solar *CZTS* con una celda solar de *CIGS* (*ZSW* al 20.3% y 20.1%) con un *gap* similar [6,29].

Cabe destacar la diferencia entre el *EQE* de los dos es más notable a longitudes de onda más largas, concretamente de 800 nm a 1000 nm . Los datos *EQE* observados en la literatura que en celdas solares de *CZTSSe* en las cuales se obtuvo una alta eficiencia del 8.4% (8%-11% en celdas solares de *CZTS*) que a pesar de que la capa

absorbente tuviera un espesor pequeño (alrededor de 600 nm), se alcanzó una alta eficiencia en comparación con los 12.6% de la celda record, es sorprendente ya que el espesor óptimo para una absorción de luz máxima es de aproximadamente $2\ \mu\text{m}$ a $3\ \mu\text{m}$. Esto sugiere que la absorción de luz no es el factor limitante para mejorar la eficiencia de las celdas solares basadas en CZTS de alta eficiencia con un espesor de material absorbente de $2\ \mu\text{m}$ a $3\ \mu\text{m}$. Cuando la EQE se midió con una polarización inversa de -1 V , un ligero aumento en el EQE se obtuvo [40] (la polarización inversa son bias o estándares de voltaje con los que se hacen las mediciones de EQE).

Un aumento similar en EQE en condiciones de polarización inversa también se obtuvo en otros lugares. Se reportó en CZTS que la mayor parte del aumento en EQE se produce para longitudes de onda superiores a 600 nm [41]. Este aumento en EQE en condiciones de polarización inversa muestra que el ancho de la zona de agotamiento de la celda solar en condiciones normales de funcionamiento no se extiende a lo largo del espesor del material absorbente. También muestra que la longitud de difusión de los pares electrón-hueco es menor que el espesor del material absorbente que está fuera de la región de agotamiento.

Las conclusiones del resultado EQE se verificaron experimentalmente. Utilizando TRPL (*Time-resolved photoluminescence*) se obtuvo un tiempo de vida del portador minoritario de 7.8 ns . Tomando la movilidad de electrones a alrededor de $5\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, se estimó una longitud de difusión de portador minoritario (L_d) de 350 nm . La suma del L_d con el ancho de agotamiento estimado de 180 nm es menor que el espesor óptimo (1800 nm - 2000 nm) para un material absorbente basado en CZTS [20]. Los resultados, por lo tanto, demuestran que la EQE decae a mayores longitudes de onda, esto se debe a la menor anchura de agotamiento y L_d . Por consiguiente, los pares electrón-hueco generados más lejos de la unión p - n , principalmente por los fotones de longitud de onda larga debido a su menor coeficiente de absorción, se recombinan antes de que puedan alcanzar la región de agotamiento, resultando en una menor eficiencia cuántica [41].

Esto es apoyado por un estudio de corriente inducida por haz de electrones EBIC (*Electron-beam-induced current es una técnica de análisis de semiconductores realizada en un microscopio electrónico de barrido SEM o microscopio electrónico de*

transmisión de barrido STEM) de CZTSe y CIGS, se encontró que se generó una gran corriente inducida a lo largo del espesor del material absorbente de una celda solar CIGS eficaz al 16%. En cambio, la corriente inducida en una celda solar CZTSe de 4.1% fue localizada cerca de la unión, con una profundidad que oscila entre $0.5 \mu\text{m}$ y menos de $1 \mu\text{m}$. Utilizando la técnica de cátodo-luminiscencia de las mismas celdas solares, se encontró que la profundidad de defectos y la densidad son más profundos y más altos para CZTSe en comparación con CIGS [25]. Esto demuestra que la reducción de J_{sc} de celdas solares basadas en CZTS se puede atribuir a una menor anchura de la zona de agotamiento o L_d y estos a su vez se atribuyen a la mayor magnitud de profundidad y densidad de defectos [18].

Se determinó que la L_d en CZTSSe con intervalos de ancho de banda comprendidos entre 1.07 eV y 1.27 eV oscila entre $0.30 \mu\text{m}$ y $1.20 \mu\text{m}$. Esto es menor que el L_d de $2 \mu\text{m}$ a $3.6 \mu\text{m}$ de celdas solares CIGS con un ancho de banda de 1.19 eV .

Esto se sugirió que se debe a la menor movilidad de electrones de $11 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ a $63 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ para la mayoría de los materiales absorbentes de CZTSSe en comparación con $480 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ a $1600 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ para la celda de CIGS [42].

Una movilidad más baja está típicamente asociada con la presencia de centros de dispersión tales como defectos cargados. La mayor densidad de defectos cargados aumenta la probabilidad de recombinación para los portadores minoritarios generados más lejos de la unión $p-n$ y puede ser responsable de la menor EQE en CZTSSe en la región de longitud de onda larga [42].

Además de la movilidad de los portadores minoritarios y longitud de difusión, también depende del tiempo de vida de los portadores minoritarios. Se observó que la vida útil de los portadores minoritarios en todas las celdas solares basadas en CZTS de alta eficiencia es menor que las celdas solares de CIGS con alta eficiencia, como se muestra en la Tabla III. Una posible razón para el tiempo de vida menor de los portadores minoritarios es la mayor densidad de defectos en los materiales basados en CZTS, lo que aumenta la probabilidad de recombinación [42].

Tabla III. Una comparación de los tiempos de vida de los portadores minoritarios de celdas solares basadas en CZTS de alta eficiencia con celdas solares CIGS de alta eficiencia.

Material	η [%]	Tiempo de vida de los portadores minoritarios [ns].
CZTS [20]	8.4	7.8
CZTS _{0.4} Se _{0.6} [43]	10.1	3.1
CZTS _{0.03} Se _{0.97} [44]	10.1	10
CZTSe [21]	9.15	1.65 -2.5
CIGS [45]	18 -19.4	250

La mayor tasa de recombinación en CZTS se revela mediante la espectroscopia de *Pump-probe* de nano-cristales CZTS. El uso de nanocristales es ventajoso ya que los efectos no estequiométricos se minimizan. Se encontró que el tiempo medio de recombinación para los nanocristales CZTS es más de dos órdenes de magnitud, más corto que el tiempo indicado para los nanocristales de CdTe. Aunque el uso de nanocristales aumenta los efectos superficiales debido a su mayor área superficial a volumen, el tiempo medio de recombinación similar para nanocristales con diferentes proporciones de área superficial a volumen mostraron que la tasa de recombinación medida está en gran medida libre de efectos superficiales [46]. El resultado muestra que las tasas más altas de recombinación pueden deberse a defectos intrínsecos en lugar de defectos inducidos por un procesamiento deficiente. Una posible fuente de estos defectos intrínsecos son los defectos cargados, como se discutió anteriormente. En resumen, el EQE inferior de los dispositivos puede ser debido a la menor anchura de agotamiento de la unión *p-n* o debido al *Ld* más corto de los portadores minoritarios. El *Ld* más corto a su vez, se debe a la menor movilidad de los portadores minoritarios y al corto tiempo de vida de los minoritarios. Éstos son los resultados de una densidad más alta de defectos en las celdas basadas en CZTS.



Figura 2.5. Los cambios en el borde de la banda de conducción y de valencia, como propone Woo et al. [47].

Por otro lado se reporta que la mejora de la eficiencia puede lograrse en CZTSSe por grados de ancho de banda. La literatura reporta que el incremento del ancho de banda gradualmente, reduce las alturas de barreras entre las interfaces de las capas que conforman la celda solar de kesterita, lo que incrementa el V_{oc} y la corriente J_{cs} , ya que la mayor parte de la banda de flexión se produce en la banda de conducción como la relación $[S]/[S+Se]$, como se muestra en la Figura 2.5 [47] sin embargo se han encontrado defectos profundos a un menor ancho de banda.

2.4.3 Sustitución con otros elementos

El uso de otros elementos para cambiar las propiedades de CZTS para lograr mayores eficiencias se ha intentado con diversos éxitos. Estos incluyen selenio, germanio, sodio y antimonio.

2.4.3.1 Selenio

Evidencia empírica sugiere que la sustitución parcial de S con Se en celdas de CZTS mejora el rendimiento de celdas solares. Actualmente, la mayoría de las celdas solares basadas en CZTS de alta eficiencia incorporan un porcentaje significativo de Se como calcogenuro [30] resultando en un menor efecto de atrapamiento de electrones [36]. Por lo tanto, los resultados muestran que la reducción en la densidad de los defectos profundos de nivel donante y la capacidad de los defectos restantes para causar recombinación es la razón por la que la incorporación de Se mejora la eficiencia de la celda solar.

Las razones para las mejoras en la eficiencia de la celda solar cuando S se sustituyen por Se han sido investigados experimentalmente. Cuando se compararon las celdas solares basadas en CZTS con una relación $[S]/[S+Se]$ diferente (0.35, 0.8 y 1), se encontró que las celdas solares con una relación $[S]/[S+Se]$ más baja se logra una mayor eficiencia (7.4%, 5.3% y 3.5%). Esto se debe a que el aumento en el J_{SC} debido a la mayor concentración de portadores a longitudes de onda más largas que compensa la ligera disminución de V_{OC} debido a un ancho de banda más pequeño.

También se encontró que los defectos profundos aumenta con el incremento en la relación $[S]/[S+Se]$. Se propuso que este aumento se debe al desplazamiento de la banda de valencia máxima a energías más bajas, resultando en defectos más profundos. Defectos más profundos son indeseables, ya que son más eficaces como centros de recombinación. Basándose en las mediciones de DLCP (drive level capacitance profiling), se determinó que las celdas solares con una relación mayor $[S]/[S+Se]$ tienen una densidad de portador libre más grande, una mayor densidad de trampa y una concentración de defecto de interfaz moderadamente superior. Los defectos profundos, la mayor densidad de la trampa y la mayor concentración de defectos en la interfaz aumentan la velocidad de recombinación en el material absorbente. Estos representan la mayor deficiencia en V_{OC} en celdas solares de CZTS en comparación con las celdas solares de CZTSe [48]. La mayor densidad de portador libre disminuye la anchura de la zona de agotamiento que se puede generar en el material absorbente y esto reduce la eficiencia de recolección de carga, disminuyendo J_{SC} aún más.

Otras propuestas para mejorar la eficiencia han sido sugeridas. Se reporta que para mejorar la energía de activación para la recombinación de las celdas solares de CZTSe, debe ser igual al ancho de banda [49,50].

Aunque las celdas solares basadas en CZTS con las mayores eficiencias usan Se, desde una perspectiva de abundancia de materiales, el uso de Se puede no ser favorable debido a la falta elemental similar de Se comparado con In [51,52]. Sin embargo, el uso de Se en CZTS es de interés de investigación.

2.4.3.2 Germanio

El uso de Ge en materiales basados en CZTS para aplicaciones de celdas solares se informó por primera vez utilizando un enfoque de nano partículas sintetizado por inyección en caliente [53].

La abundancia elemental similar de Ge comparada con Sn hace que Ge sea una alternativa viable a Sn desde una perspectiva de abundancia de materiales. La sustitución de Sn por Ge aumenta la brecha de banda de 1.5 eV para CZTS a 1.94 eV para CZGS.

Por lo tanto, esta sustitución es un medio para aumentar el ancho de banda del material. Se informó que una celda solar CZTGSSe con una relación $[Ge]/[Sn+Ge]$ de 0.7 y una relación $[S]/[S+Se]$ de 0.54 alcanzaba un alto rendimiento del 6.8%. En comparación con una celda solar CZTSSe con un ancho de banda de 1.11 eV, se informó una menor J_{SC} de 21.5 mA/cm^2 , pero un V_{OC} 640 mV para la celda solar, Sin embargo, una deficiencia del V_{OC} de 0.76 mV todavía estaba presente [53]. Esto sugiere que la incorporación de Ge no resuelve los problemas asociados con la deficiencia de V_{OC} y la descomposición de la capa absorbente durante el recocido a alta temperatura. Otra optimización resultó en una celda solar con una eficiencia del 8.4% [54]. Curiosamente, el dispositivo tenía una relación $[Ge]/[Sn+Ge]$ más baja de 0.17 y un ancho de banda menor de 1.09 eV. La mejora en la eficiencia se debió a un aumento en el J_{SC} de 29.2 mA/cm^2 y una menor deficiencia V_{OC} de 0.626 V. Sin embargo, esta mejora en la eficiencia puede deberse a los beneficios asociados con un menor ancho de banda, como lo demuestra los materiales absorbentes CZTS incorporados con Se.

2.4.3.3 Sodio

Se han reportado los efectos del dopaje con Na^+ en CZTS, que incluyen un aumento de la eficiencia V_{OC} [55,56], FF , tamaño de grano [55], conductividad [95] Concentración [93, 95], y una disminución de J_{SC} [55].

En CZTSe co-evaporado, se encontró que a medida que aumenta la concentración de dopado Na^+ , el V_{OC} y FF aumentaron y la J_{SC} disminuyó, y la eficiencia resultante aumentó de 5.57% a 7.06%.

El aumento de V_{OC} puede atribuirse a una mayor densidad de huecos y una disminución en la concentración de centros de recombinación profunda. El aumento en FF se puede atribuir a una menor resistencia en serie R_s resultante de la mayor densidad de huecos y la movilidad de los huecos. La disminución en J_{SC} puede atribuirse a disminución de la zona de carga espacial debido a la mayor densidad de huecos. El dopaje de Na^+ introduce estos efectos reduciendo las energías de activación de los niveles aceptores para aumentar la concentración de huecos, reducir la cantidad de niveles de defectos profundos e introducir un nuevo nivel de defecto menos profundo [50].

2.5 Tamaño del grano del material absorbente

La presencia de los granos en los materiales absorbentes basados en $CZTS$ es perjudicial para la eficiencia de la celda solar debido a los defectos estructurales asociados con los límites del grano, lo que provoca la recombinación.

Los primeros cálculos revelaron que la concentración de defectos en los límites de grano de $CZTSe$ es significativamente mayor que la de C/Se y esto puede explicar la menor eficiencia asociada con $CZTSe$ en comparación con $CIGS$.

Esto se debe a que a diferencia de C/Se , los átomos en los límites de grano de $CZTSe$ son incapaces de someterse a la relajación, lo que resulta en la formación de los defectos profundos en los límite de grano [56]. Por lo tanto, es ventajoso minimizar los límites de grano o pasivar los defectos de los límites de grano [56].

2.5.1 Inestabilidad del material absorbente bajo recocido a alta temperatura

Los límites del grano pueden ser reducidos creciendo granos cristalinos más grandes. Aunque el tamaño de grano de $CZTS$ se puede aumentar con la temperatura de recocido [25], existe un límite superior debido a la inestabilidad de los materiales basados en $CZTS$ a altas temperaturas.

2.6 La interfaz entre la capa absorbente y compensadora

2.6.1 Altura de barrera entre las uniones de las capas.

Una posible causa de la gran deficiencia V_{OC} para las celdas solares basadas en CZTS es la alineación de la banda en la interfaz entre las capas absorbente/buffer.

Cuando la banda de conducción mínima de la capa buffer es menor en potencial que la capa absorbente, la diferencia de potencial que puede generarse entre los *cuasi niveles de Fermi* de la capa basada en CZTS de tipo p y la capa buffer de tipo n bajo iluminación es muy reducido. Esto reduce el V_{OC} que se puede generar. Dicha alineación de bandas también da como resultado la formación de una barrera de energía al flujo de electrones bajo un sesgo directo, aumentando la velocidad de recombinación en la interfaz capa buffer / capa absorbente, esto reduce la Rsh , reduciendo FF . Dicha alineación de banda en la unión $p-n$ también se conoce como conformación Cliff [34].

La alineación de la banda en la interfaz *absorbente/CdS* se ha investigado experimentalmente para determinar si la alineación de banda es la causa de la mayor deficiencia V_{OC} encontrado en celdas solares CZTS. Se obtuvo la estructura de banda para la interfaz CZTSSe / CdS para CZTSSe con una relación $[S]/[S+Se]$ de 0, 0.45 y 1. Se encontró que las tres proporciones tenían una conformación de punta con una CBO (por sus siglas en inglés de Conduction Band Offset) de 0.41 eV, 0.48 eV y 0.48 eV respectivamente [40]. Sin embargo, se han reportado resultados contradictorios. Utilizando espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), UPS y espectroscopía de fotoelectrones inversos (IPES), se dedujo que la alineación de banda en la interfaz CZTS / CdS es una conformación cliff con una CBO de alrededor de 0.3 eV [57].

La diferencia en estos resultados puede deberse a la dificultad de obtener valores precisos de curvatura de banda cerca de la superficie del material absorbente. La obtención de valores precisos de curvatura de banda es importante porque cuanto mayor es la curvatura de banda, menor es la energía potencial del borde de banda de conducción para el material absorbente en la interfaz. Por lo tanto, es necesario realizar trabajos adicionales para medir el grado de curvatura de la banda en la interfaz absorbente/buffer. También es posible que la diferencia se deba a los diferentes

métodos de procesamiento del material absorbente y de la capa buffer. Esto puede afectar la composición de los materiales en la interfaz. Por lo tanto, los resultados no son concluyentes y se requiere más trabajo para determinar si una alineación de banda sub-óptima es la causa de la mayor deficiencia de V_{OC} encontrado en celdas solares basadas en CZTS.

2.7 La interfaz de la capa absorbente/contacto trasero

Como hemos mencionado anteriormente el molibdeno se utiliza como el contacto posterior para CZTS basado en celdas solares porque la mayoría de las ventajas del uso de Mo en CIGS son aplicables a las celdas solares basadas en CZTS. Estos incluyen la formación de un contacto óhmico, la formación de una buena adhesión con el material absorbente, la difusión limitada de Mo en el material absorbente a altas temperaturas de recocido y su capacidad para actuar como una barrera de difusión a los constituyentes para asegurar que el material absorbente no experimenta cambios químicos significativos [20]. En CIGS, se creía que la formación de una capa de calcogenuro Mo en la interface entre CIGS y Mo era beneficiosa, ya que sirve como un contacto óhmico entre Mo y CIGS. Sin embargo, las ventajas de la formación de la capa de calcogénuro Mo en celdas solares basadas en CZTS aún no se han demostrado claramente. De hecho, los resultados han demostrado que esto es perjudicial para el rendimiento de las celdas solares basadas en CZTS [20].

2.8 Conclusiones

Los materiales basados en CZTS son una alternativa prometedora a otros materiales absorbentes probados tales como $GaAs$, $CdTe$ y CIGS, debido a la no toxicidad, la abundancia elemental y la capacidad de producción de sus componentes, así como el alto rendimiento demostrado por el laboratorio de 12.6%. Sin embargo, las eficiencias logradas hasta ahora aún no alcanzan la eficiencia requerida cercana a los 19%, para la viabilidad comercial de manera bastante significativa. Dado que la arquitectura del dispositivo de las celdas solares basadas en CZTS y CIGS son similares, el peor desempeño de las celdas solares basadas en CZTS debe ser debido a las regiones que son exclusivas de las celdas solares basadas en CZTS, los límites de grano del

material absorbente, la interfaz de la capa buffer / absorbente y la interfaz del material absorbente-contacto trasero.

En este capítulo se mencionan, las regiones donde la literatura reporta una presencia de una mayor densidad de defectos cargados, lo que conduce a la reducción de la ancho de banda y tiempo de vida en los portadores mayoritarios. El primero contribuye a una mayor deficiencia de V_{OC} mientras que el segundo contribuye a una densidad de corriente más baja. Se encontró que la mayor densidad de defectos cargados se debía a la gran concentración de los defectos. Para reducir la concentración de tales defectos cargados, se puede usar un tratamiento de post-recocido a baja temperatura. Otro problema que se encuentra en la mayor parte de los materiales absorbentes basados en CZTS es la presencia de fases secundarias formadas debido a la pequeña región de estabilidad química de los materiales basados en CZTS, lo que requiere un control preciso de la relación estequiometría de la capa absorbente en una nanoescala. El problema se agrava de tal manera de que por la necesidad de formar capas absorbentes no estequiométricos pobres en Cu y pobres en Zn que se requieren típicamente para conseguir mayores eficiencias.

Esto hace difícil evitar la formación de fases secundarias. La formación de fases secundarias con un espacio de banda menor que el espacio de banda del material absorbente conduce a una deficiencia de V_{OC} más grande a medida que introducen estados electrónicos dentro del ancho de banda del material absorbente que pueden actuar como trampas y centros de recombinación. Esto aumenta la tasa de recombinación, bajando el V_{OC} , otros problema es el baja densidad de corriente, el bajo factor de llenado FF , los pocos estudios en las regiones del material absorbente donde se concentran los defectos, y los estudios de las densidades de defectos en los materiales basados en CZTS.

Referencias

- [1] Panthani, M. G., Akhavan, V., Goodfellow, B., Schmidtke, J. P., Dunn, L., Dodabalapur, A. ... & Korgel, B. A. (2008). Synthesis of CuInS_2 , CuInSe_2 , and $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ (CIGS) nanocrystal “inks” for printable photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 130(49), 16770-16777.
- [2] Guo, Qijie, Grayson M. Ford, Wei-Chang Yang, et al. 2010 Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* 132(49): 17384–17386.
- [3] Mitzi, David B., Oki Gunawan, Teodor K. Todorov, Kejia Wang, and Supratik Guha 2011 The Path towards a High-Performance Solution-Processed Kesterite Solar Cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95(6): 1421–1436.
- [4] Siebentritt, Susanne, and Susan Schorr 2012 Kesterites-a Challenging Material for Solar Cells: Kesterites-a Challenging Material for Solar Cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 20(5): 512–519.
- [5] Steinhagen, Chet, Matthew G. Panthani, Vahid Akhavan, et al. 2009 Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals for Use in Low-Cost Photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society* 131(35): 12554–12555.
- [6] Wang, Wei, Mark T. Winkler, Oki Gunawan, et al. 2014 Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials* 4(7): n/a-n/a.
- [7] Tampo, Hitoshi, Kikuo Makita, Hironori Komaki, et al. 2014 Composition Control of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Based Solar Cells Grown by Coevaporation. *Thin Solid Films* 551: 27–31.
- [8] Seol, J, S Lee, J Lee, H Nam, and K Kim 2003 Electrical and Optical Properties of CuZnSnS Thin Films Prepared by Rf Magnetron Sputtering Process. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 75(1–2): 155–162.
- [9] Katagiri, Hironori, Nobuyuki Sasaguchi, Shim a Hando, et al. 1997 Preparation and Evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films by Sulfurization of E-B Evaporated Precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 49(1–4): 407–414.
- [10] Moholkar, A.V., S.S. Shinde, G.L. Agawane, et al. 2012 Studies of Compositional Dependent CZTS Thin Film Solar Cells by Pulsed Laser Deposition Technique: An Attempt to Improve the Efficiency. *Journal of Alloys and Compounds* 544: 145–151.

- [11] Kurihara, Masato, Dominik Berg, Johannes Fischer, Susanne Siebentritt, and Phillip J. Dale 2009 Kesterite Absorber Layer Uniformity from Electrodeposited Precursors. *Physica Status Solidi (c)* 6(5): 1241–1244.
- [12] Kamoun, N., H. Bouzouita, and B. Rezig 2007 Fabrication and Characterization of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique. *Thin Solid Films* 515(15): 5949–5952.
- [13] Tanaka, Kunihiro, Noriko Moritake, and Hisao Uchiki 2007 Preparation of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films by Sulfurizing Sol-gel Deposited Precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91(13): 1199–1201.
- [14] Kumar, Y.B. Kishore, P. Uday Bhaskar, G. Suresh Babu, and V. Sundara Raja 2010 Effect of Copper Salt and Thiourea Concentrations on the Formation of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films by Spray Pyrolysis. *Physica Status Solidi (a)* 207(1): 149–156.
- [15] Shockley, William, and Hans J. Queisser 1961 Detailed Balance Limit of Efficiency of P-N Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics* 32(3): 510.
- [16] Xie, Min, Daming Zhuang, Ming Zhao, et al. 2013 Preparation and Characterization of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films and Solar Cells Fabricated from Quaternary Cu-Zn-Sn-S Target. *International Journal of Photoenergy* 2013: 1–9.
- [17] Aberle, Armin G. 2009 Thin-Film Solar Cells. *Thin Solid Films* 517(17): 4706–4710.
- [18] Huang, Tang Jiao, Xuesong Yin, Guojun Qi, and Hao Gong 2014 CZTS-Based Materials and Interfaces and Their Effects on the Performance of Thin Film Solar Cells: CZTS-Based Materials and Interfaces and Their Effects on the Performance of Thin Film Solar Cells. *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 8(9): 735–762.
- [19] Katagiri, H., Ishigaki, N., Ishida, T., & Saito, K. (2001). Characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by vapor phase sulfurization. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(2R), 500.
- [20] Shin, Byungha, Yu Zhu, Nestor A. Bojarczuk, S. Jay Chey, and Supratik Guha 2012 Control of an Interfacial MoSe₂ Layer in Cu₂ZnSnSe₄ Thin Film Solar Cells: 8.9% Power Conversion Efficiency with a TiN Diffusion Barrier. *Applied Physics Letters* 101(5): 53903.
- [21] I. L. Repins, M. J. Romero, J. V. Li, S.-H. Wei, D. Kuciauskas, C.-S. Jiang, C. Beall, C. DeHart, J. Mann, W.-C. Hsu, G. Teeter, A. Goodrich, and R. Noufi, *IEEE J. Photovolt.* **3**, 439 (2013).
- [22] J. A. M. AbuShama, S. Johnston, T. Moriarty, G. Teeter, K. Ramanathan, and R. Noufi, *Prog. Photovolt.* **12**, 39(2004).

- [23] Wadia, Cyrus, A. Paul Alivisatos, and Daniel M. Kammen 2009 Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment. *Environmental Science & Technology* 43(6): 2072–2077.
- [24] Liu, Ying, Deyi Kong, Jiawei Li, et al. 2012 Preparation of Cu (In,Ga)Se₂ Thin Film by Solvothermal and Spin-Coating Process. *Energy Procedia* 16: 217–222.
- [25] Repins, Ingrid, Nirav Vora, Carolyn Beall, et al. 2011 Kesterites and Chalcopyrites: A Comparison of Close Cousins. *MRS Proceedings* 1324. http://journals.cambridge.org/abstract_S194642741100844X, accessed November 8, 2016.
- [26] Nelson, Jenny 2004 *the Physics of Solar Cells*. London : River Edge, NJ: Imperial College Press ; Distributed by World Scientific Pub. Co.
- [27] S. Siebentritt, *Thin Solid Films* 535, 1 (2013).
- [28] Todorov, Teodor K., Jiang Tang, Santanu Bag, et al. 2013 Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Solar Cells. *Advanced Energy Materials* 3(1): 34–38.
- [29] P. Jackson , D. Hariskos , E. Lotter , S. Paetel , R. Wuerz , R. Menner, W. Wischmann , M. Powalla , *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2011**, 19, 894.
- [30] Nelson, Jenny 2003 *The Physics of Solar Cells*. London : River Edge, NJ: Imperial College Press ; Distributed by World Scientific Pub. Co.
- [31] Gershon, T., Shin, B., Bojarczuk, N., Gokmen, T., Lu, S., & Guha, S. (2013). Photoluminescence characterization of a high-efficiency Cu₂ZnSnS₄ device. *Journal of Applied Physics*, 114(15), 154905.
- [32] Gokmen, T., Gunawan, O., Todorov, T. K., & Mitzi, D. B. (2013). Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells. *Applied Physics Letters*, 103(10), 103506.
- [33] T. Gokmen, O. Gunawan, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, *Appl. Phys. Lett.* 103, 103506 (2013).
- [34] Schorr, S. (2011). The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6), 1482-1488.
- [35] A. Kanevce, I. Repins, y S.-H. Wei, “Impact of bulk properties and local secondary phases on the Cu₂(Zn,Sn)Se₄ solar cells open-circuit voltage”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 133, pp. 119–125, feb. 2015.
- [36] Chen, Shiyong, Aron Walsh, Xin-Gao Gong, and Su-Huai Wei 2013 Classification of Lattice Defects in the Kesterite Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ Earth-Abundant Solar Cell Absorbers. *Advanced Materials* 25(11): 1522–1539.



[37] Han, Junhee, Seung Wook Shin, Myeong Gil Gang, Jin Hyeok Kim, and Jeong Yong Lee 2013 Crystallization Behaviour of Co-Sputtered $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Precursor Prepared by Sequential Sulfurization Processes. *Nanotechnology* 24(9): 95706.

[38] Yin, Xuesong, Chunhua Tang, Linfeng Sun, Zexiang Shen, and Hao Gong 2014 Study on Phase Formation Mechanism of Non- and Near-Stoichiometric $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Film Prepared by Selenization of Cu-Sn-Zn-S Precursors. *Chemistry of Materials* 26(6): 2005–2014.

[39] E. Indubalaa,c , S. Sarveshvaranb , V. Sudhac , Aamir Y. Mamajiwala b , S. Harinipriya a,2018 Secondary phases and temperature effect on the synthesis and sulfurization of CZTS

[40] Shin, Byungha, Oki Gunawan, Yu Zhu, et al. 2013, Thin Film Solar Cell with 8.4% Power Conversion Efficiency Using an Earth-Abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Absorber: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cell with 8.4% Efficiency. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 21(1): 72–76.

[41] Tao, Jiahua, Leilei Chen, Huiyi Cao, et al. 2016 Co-Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Thin-Film Solar Cells with over 7% Efficiency Fabricated via Fine-Tuning of the Zn Content in Absorber Layers. *J. Mater. Chem. A* 4(10): 3798–3805.

[42] Gokmen, Tayfun, Oki Gunawan, and David B. Mitzi 2013 Minority Carrier Diffusion Length Extraction in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ Solar Cells. *Journal of Applied Physics* 114(11): 114511.

[43] Barkhouse, D. Aaron R., Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, Teodor K. Todorov, and David B. Mitzi 2012 Device Characteristics of a 10.1% Hydrazine-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ Solar Cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 20(1): 6–11.

[44] Bag, Santanu, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, et al. 2012 Low Band Gap Liquid-Processed CZTSe Solar Cell with 10.1% Efficiency 5(5): 7060–7065.

[45] Metzger, Wyatt K., Ingrid L. Repins, and Miguel A. Contreras 2008 Long Lifetimes in High-Efficiency $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_{2.5}$ Solar Cells. *Applied Physics Letters* 93(2): 22110.

[46] Pundsack, Tom J., Boris D. Chernomordik, Amélie E. Béland, Eray S. Aydil, and David A. Blank 2013 Excited-State Dynamics in CZTS Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4(16): 2711–2714.

[47] Hages, Charles J., Sergej Levchenko, Caleb K. Miskin, et al. 2015 Improved Performance of Ge-Alloyed CZTGeSSe Thin-Film Solar Cells through Control of Elemental Losses: Improved Performance of CZTGeSSe Solar Cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 23(3): 376–384.

- [48] Duan, Hsin-Sheng, Wenbing Yang, Brion Bob, et al. 2013 The Role of Sulfur in Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ and Its Effect on Defect Properties. *Advanced Functional Materials* 23(11): 1466–1471.
- [49] Mousel, Marina, Torsten Schwarz, Rabie Djemour, et al. 2014 Cu-Rich Precursors Improve Kesterite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* 4(2): 1300543.
- [50] A. Redinger, M. Mousel, R. Djemour, L. Gütay, N. Valle, and S. Siebentritt, *Prog. Photovolt.* 22, 51 (2014).
- [51] Zhang, Kaihua, Yufeng Wu, Wei Wang, et al. 2015 Recycling Indium from Waste LCDs: A Review. *Resources, Conservation and Recycling* 104: 276–290.
- [52] J. R. Herring, in: *Proc. of the 1990 Billings Land Reclamation Symposium on Selenium in Arid and Semiarid Environments*, Billings, USA, 1990 (U.S. Geological Survey), pp. 5–24.
- [53] G. M. Ford, Q. Guo, R. Agrawal, and H. W. Hillhouse, *Chem. Mater.* **23**, 2626 (2011).
- [54] Mokurala, K., Mallick, S., & Bhargava, P. (2014). Low Temperature Synthesis and Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) Nanoparticle by Solution Based Solid State Reaction Method. *Energy Procedia*, 57, 73-78.
- [55] T. Prabhakar and N. Jampana, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 1001 (2011).
- [56] Li, Junwen, David B. Mitzi, and Vivek B. Shenoy 2011 Structure and Electronic Properties of Grain Boundaries in Earth-Abundant Photovoltaic Absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *ACS Nano* 5(11): 8613–8619.
- [57] Bär, M., B.-A. Schubert, B. Marsen, et al. 2011 Cliff-like Conduction Band Offset and KCN-Induced Recombination Barrier Enhancement at the $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin-Film Solar Cell Heterojunction. *Applied Physics Letters* 99(22): 222105.

Capítulo 3. Metodología.

La simulación de los semiconductores, es una técnica numérica para conducir experimentos en una computadora digital. Estos experimentos comprenden ciertos tipos de relaciones matemáticas y lógicas en estos dispositivos, cabe mencionar que la física de los semiconductores es una parte importante en la simulación, las cuales son necesarias para describir el comportamiento y la estructura de sistemas complejos en trabajos experimentales, a través de largos periodos de tiempo [1].

La simulación de la celdas solares son muy importantes porque a través de un estudio de simulación se puede estudiar el efecto de cambios internos y externos de la celda, al hacer alteraciones en el modelo del sistema y observando los efectos de esas alteraciones en el comportamiento de las celdas. Una observación detallada de la celda solar que se está simulando puede conducir a un mejor entendimiento de la celda solar y por consiguiente a sugerir mejores técnicas de síntesis y caracterización de estas [2].

La simulación de celdas solares complejas puede ayudar a entender mejor la operación del sistema, a detectar las variables más importantes que interactúan en el funcionamiento de la celda y a entender mejor las interrelaciones entre estas variables, la técnica de simulación puede ser utilizada para experimentar con nuevas celdas solares y a combinar tecnologías en la celdas solares, sobre las cuales se tiene poca o ninguna información. A través de esta experimentación se puede anticipar mejor a

posibles resultados no previstos, cuando nuevos elementos son introducidos en un sistema, la simulación puede ser usada para anticipar cualquier problema que puede surgir en el comportamiento del sistema [3].

El trabajo de simulación de la celda solar de Kesterita, pretende estudiar la densidad de estados de cola y la densidad de estados profundos, por medio de la simulación en los programas de AMPS-1D [4].

3.1 ¿Qué es el AMPS-1D?

Es un programa para la simulación de dispositivos de una dimensión (1D) para el análisis de estructuras Microelectrónicas y Fotónicas [5]. Es un programa de acceso libre que tiene la capacidad para manejar cualquier defecto en la banda prohibida, la distribución especial, en especial la incorporación del modelo Shockley-Read-Hall (S-R-H) para la generación-recombinación de pares de electrones-agujeros en semiconductores, basado en una aproximación cuasiestacionaria para electrones en un estado atrapado, el programa también incorpora la recombinación de banda a banda, su incorporación de la estadística de *Boltzmann* y *Fermi-Dirac* [6].

El objetivo de AMPS es enseñar cómo las propiedades del material (por ejemplo, banda prohibida, la afinidad, el dopaje, movilidad, las distribuciones de defectos de estado en las interfaces, etc.) y diseño-estructura de dispositivos, juntos con el control físico de dispositivos y de tal modo la respuesta del dispositivo a la luz, alterando voltaje y la temperatura. AMPS permite a los usuarios a aprender los "porqués" de respuesta del dispositivo a una situación dada a través de la exploración y la comparación de diagrama de banda, componentes corriente, de recombinación, generación, y gráficas de campo eléctrico disponible de AMPS como una función de la intensidad de la luz, voltaje, temperatura y de la posición [7].

3.1.1. Modelos y métodos numéricos

En una breve visión sobre los métodos de modelización microelectrónica y dispositivos optoelectrónicos, observamos en primer lugar que la física de transporte del dispositivo puede ser capturado en tres ecuaciones: la ecuación de Poisson, la ecuación de continuidad para los huecos libres y la ecuación de continuidad para los electrones

libres [8]. En AMPS-1D, estas tres ecuaciones acopladas, junto con las condiciones de contorno adecuadas, se resuelven simultáneamente para obtener un conjunto de tres variables de estado desconocidos en cada punto en el dispositivo: el potencial electrostático, el cuasi nivel de Fermi de huecos, y el cuasi nivel de Fermi de electrones. A partir de estas tres variables de estado, las concentraciones de portadores, campos eléctricos, corrientes, etc, pueden ser calculados. Para determinar estas variables de estado, el método de las diferencias finitas y la técnica de Newton-Raphson se incorporan. El método de Newton-Raphson encuentra de forma iterativa la raíz de una función o raíces de un conjunto de funciones si se les da una estimación inicial adecuada para estas raíces [9]. En AMPS-1D, el dispositivo de una sola dimensión que se está analizando se divide en segmentos por una malla de puntos formando una cuadrícula, el número que el usuario decide y limitada según la versión del programa. Los tres conjuntos de incógnitas se resuelven entonces para cada punto de la rejilla en particular. Observamos que AMPS-1D permite que la malla tiene un espaciado de malla variable a discreción del usuario. Como se ha indicado, una vez que estas tres variables de estado se obtienen como una función de x , los bordes de la banda, campo eléctrico, carga atrapada, la concentración de portadores, densidades de corriente, perfiles de recombinación, y cualquier otra información de transporte se pueden obtener [5].

3.1.2. Entradas y salidas

Primero AMPS calcula el diagrama de banda básico, el potencial incorporado, el campo eléctrico, la concentración de portadores libres, y la concentración de portadores atrapados presentes en el dispositivo cuando no hay desviación de cualquier tipo (de tensión o de la luz). Estas soluciones de equilibrio termodinámico permiten al diseñador del dispositivo "ver como el dispositivo se verá."

A continuación, se llevará a AMPS-1D estas soluciones de equilibrio termodinámico y los utilizara como punto de partida para el esquema iterativo que conducirá a la caracterización completa de un dispositivo a diferentes niveles de voltaje, iluminación, o tensión [10]. AMPS-1D generará salida como el diagrama de bandas (incluyendo cuasi-niveles de Fermi), las concentraciones de portadores, corrientes, los perfiles de

recombinación, curva característica corriente-voltaje ($I-V$), etc., como se muestra en la Figura 3.1 [5].

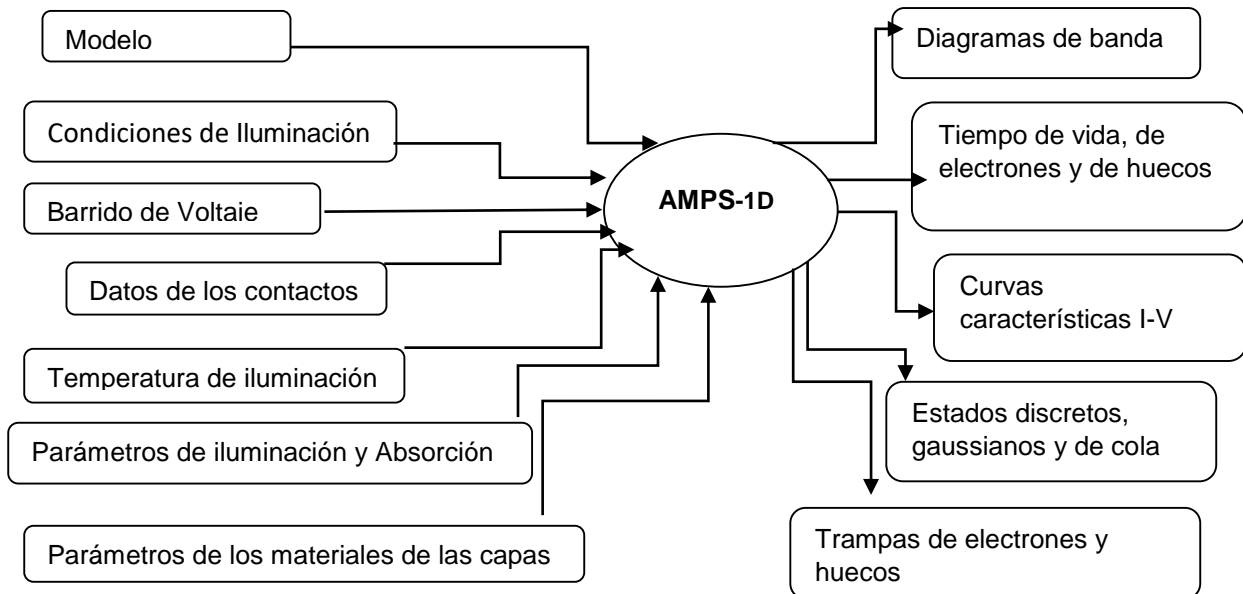


Figura 3.1. Diagrama de entradas y salidas de AMPS-1D.

3.1.3. Enfoques de simulación, en tiempo de vida y densidad de estados (DOS)

En AMPS-1D se puede modelar una capa semiconductor de cierto grosor especificada por el usuario. Puede haber sólo una de tales capas en un dispositivo o una serie de dichas capas. Las propiedades de los semiconductores varían continuamente dependiendo del tipo de material. El simulador es capaz de simular tres clases diferentes de materiales semiconductores que se modelan dentro de AMPS; los cuales son material cristalino, material policristalino y material amorfo, dependiendo del tipo de material podremos escoger el tipo de simulación a utilizar [5-11].

En esta versión de AMPS-1D, el usuario tiene la opción de dos enfoques diferentes de simulación. Uno es lo que denominamos densidad de estados (DOS) y el otro es lo que denominamos tiempo de vida de los portadores [6].

En la forma de DOS se explican detalladamente los tráficos de recombinación, el atrapamiento y el estado de carga de los defectos (y los efectos de esta carga sobre la variación del campo eléctrico a través de una estructura). Debido a que todos los

tráficos de recombinación, captura, readmisión, etc, los efectos en el campo eléctrico están presentes en el modo DOS. Este enfoque requiere que el usuario ingrese la distribución del ancho de banda energético de los defectos así como su variación espacial. Este enfoque también requiere capturar información de sección transversal para cuantificar el atractivo de los diversos defectos a electrones y huecos. El modelo *Shockly-Read-Hall (S-R-H)* se utiliza para el proceso de captura y emisión en este enfoque DOS como se mencionó anteriormente. AMPS también utiliza la carga resultante en el estado de defecto en su cálculo con la ecuación de Possion [12].

Esta imagen de DOS es necesaria cuando se trata de material que tiene densidades de defecto significativas tales como materiales de silicio amorfo y región de frontera de grano de materiales policristalinos. Si no se utiliza esta imagen de DOS, no se tienen en cuenta los cambios en la distribución del campo eléctrico que se producen debido a la acumulación de carga en los estados de defecto [13].

En la simulación en modo tiempo de vida, se supone que la recombinación neta de *S-R-H* o de banda a banda (BTB) puede ser modelada con modelos lineales que parecen en seguida

$$\text{tipo - p } R_n = \Delta n / \tau_n \tag{3.1}$$

$$\text{tipo - n } R_p = \Delta p / \tau_p \tag{3.2}$$

donde Δn es el cambio en la concentración de electrones en de la banda de conducción n desde su valor de equilibrio termodinámico n_0 . Correspondiente Δp es el cambio en la concentración de huecos en la banda de valencia p de su valor de equilibrio termodinámico p_0 . La cantidad τ_n se conoce como tiempo de vida de los electrones y τ_p se conoce como tiempo de vida de los huecos. En estado estacionario $R = R_n = R_p$ siempre es cierto [5]. En el modo tiempo de vida se utiliza la ecuación 3.1 y 3.2, en consecuencia, no tiene en cuenta los detalles de la recombinación *S-R-H*; Este modo de simulación no abarca, por lo tanto, ningún efecto de redistribución de campo que pueda ocurrir durante el funcionamiento del dispositivo debido a la acumulación de carga en los estados del dispositivo [5]. Ni la recombinación S-H-R ni la recombinación B-T-B / generación térmica son realmente los procesos lineales simples descritos en

la Ecuación 3.1 y 3.2 Es por eso que la última simulación importante es la que se realizara en modo DOS [4,7].

3.2 Modelo Matemático

Las características electrónicas de la celda solar pueden ser capturadas en tres ecuaciones: la ecuación de Poisson, la ecuación de continuidad para los huecos libres y la ecuación de continuidad para los electrones libres [7].

Estas tres ecuaciones acopladas se resuelven simultáneamente para obtener un conjunto de tres variables de estado desconocidas en cada punto del dispositivo: el potencial electrostático, el cuasi nivel de Fermi de huecos y el cuasi nivel de Fermi de electrones. A partir de estas tres variables de estado, se puede obtener otra información de transporte. Para determinar estas variables de estado, el método de las diferencias finitas y la técnica de Newton-Raphson son incorporados por el ordenador [7,14].

El modelo de trampas está incluido en el lado derecho de la ecuación de Poisson, añadiendo la densidad de portadores netos atrapados N_T en el espacio unidimensional, la ecuación de Poisson [15] está dada por:

$$\frac{d}{dx} \left(-\varepsilon \frac{d\psi}{dx} \right) = q \cdot [p - n + N_D^+ - N_A^- + p_T - n_T], N_T = p_T - n_T \quad (3.3)$$

Donde el potencial electrostático ψ , n y p son la concentración de electrones libres y la concentración de huecos libres, y n_T y p_T son la densidad de electrones y huecos atrapados, respectivamente [16]. Así como las concentraciones de dopaje ionizado de tipo donante N_D^+ y de tipo aceptor N_A^- .

La concentraciones de huecos y electrones son presentados en las siguientes ecuaciones.

$$n = N_C F_{1/2} \exp \left(\frac{E_F - E_C}{kT} \right) \quad (3.4)$$

$$p = N_V F_{1/2} \exp \left(\frac{E_V - E_F}{kT} \right) \quad (3.5)$$

Donde E_F es el nivel de energía de Fermi, k es constante de Boltzmann, T es la temperatura de la red, E_C y E_V son el nivel de energía de banda de conducción y banda de valencia; Estas expresiones generales permiten la posibilidad de degeneración [17], es decir, que AMPS incluye tanto Fermi-Dirac como las estadísticas de Boltzmann. En estas expresiones N_C y N_V son las densidades efectivas de bandas de estados para las bandas de conducción y de valencia, respectivamente, que se pueden calcular usando.

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.6)$$

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.7)$$

donde m_n^* y m_p^* son las masas efectivas de electrones y huecos respectivamente y h es la constante de Planck.

En AMPS N_D^+ y N_A^- observadas en la ecuación de Poisson, son las cargas totales que surgen de tanto los niveles de energía de dopante discretos como los de dopantes de las bandas; se define N_A^- como el número de sitios ionizados dopantes de tipo aceptor por volumen. Correspondientemente, N_D^+ se define como el número de sitios donantes-dopantes ionizados por volumen que se expresa como [7,14]:

$$N_D^+ = N_{dD}^+ + N_{bD}^+ \quad (3.8)$$

$$N_A^- = N_{dA}^- + N_{bA}^- \quad (3.9)$$

Los estados de trampa en el dispositivo semiconductor se separa en dos clases: estado de trampa de tipo donante y estado de trampa de tipo aceptor. [7]. La probabilidad de los estados ocupados variará en los diferentes niveles estados de energía, por lo que las densidades atrapadas de electrones y huecos pueden ser calculadas por la operación integral como:

$$p_T = \int_{E_V}^{E_C} g_D(E) f_D(E) dE \quad (3.10)$$

$$n_T = \int_{E_V}^{E_C} g_A(E) f_A(E) dE \quad (3.11)$$

donde $g_D(E)$ y $g_A(E)$ son la densidad de estados de trampa de tipo donantes y aceptores por unidad de volumen por unidad de energía para la energía E en el ancho de banda E_g . Los términos $f_D(E)$ y $f_A(E)$ son la probabilidad de que un electrón o hueco ocupen un estado situado en la energía E respectivamente. La densidad de los estados de la trampa puede ser exponencial, Gaussiana o simplemente una constante [18]. La declaración de defecto se usa para especificar la densidad de estados de defecto (DOS) como una combinación de estados de cola de las bandas decayendo exponencialmente y una distribución gaussiana de estados en medio del ancho de banda, la densidad final de estados (DOS) fue modelada como:

$$g_A(E) = G_{AO} \exp\left(\frac{E - E_C}{E_A}\right) + N_{AG} \exp\left\{-\frac{1}{2} \left[\frac{E - E_{ACPG}}{W_{DSAG}}\right]^2\right\} \quad (3.12)$$

$$g_D(E) = G_{DO} \exp\left(\frac{E_V - E}{E_D}\right) + N_{DG} \exp\left\{-\frac{1}{2} \left[\frac{E - E_{DONG}}{W_{DSDG}}\right]^2\right\} \quad (3.13)$$

Para una distribución de cola exponencial, el DOS se describe por sus densidades de intercepción de borde de banda de conducción y valencia (G_{AO} y G_{DO}), y por su energía característica de decaimiento (E_A y E_D) [18].

3.3. Diagrama de flujo

En la Figura 3.3 se presenta el esquema de la metodología del estudio de la densidad de estado de trampas en celdas solares de kesterita CZTSSe, por medio de la simulación en AMPS-1D y más adelante se describe cada proceso.

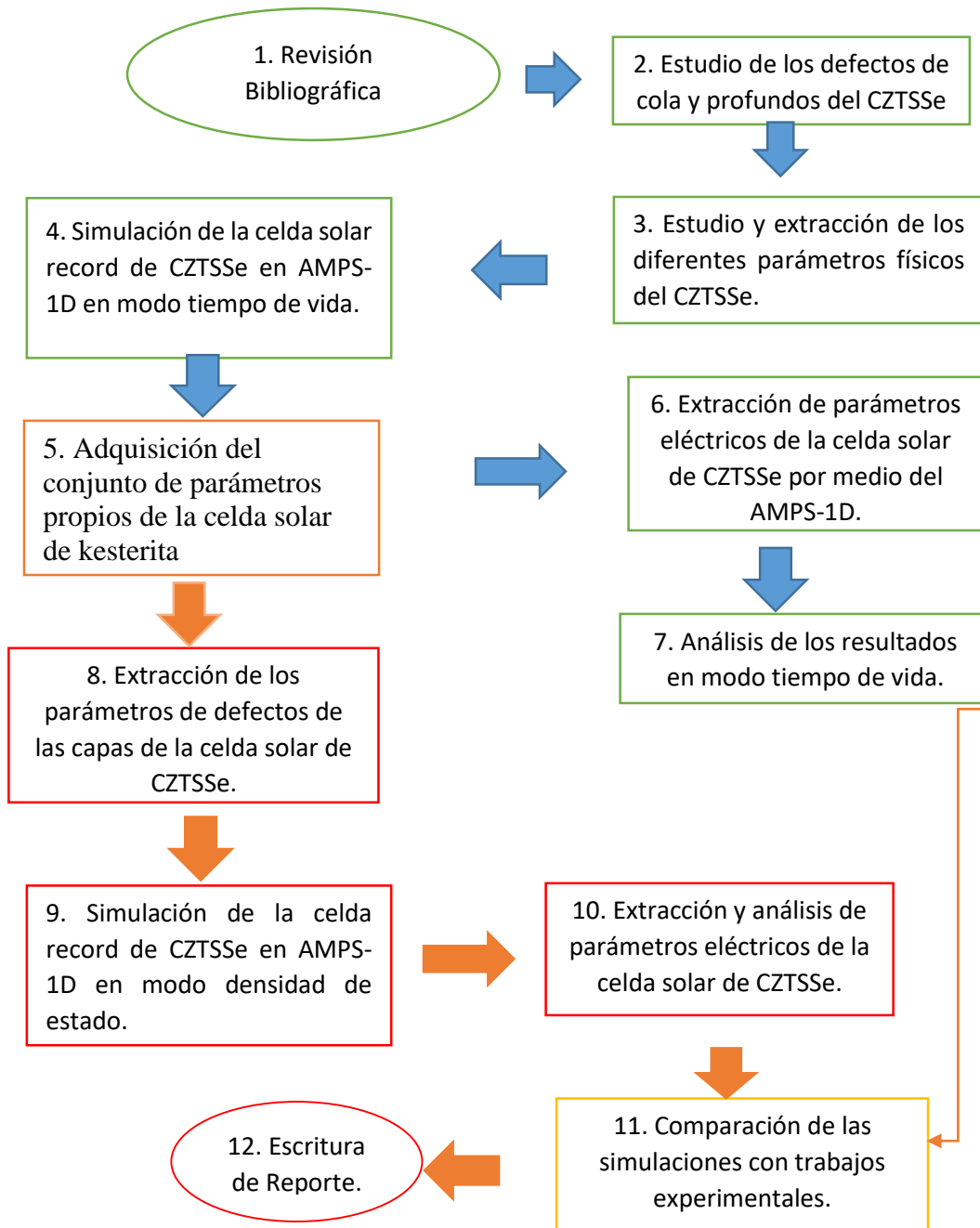


Figura 3.2. Diagrama del Proceso que seguirá el estudio de la densidad de estado de trampas en celdas solares de kesterita CZTSSe, por medio de la simulación en AMPS-1D.

3.3.1 Estudio y revisión bibliográfica

Para realizar dicho trabajo es necesario conocer la física de las celdas solares además, estudiar su funcionamiento y cómo se comporta ante diversas situaciones, distinguir sus variables más importantes. Para obtener dicho conocimiento se necesita llevar un curso de la física de las celdas solares. Como se mencionó anteriormente este trabajo se centra en simulación del celda solar de kesterita, para la simulación será necesario construir un conjunto de parámetros que se extraerán de la literatura de trabajos experimentales, algunos parámetros serán optimizados en el proceso de simulación, y los parámetros para la densidad de estados de trampas de la capa absorbente de la celda solar de kesterita serán propuestos. Por lo que no se tiene un reporte, ni datos de tales parámetros por consiguiente, los parámetros de la densidad de estados de trampas de las demás capas serán extraídos de la literatura porque ya se tiene informes de dichos parámetros.

3.3.2 Estudio y extracción de los diferentes parámetros físicos del CZTSSe

En este paso se estudiara los diferentes parámetros necesarios para simular la celda record, también se procederá con la extracción de algunos parámetros recolectados de la literatura. El artículo de la celda record con el 12.6% de eficiencia no reporta todos los parámetros de la celda solar por lo cual se recurrirá a otros artículos que reporten los parámetros faltantes, algunos parámetros serán calculados y posteriormente optimizados, es necesario mencionar que los parámetros de las capas de CdS y ZnO fueron extraídos de trabajos experimentales con TFT (Thin-film transistor) [19]. Es necesario conocer los modelos matemáticos que rigen el comportamiento de los parámetros para que puedan ser calculados.

Los parámetros que se necesitan para cada capa de la celda solar de CZTSSe, para la simulación son: permitividad relativa, movilidad de electrones, movilidad de huecos, concentración de portadores minoritarios y mayoritarios, ancho de banda densidad de estados en la banda de conducción y de valencia, afinidad electrónica y los espesores de cada capa de la celda solar un parámetro importante en esta simulación es el tiempo de vida de cada material que conforman las diferentes capas de la celda solar de CZTSSe.

Otros parámetros necesarios para la simulación son las condiciones de simulación como establecer las polarizaciones de voltaje por lo que se hará las simulaciones de la celda solar, el espaciado de malla que determinara los puntos a simular en AMPS-1D, el coeficiente de absorción es muy necesario por lo que se extraerá un coeficiente de absorción propio de cada material. Las condiciones de frontera que simularan los contactos también son importantes ya que definen las velocidades de recombinación en huecos y electrones de cada contacto; y las alturas de barrera por la unión metal-semiconductor entre otros.

3.3.3 Simulación de la celda solar record de CZTSSe en AMPS-1D en modo tiempo de vida

La finalidad en este paso es simular en AMPS-1D en modo tiempo de vida, ajustando la simulación a los parámetros eléctricos experimentales que reporta la celda record, se ajusta los parámetros de tiempo de vida, concentración de portadores, espesores de las capas de celda de CZTSSe, ajustaremos las alturas de barrera de los contactos. Se utilizara la curva características J - V de la celda record para ajustar la simulación se pretende llegar lo más cercano a valores de densidad de corriente J_{sc} , voltaje de corto circuito V_{oc} , eficiencia η y factor de llenado FF .

Hablar de kesterita es hablar de celdas basadas en el compuesto CZTS ya que la investigación ha dado variantes de esta como CZTSe y CZTSSe, se tiene cuidado de que los datos recolectados pertenezcan al material de la celda solar record (CZTSSe) el tiempo de vida es importante para esta simulación por que la simulación se basa en este parámetro.

Anteriormente se comentó que no se ha indagado mucho sobre lo que pasa en las interfaces de la capa absorbente y de los defectos que este presenta como material amorfo que es, es por eso que se simula la interfaz entre el contacto trasero y el material absorbente, con parámetros parecidos a la capa absorbente de CZTSSe aun que los reportes de esta interfaz son pocos, se opta por optimizar los parámetros diferentes de la capa absorbente.

3.3.4. Adquisición del conjunto de parámetros propios de la celda solar de kesterita

Uno de los grandes beneficios de esta simulación es que se tendrá un conjunto de parámetros ya definidos y propios de la celda solar de CZTSSe, además de tener una primera impresión del comportamiento de la celda solar de kesterita.

Se podrá decir que los parámetros ya calculados y optimizados son los parámetros que actualmente la celda solar record de kesterite ya que las características J-V que presenta la celda solar record será la meta alcanzar en esta simulación.

Ya con estos parámetros listos podemos proceder a la extracción de parámetros y su análisis, también servirán para proceder con una segunda fase de simulación pero en modo densidad de estados ya con parámetros de defectos.

3.3.5. Extracción de parámetros y Análisis de los resultados en modo tiempo de vida

La extracción de parámetros eléctricos procederá en toda la simulación para ajustar la simulación a la celda solar record, cuando esta finalice ya se podrá obtener el conjunto de parámetros y se extraerán los parámetros eléctricos que procederán a comparaciones con la simulación en densidad de estados y trabajos experimentales. El análisis se basa en la variación de parámetros una vez logrado el ajuste con la celda record, esta variación de parámetros ayuda a comprender el comportamiento de la celda solar de kesterita. Una de las gráficas que se analizarán en primera instancia será el diagrama de bandas donde se observaran las uniones entre las capas y las uniones metal-semiconductor de los contactos.

3.3.6. Extracción de los parámetros de defectos de las capas de la celda solar de CZTSSe

Al igual que los parámetros anteriores los parámetros para los modelos matemáticos que comprenden los defectos profundos y los defectos de cola (modelos que adelante se explicaran más afondo) se extraerán de la literatura, por lo regular estos defectos ya están reportados en tecnologías maduras, pero en celdas solares de kesterita no se tiene reporte alguno, las simulaciones numéricas reportan datos del silicio amorfo o

de las celdas solares de CIGS, pero aún no se tienen datos propios de la celda solar de CZTSSe, es por eso que los datos para la capa absorbente y la interfaz absorbente-contacto trasero serán calculados y posteriormente optimizados, para los demás materiales serán extraídos de la literatura, es importante aclarar que los datos de CdS y ZnO son extraídos de trabajos experimentales de TFT (Thin-film transistor) como ya se mencionó anteriormente.

Con estos parámetros se pretenden hacer un segundo conjunto de parámetros enfocado a defectos de la celda solar de CZTSSe.

3.3.7. Simulación de la celda record de CZTSSe en AMPS-1D en modo densidad de estados

La simulación en este modo necesita un conjunto de parámetros de defectos y un conjunto de parámetros de las propiedades eléctricas y ópticas del CZTSSe, además de los datos necesarios para la simulación descrita anteriormente. Cabe mencionar que en esta simulación los parámetros a optimizar serán los parámetros de defectos para modelar la curva característica J-V de la celda solar record quedando fijo el conjunto de parámetros de defectos. La optimización de parámetros nos dará parámetros para los defectos propios del CZTSSe.

En esta modalidad de simulación, el tiempo de vida en las capas que conforman la celda ya no es necesario, en su lugar la simulación trabajara con el conjunto de parámetros de defectos.

3.3.8. Extracción y análisis de parámetros eléctricos de la celda solar de CZTSSe

Después de haber logrado el ajuste de la simulación en densidad de estado a la curva característica J-V de la celda record de CZTSSe y a la primera simulación en tiempo de vida, se podrán obtener los parámetros eléctricos que serán analizados y comparados con la primera simulación y trabajos experimentales de CZTSSe y otras tecnologías.

Se harán variaciones de los parámetros para ver cómo se comporta la celda ante los cambios propuestos, se analizarán como influye el campo eléctrico y densidad de corriente a los largo de la celda solar, es necesario que los parámetros de defectos se

incluyan en modelos matemáticos para ver la distribución que presenta el ancho de banda del material absorbente CZTSSe. De igual manera estas gráficas se compara con defectos de otras tecnologías y se hizo un análisis para comprender el porqué de su bajo rendimiento.

3.3.9. Comparación con trabajos experimentales

Por último se compara los resultados de las simulaciones en AMPS-1D con resultados experimentales los cuales obtendremos de celdas solares de kesterita reportadas recientemente, posteriormente se hará un tabla porcentual con respecto a la celda solar record, a otros trabajos experimentales y teóricos.

Conclusión

En principio, cualquier programa numérico capaz de resolver las ecuaciones básicas de semiconductoras la pregunta es ¿AMPS-1D puede simular la celda solar de CZTSSe? la respuesta es sí podría ser usado para modelar celdas solares de película delgada de CZTSSe. Las ecuaciones básicas son la ecuación de Poisson y las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos. Los términos de recombinación, contenidos en las ecuaciones de continuidad, hacen que el problema no sea lineal.

Un programa ideal de simulación de celdas solares de película delgada debe además cumplir con todos los requisitos. Debe permitir múltiples capas de semiconductores; Seis capas deben considerarse como un número mínimo. Debe manejar adecuadamente los materiales graduados, en los que no sólo el ancho de banda E_g , sino también otros parámetros varían con la posición x a lo largo del eje de profundidad del dispositivo: la afinidad electrónica, la densidad efectiva de estados N_C y N_V , el coeficiente de absorción entre otros. El programa debe describir correctamente las posibles discontinuidades en las bandas de energía E_C y E_V en la interface entre las capas y los contactos. El efecto de los estados profundos, tanto en la mayor parte de las capas semiconductoras como en las interfaces en los contactos, debe ser tratado completamente, es decir, tanto la recombinación como la carga contenida en estos estados deben ser tenidas en cuenta. Debería ser posible la simulación de las mediciones electro-ópticas pertinentes realizadas comúnmente en celdas solares de

película delgada, esto es: no sólo las características $J - V$ si no también la respuesta espectral $Q(\lambda)$ y las mediciones de capacitancia $C - V$ y $C - F$, preferiblemente todas estas en función de la temperatura ambiente. Además, debe proporcionar convergencia al menos para las estructuras de celdas de película delgada más comunes en condiciones normales de trabajo y AMPS-1D cumple con estas características lo que lo hace un simulador robusto.

Referencias

- [1] Kramer, K. M., & Hitchon, W. N. (1997). *Semiconductor Devices: A Simulation Approach with CDROM*. Prentice Hall PTR.
- [2] Soto, M. S., & Tischendorf, C. (2005). Numerical analysis of DAEs from coupled circuit and semiconductor simulation. *Applied numerical mathematics*, 53(2), 471-488.
- [3] Quaschnig, V., & Hanitsch, R. (1996). Numerical simulation of current-voltage characteristics of photovoltaic systems with shaded solar cells. *Solar Energy*, 56(6), 513-520.
- [4] Zhu, H., Kalkan, A. K., Hou, J., & Fonash, S. J. (2008, March). Applications of AMPS-1D for solar cell simulation. In *National center for photovoltaics (NCPV) 15th program review meeting* (Vol. 462, No. 1, pp. 309-314). AIP Publishing.
- [5] Tripathi, S., & Dusane, R. O. (2006). AMPS-1D simulation studies of electronic transport in n⁺- μ c-Si: H thin films. *Journal of non-crystalline solids*, 352(9), 1105-1108.
- [6] Ray, J. R., Panchal, C. J., Desai, M. S., & Trivedi, U. B. (2011). Simulation of CIGS thin film solar cells using AMPS-1D. *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 3(1), 747.
- [7] Fonash, S., Arch, J., Cuiffi, J., Hou, J., Howland, W., McElheny, P. & Zhu, H. (1997). A manual for AMPS-1D for Windows 95/NT. *The Pennsylvania State University*, 10-31.
- [8] Yuan, J., Shen, H., & Lu, L. (2011). Influence of surface recombination and interface states on the performance of β -FeSi₂/c-Si heterojunction solar cells. *Physica B: Condensed Matter*, 406(9), 1733-1737.
- [9] Hernández-Como, N., & Morales-Acevedo, A. (2008, November). Hetero-junction (HIT) silicon solar cell model for AMPS-1D simulation. In *Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control, 2008. CCE 2008. 5th International Conference on* (pp. 449-454). IEEE.
- [10] Arch, J., Cuiffi, J., Hou, J., & Howland, W. Peter, McElheny, A. Moquin, M. Rogosky, T. Tran, H. Zhu, and F. Rubinelli, A manual for AMPS-1D.
- [11] Belfar, A., & Mostefaoui, R. (2011). AMPS-1D in a-Si: H/ μ c-Si: H Tandem Solar Cells. *Journal of Applied Sciences*, 11(16), 2932-2939.
- [12] Lee, C., Efstathiadis, H., Reynolds, J. E., & Haldar, P. (2009, June). Two-dimensional computer modeling of single junction a-Si: H solar cells. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE* (pp. 001118-001122). IEEE.
- [13] Morales-Acevedo, A., Hernández-Como, N., & Casados-Cruz, G. (2012). Modeling solar cells: A method for improving their efficiency. *Materials Science and Engineering: B*, 177(16), 1430-1435.
- [14] Atlas, D. S. (2005). Atlas User's Manual. *Silvaco International Software, Santa Clara, CA, USA*.

- [15] Koster, L. J. A., Smits, E. C. P., Mihailetchi, V. D., & Blom, P. W. M. (2005). Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Physical Review B*, 72(8), 085205.
- [16] Fossum, J. G. (1976). Computer-aided numerical analysis of silicon solar cells. *Solid-State Electronics*, 19(4), 269-277.
- [17] Crandall, R. S. (1983). Modeling of thin film solar cells: uniform field approximation. *Journal of Applied Physics*, 54(12), 7176-7186.
- [18] An, Z., Xiao-Ru, Z., Li-Bing, D., Jin-Ming, L., & Jian-Lin, Z. (2011). Numerical study on the dependence of ZnO thin-film transistor characteristics on grain boundary position. *Chinese Physics B*, 20(5), 057201.
- [19] Conde, J., Mejia, I., Aguirre-Tostado, F. S., Young, C., & Quevedo-Lopez, M. A. (2014). Design considerations for II–VI multi-gate transistors: the case of cadmium sulfide. *Semiconductor Science and Technology*, 29(4), 045006.

Capítulo 4. Resultados

De las celdas basadas en CZTS ha surgido recientemente el material CZTSSe como el material absorbente más prometedor en celdas solares de película delgada que no comprenden elementos escasos, altamente caros y tóxicos. Con un ancho de banda directo entre de 1.0-1.5 eV y un coeficiente de absorción grande alrededor de $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$, las estimaciones de balance de fotones de Shockley-Queisser predicen que el límite teórico de eficiencia para una celda solar de unión simple CZTSSe es tan alta como 32.2% [1].

Uno de los mayores factores que restringen la eficiencia de las celdas solares de CZTSSe son los defectos presentes en el volumen de la capa absorbente, los defectos de colas en el material es otra causa probable del déficit de eficiencias comparado con otras tecnologías como el CIGS, todo estos defectos repercuten dificultando el transporte de carga [2].

Las celdas solares de Kesterita son mucho más vulnerables a tener un gran número de defectos en la capa absorbente en comparación con las calcopiritas [3].

Los estudios teóricos y experimentales han reportado varios defectos intrínsecos, defectos puntuales, incluyendo vacantes, intersticiales y varios defectos complejos que pueden existir en CZTSSe dependiendo de su composición.

Sin embargo, existe poca información sobre la identificación y estudios de los niveles profundos de defectos y defectos de cola, tales defectos están eléctricamente activos en celdas solares de CZTSSe [4]. En este capítulo, se informará sobre la investigación de los niveles profundos y defectos de colas en las bandas de conducción y de valencia en CZTSSe.

4.1 Coeficiente de absorción y estructura de la celda solar a simular

Los materiales basados en CZTS son materiales que han llamado la atención para investigadores de celdas solares de película delgada porque sus componentes son abundantes en la tierra y baratos, los procesos de crecimiento son de bajo costo y amigables con el medio ambiente [5].

El estudio se realizó con el comportamiento de la celda solar respecto a variación de diferentes parámetros, tales como la concentración de portadores, la variación de densidad de estados, las alturas de barrera en el contacto trasero y el tiempo de vida, la simulación permite estudiar la densidad de defectos profundos y de cola, de la celda solar de kesterita, así como dar un diagnóstico de las limitaciones que afectan a la eficiencia, y proporcionar un pronóstico de las futuras eficiencias para la celda solar de kesterita. Por último, se obtuvo un excelente conjunto de parámetros para simular este tipo de celdas solares con diferentes tamaños y espesores [6].

4.1.1. Estructura de la celda solar

En la Figura 4.1 se muestra la estructura de la celda solar simulada de kesterita (CZTSSe) con la siguiente estructura | Mo | CZTSSe | CdS | ZnO | Al. El óxido de zinc es considerado como capa ventana, la capa de sulfuro de cadmio funge como capa compensadora y la capa de kesterita como capa absorbente [7]. También se observa una interfaz entre la capa de kesterita y el contacto trasero de molibdeno. La interfaz fue de gran importancia en la simulación porque nos ayudó a simular una celda más real y ajustar la simulación a la celda solar record, esta se hizo por medio del programa AMPS-1D en modo tiempo de vida, el dispositivo se ilumina con un espectro de AM1.5 ($1W/m^2$) [8].

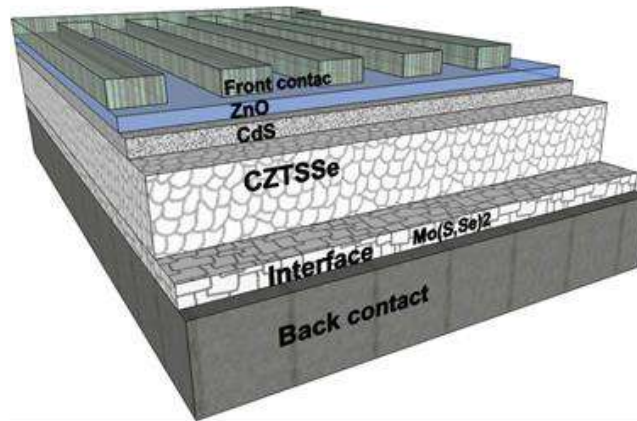


Figura 4.1 Estructura de la celda solar de kesterita.

4.1.2. Coeficiente de absorción

En la Figura 4.2 se puede ver el coeficiente de absorción de los materiales que conforman la celda solar de kesterita, el coeficiente de absorción es uno de los datos más importantes en la simulación, observamos que el coeficiente de absorción del ZnO y el CdS decaen a longitudes de ondas cortas además se aprecia que decaen en $0.5 \mu m$ y $0.9 \mu m$ de longitud de onda respectivamente, mientras que el coeficiente de absorción del $CZTSSe$ decae hasta $2.5 \mu m$ de longitud de onda, lo cual explica porque es un material absorbente muy prometedor.

Para el caso de la interfaz $Mo(S,Se)_2$ su coeficiente de absorción es igual al coeficiente de absorción de la capa absorbente de Kesterita.

Tabla IV. Parámetros para los contactos.

Parámetros	Contacto trasero	Contacto Frontal
Temperatura (K)	300	300
Altura de barrera (eV)	0.73*	0.2*
Velocidades de recombinación de electrones (cm/s)	$1 \times 10^{5*}$	$1 \times 10^{7*}$
Velocidades de recombinación de huecos (cm/s)	$1 \times 10^{7*}$	$1 \times 10^{5*}$
coeficiente de reflexión	0.8	0.02

* parámetros optimizados

En la Tabla V se muestran los datos que nos ayudan a simular los contactos con los parámetros de alturas de barrera de cada contacto y las velocidades de recombinación así como la temperatura a la que se simulo.

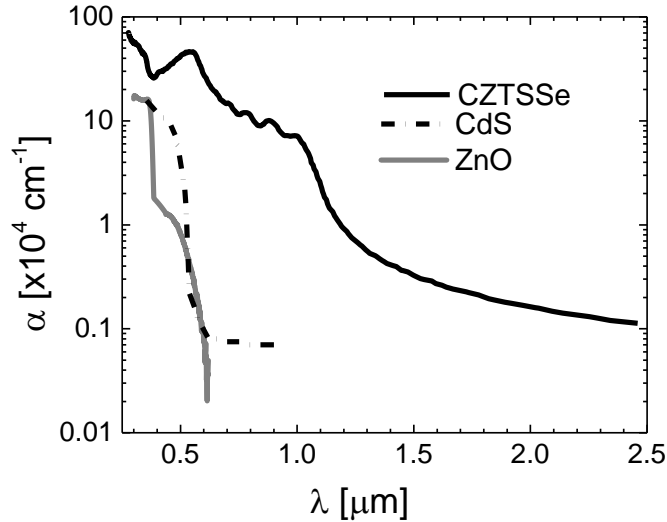


Figura 4.2 Los coeficientes de absorción de las capas de la celda solar de CZTSSe

4.1.3. Simulación y Parámetros eléctricos de la celda solar de CZTSSe.

Este trabajo consiste en la simulación de celdas solares de kesterita (CZTSSe) en AMPS-1D tomando en cuenta estudios de trabajos experimentales, se toma como punto de partida los resultados de la actual celda solar record de kesterita con 12.6% de eficiencia [9].

Se realiza una primera simulación en modo tiempo de vida donde no incluimos parámetros de defectos, solo el tiempo de vida de cada material, expuestos en la tabla VI, la simulación pretendió ajustar su curva característica $J-V$ con la curva característica $J-V$ de la celda solar record, en el proceso de simulación se ajustaron algunos parámetros los cuales se pueden ver en las Tablas V y VI logrando un conjunto de parámetros propios de la celda solar de CZTSSe.

La siguiente simulación se realizó en modo “densidad de estado (DOS)” con los parámetros del conjunto de la simulación en modo “tiempo de vida” más parámetros adicionales de defectos de cada una de las capas de la celda solar de CZTSSe.

Se realizó una tercera simulación basada en la simulación en modo densidad de estados mejorando algunos parámetros de la celda, para predecir la eficiencia de la próxima celda record.

En la Tabla VI se expone el conjunto de parámetros eléctricos de las capas de la celda solar de CZTSSe, los cuales fueron extraídos de trabajos experimentales y teóricos,

algunos fueron calculados y posteriormente optimizados, para las capas de ZnO y CdS los parámetros fueron extraídos de trabajos experimentales en investigaciones de TFT, estos materiales cuentan con amplia información en la literatura porque son utilizados en otras tecnologías como el CIGS y CdTe [10,11].

Tabla V. Conjunto de parámetros de las capas de la celda solar de CZTSSe.

Parámetros generales de las capas		Mo(S,Se) ₂	CZTSSe	CdS[12]	n-ZnO
EPS	Pemitividad relativa	10	10 [5]	8.9	8.12 [13]
MUN	Movilidad de electrones $cm^2/V.s$	40	40 [14]	17	11 [2]
MUP	Movilidad de huecos $cm^2/V.s$	12.6	12.6 [15]	5	5 [2]
NA	Concentración de aceptores cm^{-3}	1×10^{15} *	7×10^{16} *	1	1×10 [2]
ND	Concentración de donores cm^{-3}	1×10^1	1×10^1 *	1×10^{18}	6×10^{18} [2]
EG	Ancho de banda (eV)	1.13	1.13 [1]	2.48	3.2 [1]
NC	Densidad de estados en la banda de conducción cm^{-3}	2×10^{19}	1.8×10^{19} *	1×10^{20}	1×10^{20} [2]
NV	Densidad de estados en la banda de valencia cm^{-3}	2.2×10^{18}	2×10^{20} *	1×10^{20}	1×10^{20} [2]
CHI	Afinidad electrónica (eV)	4.5	4.5 [16]	4.5	4.29 [2]
	Espesor (nm)	100 [17]	2000 [6]	25 [6]	10 [6]
τ	Tiempo de vida	1.13	1.13*	1 [5]	1 [5]

* Parámetros optimizados.

Los parámetros para las capas de CZTSSe y Mo(S,Se)₂ fueron extraídos de diversas fuentes, los parámetros que reporta la celda solar record fueron incluidos en nuestro conjunto de parámetros, los parámetros que no reportaros se extrajeron de la literatura, algunos fueron optimizados en la simulación.

4.2. Diagrama de bandas

El diagrama de bandas es uno de los resultados que serían expuestos en primera estancia en el simulador, en la Figura 4.3 se puede observar el diagrama de bandas de la simulación de las celda solar de CZTSSe ajustada a la celda solar record de 12.6% de eficiencia, en el diagrama se muestra la banda de conducción y la banda de valencia, se puede ver como las bandas se doblan por la unión semiconductor-metal debido a la formación de alturas de barrera; a medida que se forma la heterounión, el nivel de Fermi de todas las capas se alinea y todas las bandas se alinean en consecuencia en equilibrio junto con el nivel de vacío.

La discontinuidad de la banda de energía es la principal preocupación para los dispositivos fotovoltaicos de película delgada basados en heterounión en cuanto a la acumulación de portadores en los contactos metálicos. Bajo iluminación, se generan exceso de portadores libres y el nivel de Fermi se divide en cuasi-niveles de Fermi. La separación entre los cuasi-niveles de Fermi origina voltaje de circuito abierto en el dispositivo estos resultados que posteriormente se presentarán.

El diagrama de bandas presentado en la Figura 4.3 es derivado de la simulación de la celda solar de CZTSSe y con el conjunto de parámetros propios de la celda solar de kesterita como es mostrada en la Tabla VI.

Para localizar donde tiene lugar la recombinación se puede investigar la energía de activación de la corriente de saturación inversa [18], que corresponde a la energía de activación de la velocidad de recombinación de la vía de recombinación principal en el dispositivo. En la mayoría de los casos se da por la ancho de banda del absorbedor; Sin embargo, si la vía de recombinación principal está en la interfaz y si la ancho de banda efectiva en la interfaz es menor que la separación de banda de absorbedor o si la fijación de nivel de Fermi ocurre en la interfaz, entonces la energía de activación de la corriente de saturación inversa será menor que ancho banda del CZTSSe.

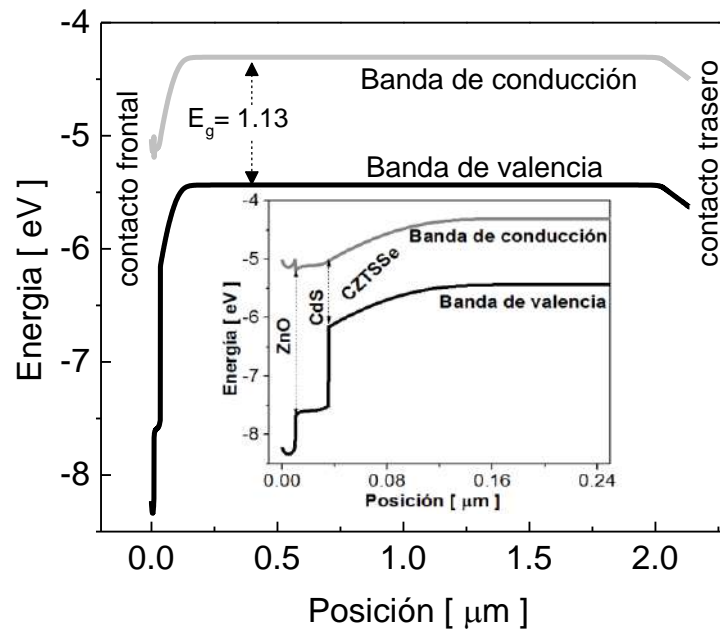


Figura 4.3. Diagrama de bandas de la celda solar de CZTSSe en equilibrio termodinámico.

Lo anterior se produce cuando el mínimo de banda de conducción de la capa de CdS es menor que el mínimo de banda de conducción del material absorbedor en este caso el CZTSSe, llamada también en configuración de “acantilado” o en inglés “Cliff”.

El trabajo de una capa compensadora como el CdS es asegurar el alto rendimiento en la hetero-estructura capa-absorbente/capa-compensadora/capa-ventana; la energía de activación puede determinarse a partir de la dependencia de la temperatura de la corriente de saturación. Las energías de activación se ha determinado para una serie de celdas solares de CZTSSe [19] con diferentes relaciones $S/(S + Se)$, pero todas ellas contienen azufre. En todos los casos la energía de activación fue inferior a la banda de 200 a 400 meV [20]. La celda record de Kesterita también muestra una energía de activación menor que la ancho de banda [9]. Sin embargo, en una comparación reciente de celdas de kesterita que contienen S y que no contienen S, se demostró que en celdas de selenuro puro, la energía de activación es igual al ancho de banda, mientras que las celdas que contienen S muestran una energía de activación inferior al ancho de banda correspondiente [8]. Todas estas observaciones pueden ser fácilmente explicadas por un modelo que asume una alineación de “bandas en configuración “acantilado” (cliff-like band) en la interfaz CZTSSe/CdS para el sulfuro y la mayoría de las Kesteritas que contienen más S y una alineación de bandas “spike-like” para las Kesteritas de selenuro puro. Actualmente, la alineación de bandas está algo disputada. Existen dos estudios experimentales, uno encuentra un “spike” en todos los casos independiente de la relación $S / (S + Se)$, otro encuentra un “Cliff” para el CZTSSe de puro sulfuros. Sin embargo, el primero depende del desempeño de las condiciones de banda plana bajo iluminación, lo cual podría no ser el caso e influiría fuertemente en los resultados. También hay dos estudios teóricos [16]: uno encuentra una configuración de “spike”, y el otro un “cliff” [17] para la sulfuro y un “spike” para los selenuros [18]. Las diferencias observadas en la trayectoria de recombinación entre los absorbedores de selenuro puros y los que contienen S soportan fuertemente un “cliff” en la interface de los absorbentes que contienen azufre y un “spike” en la interface de los absorbedores de selenuro puros. Si se supone que la configuración de “Cliff” para el absorbedor de sulfuro es correcta y si se asume además que el mínimo de la banda de conducción del compuesto de selenuro es

menor que el del compuesto de sulfuro, debido a la ancho de banda inferior, creando así un "spike", entonces se pueden explicar las diferencias entre las celdas solares con absorbentes que contienen azufre y las que tienen absorbedores de selenuro puros. Por lo tanto, lo más probable es que los absorbedores que contienen azufre tengan un "cliff" en la interface con el CdS, lo que reduce el ancho de banda de interfaz y conduce así a una recombinación de interfaz con una diferencia de energía menor que la ancho de banda. Mientras que los absorbedores de selenuro puro muestran un "spike" en la interfaz CdS, lo que hace menos probable la recombinación en la interfaz y en cualquier caso conduce a una energía de activación de la trayectoria de recombinación igual a la ancho de banda. Se puede concluir por lo tanto que CdS es un capa compensadora adecuada para los materiales basados en CZTS con selenio, pero no es la elección ideal para los absorbentes que solo contienen azufre, en la simulación nosotros encontramos un Cliff en la interfaz CdS/CZTSSe muy suavizado es decir que la barrera formada no es muy abrupta lo cual se puede ver en la Figura 4.3.

4.3. Simulación en tiempo de vida

Esta simulación consiste en recrear la celda solar record de CZTSSe, se realizó para ajustar los parámetros eléctricos a la celda solar record y tener un conjunto de parámetros propios de la celda solar de CZTSSe, en esta simulación solo incluimos una interfaz entre la capa absorbente (CZTSSe) y el contacto trasero (Mo), la interfaz $Mo(S, Se)_2$ nos ayuda a simular una celda más real, la optimización de parámetros en la interfaz y la capa de CZTSSe fue fundamental en el ajuste de la simulación a la celda solar record de CZTSSe.

4.3.1. Curva característica J-V de la celda solar de CZTSSe

En la Figura 4.4 se puede observar la curva características J-V de la simulación en tiempo de vida, donde se obtuvo lo siguiente resultados: voltaje de corto circuito, $V_{OC} = 518 \text{ mV}$; densidad de corriente, $J_{SC} = 35.929 \text{ mA/cm}^2$; eficiencia, $\eta = 12.44 \%$ y un factor de llenado, $FF = 66.9 \%$. Se puede ver en la gráfica un excelente ajuste con celda solar record que sirve para obtener un conjunto de parámetros propios del CZTSSe.

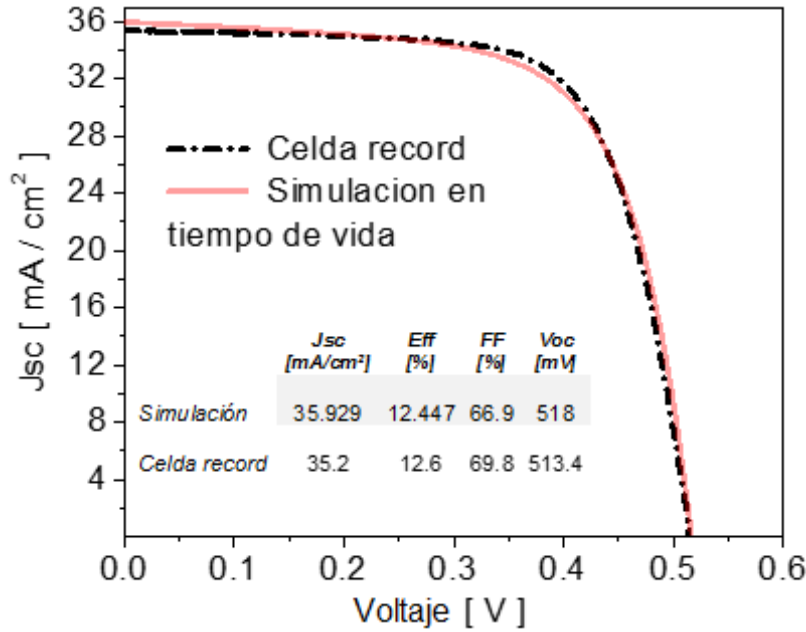


Figura 4.4. Comparativa de curvas característica J-V de la simulación y la celda record [6].

Después de ajustar la curva J-V de la simulación con la curva de la celda record, se realizó un estudio en serie de simulaciones variando diferentes parámetros físicos para ver el comportamiento de nuestra estructura simulada ante diferentes situaciones como la concentración de portadores mayoritarios de la capa de CZTSSe y la capa de CdS, funciones de trabajo distintas perteneciente al contacto trasero, etc.

4.3.3. Variación de la concentración de portadores en la simulación en modo tiempo de vida

En la simulación, el análisis de la variación de la concentración de portadores se toma en cuenta para mejorar la celda solar de CZTSSe, lo cual lleva a una predicción de la celda solar record, este barrido de concentración se realizó a diferentes funciones de trabajo, la función de trabajo de $\phi_w = 5.2$ eV corresponde a un contacto de molibdeno.

4.3.3.1 Barrido de la concentración N_D de capa de CdS contra la eficiencia de la celda

El barrido de la concentración de la capa absorbente de CdS, N_D , se hizo desde $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ hasta $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y cada concentración se simuló con diferentes funciones de trabajo ϕ_w en el contacto frontal (5 eV, 5.2 eV y 5.3 eV). Como se puede

ver en la Figura 4,5, para las tres funciones de trabajo, la eficiencia no sufre cambios abruptos, es más se podría decir que no es alterada por los cambios en N_D , con pequeños incrementos. Se puede ver claramente una diferencia entre las eficiencias de las funciones de trabajo de 5.2 eV y 5.3 eV y la función de trabajo de 5 eV, esto es debido a que esta para esta última función de trabajo el dispositivo presenta una altura de barrera mayor entre la capa absorbente y el contacto trasero como se puede ver en el diagrama de bandas de la Figura 4.3. Se puede observar que para la concentración reportada de $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ se tienen eficiencias de 7%, 12.1 %y 12.6 % para las funciones de trabajo 5 eV, 5.2 eV y 5.3 eV, respectivamente. Como podemos ver la función de trabajo con 5.3 eV es la que tiene la mayor eficiencia y que podríamos tomar para nuestro estudio, pero hay un problema con este contacto, representa un contacto mas óhmico lo que conduce a mejoras en el contacto agregando otros materiales entre el contacto trasero de Mo y el CZTSSe como la plata [21] pero esto representa un aumento de los costos en la fabricación de la celda.

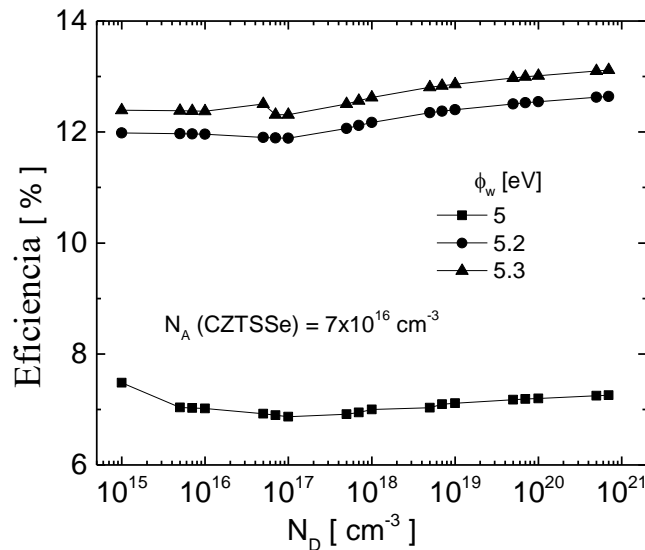


Figura 4.5. Variación de la concentración N_D de la capa de CdS contra la eficiencia de la celda.

4.3.3.2. Barrido de la concentración N_A de capa de CZTSSe

De igual manera el barrido de la concentración de la capa de CZTSSe, N_A , se hizo desde $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ hasta $7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y cada concentración se simuló con diferentes funciones de trabajo ϕ_w del contacto frontal (5 eV, 5.2 eV y 5.3 eV). Para

este caso, el análisis se hizo contra densidad de corriente J_{SC} y la eficiencia η de la celda solar como se puede ver en las Figuras 4.6 y 4.7.

De la Figura 4.6 podemos ver que la concentración de portadores necesaria para alcanzar la densidad de corriente reportada para celda record de 35.2 mA/cm^2 es de $9.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ y que prácticamente ambas curvas características para las funciones de trabajo de 5.2 eV y 5.3 eV son iguales.

También podemos observar que conforme aumenta la concentración de portadores de la capa absorbente, la densidad de corriente tiene un máximo y después decae para altas concentraciones, esto es debido a que la movilidad se ve reducida por el aumento de la concentración. Los máximos de la curvas corresponden a la concentración de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ donde se obtienen densidades de corriente de 38 mA/cm^2 y 39 mA/cm^2 para función de trabajo de 5 eV y (5.2 eV y 5.3 eV), respectivamente; podría decirse que esta concentración nos brinda una mejor densidad de corriente, pero no es óptima porque refleja una baja eficiencia como se puede ver en la Figura 4.7.

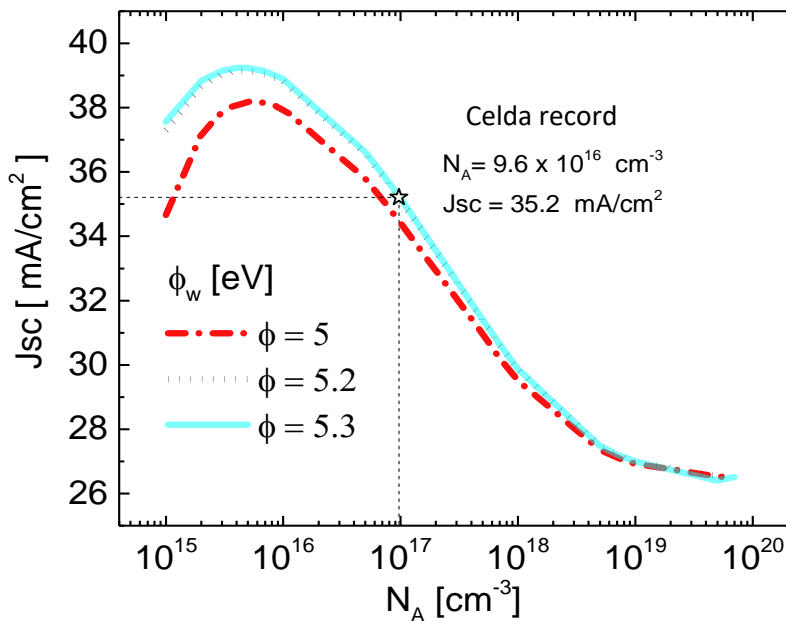


Figura 4.6. Variación de la concentración N_A de la capa de CZTSSe contra la densidad de corriente de la celda solar.

El comportamiento de la eficiencia contra la concentración en la capa de CZTSSe es diferente que lo analizado anteriormente, aquí la eficiencia incrementa

conforme incrementa la concentración de portadores de capa de CZTSSe como se muestra en la Figura 4.7. Al parecer un incremento de la concentración de portadores aumenta el voltaje de corto circuito y por consecuencia la eficiencia, se puede recomendar una alta concentración en la capa de CZTSSe de la celda pero como analizamos en la Figura 4.6 no es recomendable ya que a mayor concentración de portadores en esta capa, la densidad de corriente disminuye. Si observamos la eficiencia record, la concentración de portadores para la capa de CZTSSe indicada en este análisis es de $5.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ no concuerda con la concentración de portadores necesaria para alcanzar la densidad de corriente de la celda record, de la Figura 4.7 con un valor de $N_A = 9.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, lo que indica una diferencia de $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Esto se debe por que las simulación en tiempo de vida los procesos de recombinación se modelan con ecuaciones lineales, lo cual es una de las razones por lo que se debe de hacer estudios en simulación en densidad de estados.

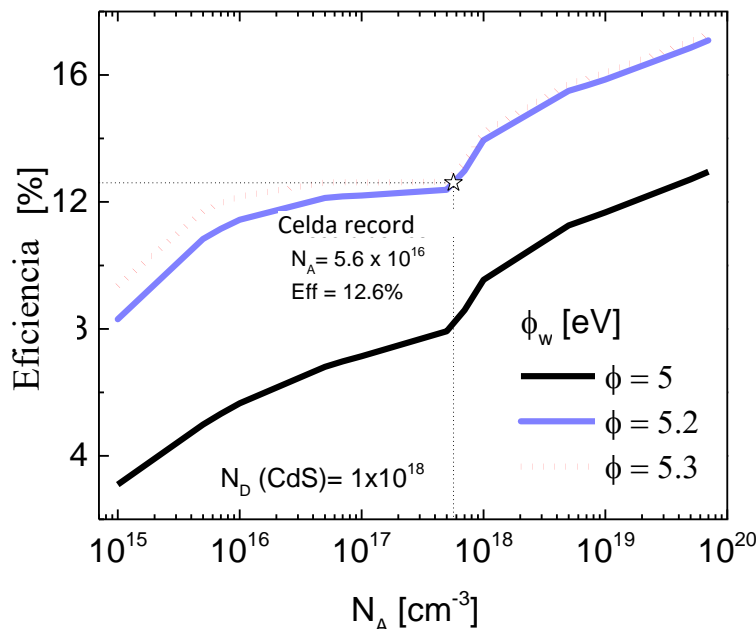


Figura 4.7. Variación de la concentración N_A de la capa de CZTSSe contra la eficiencia de la celda.

4.4. Simulación en densidad de estado

Tomando en cuenta los datos de la Tabla VI además de parámetros de los defectos de cada capa podemos hacer el análisis de la densidad de estados. El CZTSSe

presenta defectos en el volumen, como lo son defectos profundos y defectos de cola; los cuales son una de las razones por lo que las celdas solares basadas en CZTS presenten un bajo voltaje y un déficit en la densidad de corriente, comparados con las celdas solares CIGS. Hasta el día de hoy no se han hecho suficientes estudios sobre las densidades de estados, defectos profundos y estados de cola, por lo tanto, haciendo un análisis teórico en base a simulaciones, podríamos tener una nueva perspectiva sobre las celdas solares de Kesterita.

Tabla VI. Conjunto de parámetros de los defectos de cola y profundos

Tipo	AMPS	Unidades	ZnO [22]	CdS [1,23]	CZTSSe [8]	Mo(S,Se) ₂
Estados de cola						
Donores	G _{DO}	[cm ⁻³ eV ⁻¹]	5 × 10 ¹⁸	7.3 × 10 ²⁰	4.8 × 10 ²⁰ *	5 × 10 ²⁰ *
	E _D	[eV]	0.05	0.05	0.04 *	0.04
	TSIG/ND	[cm ²]	4 × 10 ⁻¹⁵	9.8 × 10 ⁻¹³	9 × 10 ⁻¹⁶ *	9 × 10 ⁻¹⁶
	TSIG/PD	[cm ²]	4 × 10 ⁻¹⁵	1 × 10 ⁻¹⁷	9 × 10 ⁻¹⁶ *	9 × 10 ⁻¹⁶
Aceptores	G _{AO}	[cm ⁻³ eV ⁻¹]	5 × 10 ¹⁸	7.3 × 10 ²⁰	5.5 × 10 ²⁰ *	5 × 10 ²⁰ *
	E _A	[eV]	0.05	0.05	0.01 *	0.01
	TSIG/NA	[cm ²]	4 × 10 ⁻¹⁵	1 × 10 ⁻¹⁷	1 × 10 ⁻¹⁴	1 × 10 ⁻¹⁴
	TSIG/PA	[cm ²]	4 × 10 ⁻¹⁵	9.8 × 10 ⁻¹³	1 × 10 ⁻¹⁴	1 × 10 ⁻¹⁴
Defectos profundos						
Donores	N _{DG}	[cm ⁻³ eV ⁻¹]	1 × 10 ¹²	1 × 10 ¹²	1.35 × 10 ¹⁵	1.35 × 10 ¹⁵
	E _{DON}	[eV]	1.7	1.2	0.5 *	0.5
	W _{DSDG}	[eV]	0.25	0.06	0.1	0.1
	G _{SIG/ND}	[cm ²]	4 × 10 ⁻¹⁵	9.8 × 10 ⁻¹³	9 × 10 ⁻¹⁶ *	9 × 10 ⁻¹⁶
	G _{SIG/PD}	[cm ²]	4 × 10 ⁻¹⁵	1 × 10 ⁻¹⁷	9 × 10 ⁻¹⁶ *	9 × 10 ⁻¹⁶
	N _{AG}	[cm ⁻³ eV ⁻¹]	1 × 10 ¹²	1 × 10 ¹²	1.35 × 10 ¹⁵	1.35 × 10 ¹⁵
Aceptores	E _{ACPG}	[eV]	1.7	1.2	0.63 *	0.63
	W _{DSAG}	[eV]	0.25	0.06	0.1	0.1
	G _{SIG/NA}	[cm ²]	4 × 10 ⁻¹⁵	1 × 10 ⁻¹⁷	1 × 10 ⁻¹⁴	1 × 10 ⁻¹⁴
	G _{SIG/PA}	[cm ²]	4 × 10 ⁻¹⁵	9.8 × 10 ⁻¹³	1 × 10 ⁻¹⁴	1 × 10 ⁻¹⁴

* parámetros optimizados para ajustar la simulación a la celda solar record

En la Tabla VII se presentan los parámetros de estados de cola y los defectos profundos tanto de aceptores como donores. Podemos observar también los defectos de todas las capas de la celda solar de CZTSSe.

4.4.1. Curva característica J-V, de la simulación en modo densidad de estados (DOS)

La simulación en densidad de estados tuvo mejores resultados que las simulaciones en tiempo de vida, como se puede ver en la Figura 4.8 la simulación de la celda solar de kesterita se ajustó mejor a la curva característica J - V de la celda solar record, esto se debe a que en el modo tiempo de vida se utiliza ecuaciones lineales por consecuencia, no tiene en cuenta los detalles de la recombinación S - R - H es decir, no considera la carga de defectos resultante de los portadores que pasan a través de estos estados (esta carga se pasa por alto ya que no se especifican DOS ni sección transversales de captura). Por lo tanto el modo de simulación en tiempo de vida no abarca ningún efecto de redistribución de campo que pueda ocurrir durante el funcionamiento del dispositivo debido a la acumulación de carga en los contactos del dispositivo, también no involucra la recombinación S - H - R , la recombinación B - T - B (banda a banda), la generación térmica; el modo simulación en tiempo de vida son realmente procesos lineales [24]. La simulación en densidad de estados presenta excelentes resultados con un voltaje de corto circuito de $V_{oc} = 513 \text{ mV}$ una densidad de corriente de $J_{sc} = 35.172 \text{ mA/cm}^2$ una eficiencia de $\eta = 12.6 \%$ y un factor de llenado de $FF = 70.2 \%$ estos resultados nos dicen que los errores en el ajuste de la curva fueron despreciables.

Aunque estos defectos podría ser causados por la resistencia en serie que presenta la celda solar, en la Figura 4.8 se encuentra un diferencial ΔJ_{sc} entre las dos curvas de 0.1 V a 0.4 V pero el diferencial por ser tan pequeño puede despreciarse.

4.4.2. Variación de la concentración N_A de la capa de CZTSSe en modo DOS

En la Figura 4.9, 4.10 y 4.11 se puede observar un barrido de la concentración N_A de la capa absorbente de CZTSSe este barrido se hizo de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ a $7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ contra la densidad de corriente J_{sc} , eficiencia η y factor de llenado FF , el barrido se hizo contra los parámetros eléctricos de la celda solar, para analizar su comportamiento ante la variación de la concentración de portadores de la capa absorbente, este barrido de concentración se realizó a diferentes funciones de trabajo, la función de trabajo de 5.2 eV expresada en la línea continua roja que corresponde a

un contacto de molibdeno, también se incluyen funciones de trabajo de 5 eV con línea short Dash, y 5.3 eV con línea Short Dot, simulando a contactos menos óhmicos y más óhmico, respectivamente.

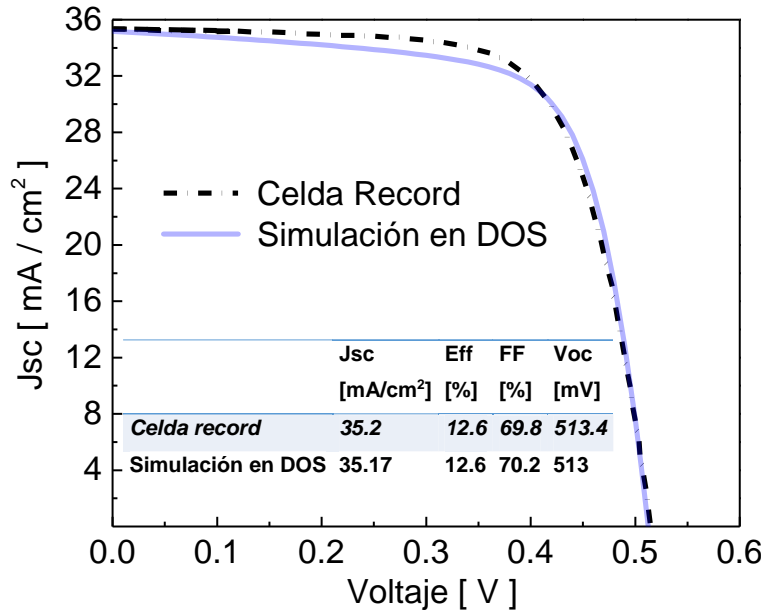


Figura 4.8. Curva característica J-V de la simulación en densidad de estado comparada contra la celda record.

En la Figura 4.9 se analiza un barrido de la concentración de portadores N_A [cm^{-3}] contra densidad de corriente J_{SC} mA/cm^2 se puede observar que a bajas concentraciones de $1 \times 10^{15} cm^{-3}$ a $3 \times 10^{15} cm^{-3}$ la densidad de corriente crece linealmente con una pendiente alta, se puede notar una región de saturación en $4 \times 10^{15} cm^{-3}$ a $1 \times 10^{16} cm^{-3}$ de concentración con una densidad de corriente alrededor de los de $39 mA/cm^2$, a partir de las concentración de $11 \times 10^{16} cm^{-3}$ la densidad de corriente empieza a decaer conforme la concentración aumenta, debido a la baja movilidad por el aumento de N_A ; marcado en una estrella roja la concentración de $7 \times 10^{16} cm^{-3}$ la cual corresponde a los $35.2 mA/cm^2$ de la celda record de kesterita.

En la Figura 4.10 se estudia la eficiencia de la celda solar contra la variación de la concentración de portadores de la capa de CZTSSe, se puede observar un crecimiento parabólico en las diferentes funciones de trabajo sin embargo la función de trabajo de 5 eV es más tenue, no presenta la cresta generada en las otras curvas, esta grafica se caracteriza por una región de saturación a partir de la concentración de $1 \times$

10^{19}cm^{-3} , también podemos notar las máximas eficiencias en esta región, para la función de trabajo de 5 eV el máximo lo tiene en la concentración de $7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ con un valor de 6.725% de eficiencia, para las funciones de trabajo de 5.2 eV y 5.3 eV las máximas eficiencias lo alcanzan en la concentración de $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ con los valores de 13.10% y 13.69% de eficiencias, respectivamente. También se muestra la eficiencia de la celda record del 12.6% con su respectiva concentración.

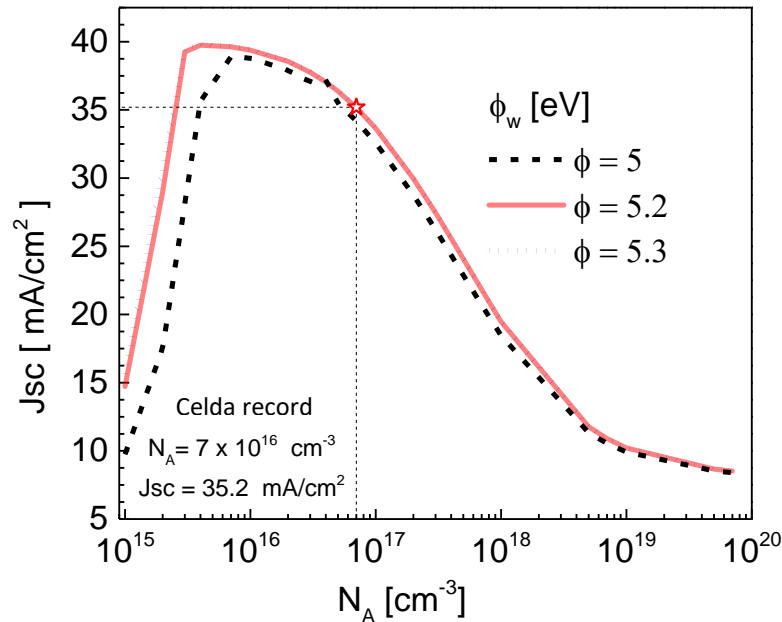


Figura 4.9. Variación de la concentración N_A de la capa de CZTSSe contra la densidad de corriente de la celda solar en modo DOS.

En la Figura 4.11 podemos observar el factor de llenado de la celda solar contra los cambios de concentración en la capa absorbente, es notorio un crecimiento del factor de llenado conforme la concentración de portadores aumenta, podemos observar que a concentraciones de $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ las curvas de las funciones de trabajo correspondientes a 5.2 eV y 5.3 eV son similares.

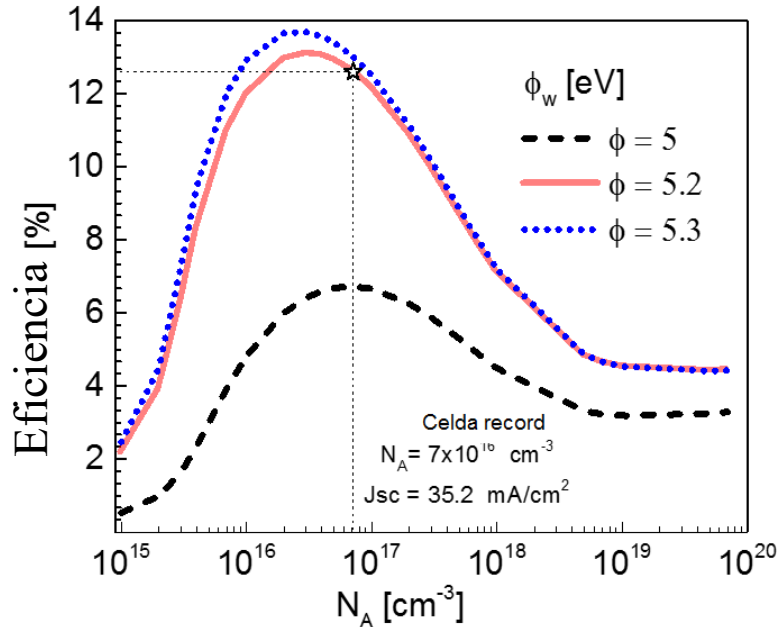


Figura 4.10. Variación de la concentración N_A de la capa de CZTSSe contra la eficiencia de la celda solar en modo DOS.

La densidad de corriente, la eficiencia, el factor de llenado y el V_{oc} se comportan de distinta manera ante la variación de concentración de portadores de la capa absorbente, aunque el V_{oc} no fue analizado en esta simulación, es sabido que el V_{oc} es proporcional al aumento de la concentración de portadores por lo que ante el aumento de la concentración el V_{oc} se comporta de manera lineal [25].

En la Figura 4.9 mostramos densidad de 35 mA/cm^2 en una concentración de $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, pero podemos notar que la concentración de $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ tiene el mismo valor de densidad de corriente, pero esta concentración no puede ser la concentración de la celda record porque en las Figura 4.10 y 4.11 esta concentración tiene baja eficiencia de 5.2% y bajo factor de llenado de 37%. Por lo contrario en la Figura 4.11 el factor de llenado aumenta con el aumento de la concentración sin embargo en las Figuras 4.9 y 4.10, las curvas disminuyen con el aumento de la concentración, es la región de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ y $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ donde los valores de la densidad de corriente, la eficiencia y el factor de llenado son óptimos. La Figura 4.10 muestra que bajar la concentración a $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ podría mejorar la eficiencia de la celda solar sin comprometer a bajos valores los demás parámetros eléctricos lo que aumentaría la movilidad en el dispositivo.

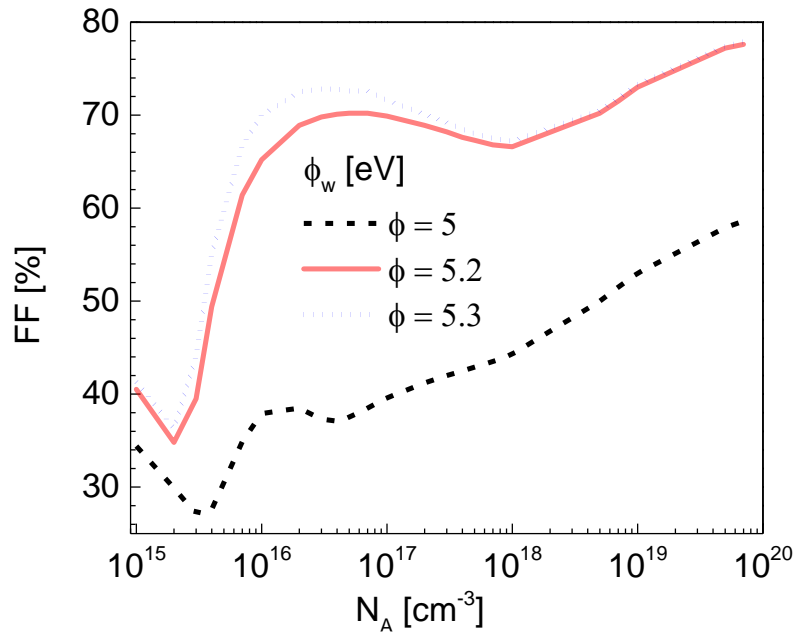


Figura 4.11. Variación de la concentración N_A de la capa de CZTSSe el factor de llenado de la celda solar en modo DOS.

4.5 Eficiencia cuántica externa

En la Figura 4.12 se muestra la eficiencia cuántica EQE simulada en la polarización de voltaje 0 V, -1 V que fue simulada por wxAMPS, y es comparada con la EQE reportada de la celda record, con estos datos es posible calcular la eficiencia cuántica interna $IQE = EQE / ((1 - R))$ donde R es la reflectividad [7], así mismo la eficiencia cuántica externa sirve para calcular la banda prohibida del CZTSSe del borde de absorción usando la derivada de la IQE con respecto a E , la celda solar record y la anterior celda solar record reportan una banda prohibida de 1.13 eV, cerca del material CIGSSe (1.14 eV) de esta manera se facilita la comparación entre las características de la celda. En la Figura 4.12 se observa la celda record y más notorio en la simulación de voltaje de -1V, que hay un decaimiento débil entre los 1000 nm y 1400 nm más allá de borde la banda, normalmente este decaimiento débil se interpreta como un corta difusión de longitud de portadores minoritarios [17].

La simulación a -1V es la que muestra resultados parecidos a la EQE experimental indicando una longitud de difusión de portador relativamente larga comparada a la

anchura de agotamiento. También es posible que el decaimiento débil podría deberse a otro factor como la falta de homogeneidad espacial de la capa absorbente debido a fluctuación de la banda prohibida con una distribución gaussiana [17].

La *EQE* reducida a mayores longitudes de onda se debe a la menor anchura de agotamiento reportado en la literatura. Por consiguiente, los pares electron-huecos generados más lejos de la unión *p – n*, principalmente por los fotones de longitud de onda larga debido a su menor coeficiente de absorción, se recombinan antes de que puedan alcanzar la región de agotamiento, resultando en una menor eficiencia cuántica.

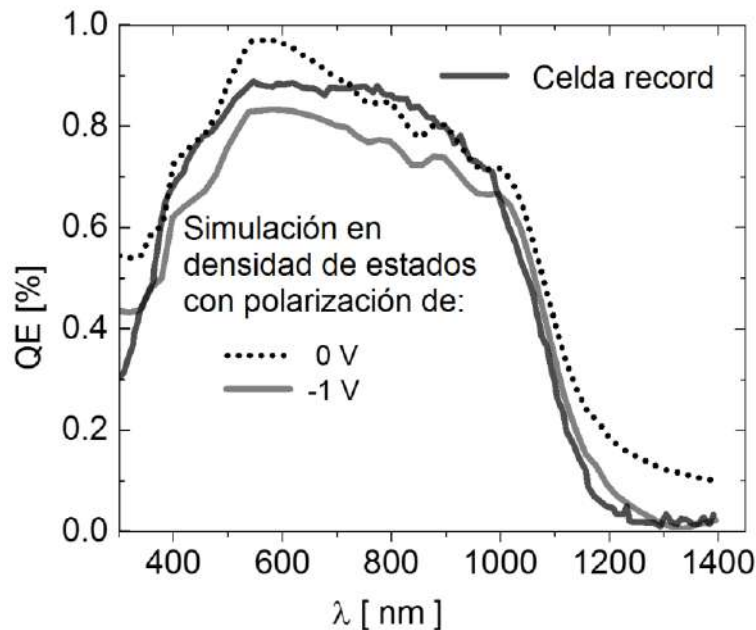


Figura 4.12. Eficiencia cuántica simulada en 0 V y -1 V comparada con la celda record

4.6 Densidades de defectos profundos y de cola en el volumen del CZTSSe

Los defectos de cola y profundos son uno de los mayores factores de déficit del voltaje de corto circuito V_{OC} y una baja densidad de corriente J_{SC} los modelos matemáticos descritos por las ecuaciones 3.12 y 3.13.

La densidad de estados de defecto (DOS) es modelada como un conjunto de estados de cola de las bandas decayendo exponencialmente y una distribución gaussiana de estados en medio del ancho de banda, la densidad final de estados (DOS) fue se presenta de nuevo en este capítulo.

$$g_A(E) = G_{AO} \exp\left(\frac{E - E_c}{E_A}\right) + N_{AG} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\frac{E - E_{ACPG}}{w_{DSAG}}\right]^2\right\} \quad (a)$$

$$g_D(E) = G_{DO} \exp\left(\frac{E_V - E}{E_D}\right) + N_{DG} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\frac{E - E_{DONG}}{w_{DSDG}}\right]^2\right\} \quad (b)$$

Donde las secciones de las ecuaciones sombreadas son las ecuaciones para los defectos de cola en la ecuación (a) presenta la ecuación para los estados de la cola de tipo aceptor que salen de la banda de conducción. Mientras que la ecuación (b) muestra la ecuación para los estados de cola de tipo donante que sale de la banda de valencia, ambas ecuaciones descritas en el Capítulo 3. Donde (E_A y E_D) son las energías características de decaimiento que determinan las pendientes de sus respectivas colas, los prefactores (G_{AO} y G_{DO}), (estados por volumen por energía) en estas ecuaciones se describe por sus densidades de interceptación en el borde de banda de conducción y valencia.

Los ecuaciones presentan las densidades de estados profundos, las densidades de estados profundos en el material se comporta con distribuciones gaussianas, el DOS se describe por su densidad total de estados (N_{AG} y N_{DG}), su energía característica de decaimiento (w_{DSAG} y w_{DSDG}), y suspicos (E_{ACPG} y E_{DONG}) en la banda Conducción y bandas de valencia.

Los modelos descritos para densidad de estados (DOS) en conjunto con los parámetros de defectos de la tabla VII para el CZTSSe son utilizados para representar de una manera visual cómo se comportan los defectos en ancho de banda de 1.13 eV de la capa absorbete de CZTSSe, esta se muestra en la Figura 4.13.

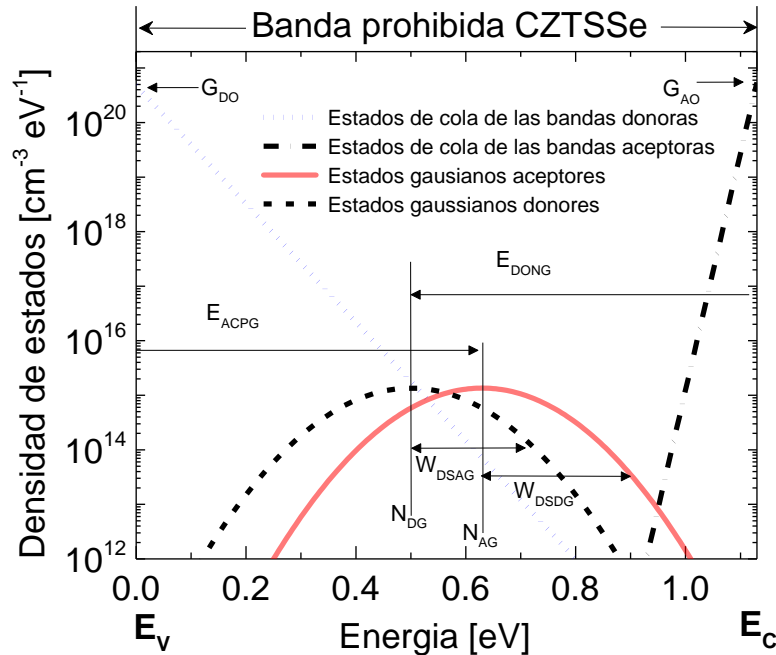


Figura 4.13. Densidades de estados de defectos profundos y de colas en el CZTSSe.

Se puede observar un decaimiento bastante rápido con una pendiente más inclinada de las densidades de estado de cola aceptoras mientras las densidades de la cola de tipo donante decaen con una pendiente menos pronunciada con un decaimiento de 0.8 eV en $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ el los defectos profundos se observa un desfase debido a que tanto las densidades de estados donores como aceptores tiene diferentes desviaciones estándar en el material.

4.7 Comparación con resultados experimentales

En la Figura 4.14 se observa las características J-V de la simulación en densidad de estados (DOS) y se compara con las características J-V de la celda record, también se incluye una predicción de la celda record mejorando algunos parámetros de esta celda. En la Figura 4.14 se incluye una Tabla donde se muestra la simulación en DOS, como se ajusta a la celda record donde se obtiene buenos resultados, de la simulación con un voltaje de corto circuito de $V_{OC} = 513 \text{ mV}$ una densidad de corriente de $J_{SC} = 35.172 \text{ mA/cm}^2$ una eficiencia de $\eta = 12.6 \%$ y un factor de llenado de $FF = 70.2 \%$, en comparación con la celda record con un voltaje de corto circuito de $V_{OC} = 513.4 \text{ mV}$ una densidad de corriente de $J_{SC} = 35.2 \text{ mA/cm}^2$ una eficiencia de $\eta = 12.6 \%$ y un factor de

llenado de $FF = 69.8\%$ en la características $J-V$ de la predicción, se simuló la celda solar de kesterita mejorando la concentración de portadores $N_A = 3 \times 10^{16}$, mejoramos las alturas de barrera a 0.8 eV de altura de barrera las velocidades de recombinación de electrones a 1×10^7 cm/s en del contacto trasero, se mejoró la movilidad a 18 cm²/V.S en la capa de CZTSSe. Teóricamente se puede lograr esto el problema sería mejorar la celda experimentalmente se propone depositar el Molibdeno en varias capas y cada capa dopada de diferente manera, se propone dopar el CdS con Zn o con Ga.

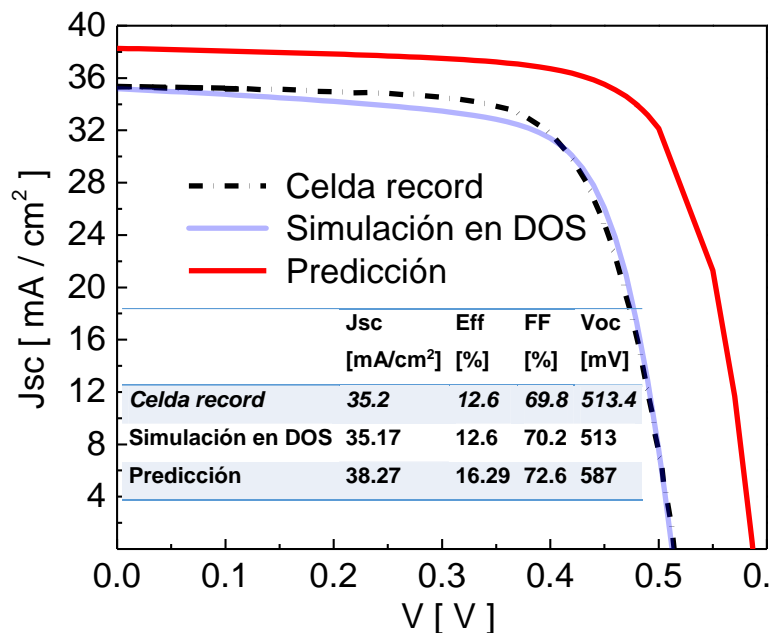


Figura 4.14. Curva $J-V$ de la predicción de la próxima eficiencia de la celda solar de CZTSSe comparada con la simulación en DOS y la celda Record.

La altura de barrera en la interfaz metal-absorbente es un parámetro importante para mejorar la celda, y para evaluar la emisión termiónica hay dos alturas de barrera que pueden ser importantes en la del contacto frontal y la del contacto trasero.

Pero pondremos énfasis en el contacto trasero porque en los formadores de barrera de superficie metálicos, nos interesan las interfaces donde las capas superficiales defectuosas se producen inadvertidamente entre el metal y el absorbedor, y sirve como un bloqueo de portadores mayoritario con el fin de afectar significativamente al transporte. Las velocidades de recombinación son tomadas en cuenta para mejorar la

celda solar S_p caracteriza la efectividad de los huecos superficiales en la oxidación de las especies de electrolitos reducidos en la interfaz electrólito-semiconductor, mientras que S_n caracteriza la eficacia de los electrones superficiales en la reducción de las especies de electrolitos oxidados en la interface. El primero es el proceso crítico para la continuidad de la fotocorriente; Este último es un proceso de pérdida. En otras palabras, el transporte en la celda solar y la cinética en la superficie de electrólito-semiconductor (representada por S_n y S_p), se toman como pasos limitadores de velocidad (es decir, controladores).

La movilidad es otro parámetro por el cual se puede mejorar la celda de igual manera mejoraría la densidad de corriente en la celda solar de CZTSSe, y por ende la eficiencia, lo que determina la movilidad en los materiales amorfos como lo es la capa de CZTSSe son los defectos presentes en el ancho de banda prohibida, los tamaños de grano es un cantidad importante que hay que tener en cuenta para mejorar la movilidad, la solución podría centrarse en un recocido después de la fabricación de este último; En las celdas solares CZTSe co-evaporadas, el uso del grabado KCN (grabado electrolítico) antes del recocido mejoró cada característica de rendimiento de la celda solar tanto para las muestras de precursores pobres en Cu como para las ricas en Cu. Se sugirió que el paso de grabado podría haber conducido a la formación de interfaces con menos defectos o la mejora de las propiedades de la región de agotamiento.

También se propone la mejora de la concentración de portadores a un nivel óptimo, con fundamento a las discusiones de la Figura 4.9 y 4.10 todo lo anterior también podría mejorarse dopando del CdS con ZnS mejoraría el transporte de portadores a los contactos por que el ZnS tiene propiedades metálicas que ayudarían a la movilidad en la celda solar [26].

También podría mejorarse el contacto trasero con un depósitos de molibdeno en varias capas y cada capa dopada de distinta manera de menor a mayor concentración para traducirse en un mejor contacto óhmico [27].

Se reporta que la mejora de la eficiencia puede lograrse en CZTSSe por grados de ancho de banda. La literatura reporta que el incremento del ancho de banda

gradualmente, reduce las alturas de barreras entre las interfaces de las capas que conforman la celda solar de kesterita, lo que incrementa el V_{oc} y la corriente J_{sc} . [28]

Todas estas mejoras en la simulación predicen una próxima eficiencia en las celdas solares de CZTSSe las cuales dan como resultado un $V_{oc} = 587\text{ mV}$ una densidad de corriente de $J_{sc} = 38.7\text{ mA}$ una eficiencia de $\eta = 16.29\%$ y un factor de llenado de $FF = 72.6\%$.

En la Tabla VIII los parámetros eléctricos de la simulación se comparan contra resultados experimentales de la celda solar de CZTSSe y la celda de CIGS como se puede observar los anchos de banda prohibida son similares en todos las celdas lo que facilita la comparación de las celdas solares de kesterita.

Tablas VII comparativas con resultados experimentales

Celda	$E_g[eV]$	$\eta[\%]$	$V_{oc}[mV]$	$J_{sc}[mA.cm^{-2}]$	$FF[\%]$
CZTSSe-1	1.13	12.6	513.4	35.2	69.8
CZTSSe-2	1.13	11.1	459.8	34.5	69.8
CIGS	1.14	21.7	730	35.7	77.7
Predicción	1.13	16.29	587	38.7	72.6
Simulación en DOS	1.13	12.6	513	35.172	70.2
Simulación en tiempo de vida	1.13	12.447	518	35.929	66.9

4.8. Comparación de las densidades de estados de la celda solar de CZTSSe contra la celda de CIGS

En la Figura 4.15 se puede observar los defectos profundos del CZTSSe comparados con los defectos del CIGS, los parámetros con los que se calculó los defectos del CZTSSe se muestra en la Tabla VII, y los parámetros de defectos de CIGS se sacaron de la literatura y evaluadas en las ecuaciones (a) y (b) de la sección 6 de este capítulo. Los defectos expuestos en la figura muestran una distribución gaussiana, en las gaussianas del CZTSSe muestran diferentes posiciones de los picos en las gaussianas donaras E_{DONG} y aceptaras E_{ACPG} , en los defectos profundos del CIGS los picos de las gaussianas coinciden pero muestran una mayor desviación estándar (w_{DSAG} y w_{DSDG}), en comparación con las del CZTSSe.

En la Figura 4.16 se observa los defectos de cola del CZTSSe tanto colas en la banda donora y la cola en la banda de aceptores, comparada con los defectos de cola de la

celda solar de CIGS, se puede ver que las bandas de la celda de CZTSSe se prolongan por todo la banda prohibida, la más notoria es la banda donara que decae cerca del 0.6 eV.

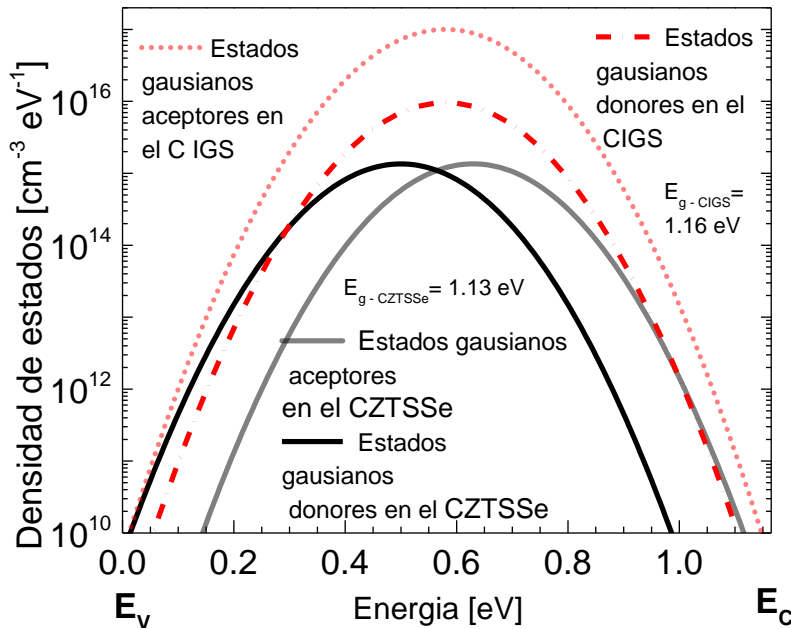


Figura 4.15. Defectos profundos del CZTSSe contra los defectos del CIGS.

La existencia de bandas de colas son responsables del déficit del V_{OC} . Sin embargo, el déficit de V_{OC} muestra una mayor dependencia de E_g , con el mejor ajuste a los datos que se obtienen para el déficit aun mostrado en la predicción de la celda de CZTSSe. Este aumento en el déficit del V_{OC} con E_g es inconsistente con el modelo simple de fluctuación de ancho de banda donde se supone que la densidad de estados en las colas se descompone con una distribución gaussiana correspondientes a los defectos profundos. Combinando estos resultados con las mediciones de V_{OC} , sin embargo para un material desordenado con fluctuaciones del potencial electrostático, dependiendo de la correlación entre los defectos complejos y el tipo de defectos que se están analizando. Las fluctuaciones del ancho de banda en el material CZTSSe debido a las fluctuaciones de potencial electrostático, lo que conduce a la formación de defectos de cola, las facetas no deseadas del material presentes el ancho de banda son las causas

de los defectos profundos, a mitad del ancho de banda se observa una combinación de defectos profundos aceptores y donores.

Esta reportado que al aumentar la concentración de Se en el material CZTSSe reduce los defectos de cola y profundos en el CZTSSe por que le brinda mejor estabilidad al material, podría decirse que el aumento de Se es favorable para las celdas solares de CZTSSe, sin embargo se ha encontrado que en altas concentraciones de Se, se reduce la movilidad y el tiempo de vida de los portadores mayoritarios, lo cual conduce al déficit del V_{oc} , en celdas solares de CIGSSe el aumento de selenio ha sido favorable pero el material CIGS es más estable y no presenta las fases indeseadas en el ancho de banda ni fluctuaciones tan drásticas de potencial electrostático lo que fundamenta los bajos defectos en el CIGS.

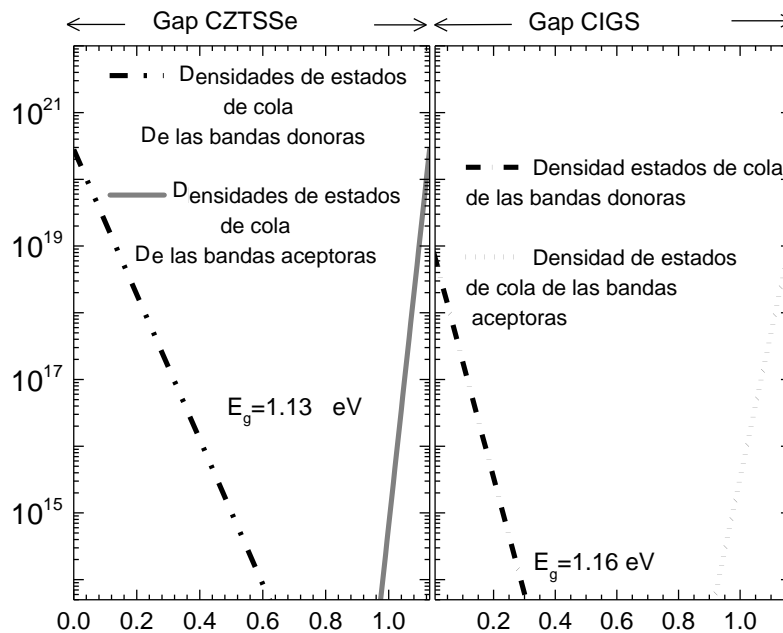


Figura 4.16. Defectos de cola del CZTSSe contra los defectos de cola del CIGS.

Los resultados escritos en este capítulo fueron publicados en la revista Journal of Material Science: Material in Electronic con el nombre de “Trap density simulations on CZTSSe solar cells with AMPS-1D” [29].

Conclusiones

En resumen podemos decir que la física de semiconductores existentes se puede reproducir trabajos experimentales por medio de una simulación, los métodos numéricos ayudan a dar una respuesta más exacta a esta simulación.

La simulación en tiempo de vida se obtuvieron resultados muy buenos y se logró el ajuste con la curva de la celda solar record de 12.6%, aunque los resultados no fueron al 100%, se tuvieron errores casi nulos, pudiendo decir que el conjunto de parámetros para la celda solar simula son datos confiables propios de la celda solar de CZTSSe, como este método no ofrece un estudio de las densidades de estados de la capa absorbente de CZTSSe.

Se procedió con una segunda simulación la cual es en modo densidad de estados, donde se extrajeron parámetros de defectos para la celda solar de CZTSSe la mayoría de los parámetros para la capa absorbente fueron optimizados.

Esta simulación tuvo excelentes resultados el ajuste a la celda solar record del 12.6% el ajuste fue total que los errores fueron casi despreciables, cabe mencionar que los parámetros de defectos expuestos en la Tabla VII no se encuentran reportados en la literatura, algunos reportan datos de otras tecnologías como lo es el CIGS o *a-Si*, los trabajos experimentales son casi nulos de la gran variedad de literatura enfocados a los materiales basados en CZTS.

Se realizó una tercera simulación mejorando la movilidad, las alturas de barrera de los contactos trasero y frontal, la concentración de portadores, entre otros parámetros que nos proporcionaron información de una predicción con una eficiencia de 16.29% que puede alcanzar la celda de CZTSSe donde hubo un incremento de V_{oc} y de la corriente J_{sc} .

Referencias

- [1] Shockley, William, and Hans J. Queisser 1961 Detailed Balance Limit of Efficiency of P-N Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics* 32(3): 510.
- [2] P. Jackson , D. Hariskos , E. Lotter , S. Paetel , R. Wuerz , R. Menner, W. Wischmann , M. Powalla , *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2011**, 19, 894.
- [3] Susanne Siebentritt, (2013) Why are kesterite solar cells not 20% efficient, Laboratory for Photovoltaics, University of Luxembourg, 41, rue du Brill, 4422 Belvaux, Luxembourg.
- [4] Huang, Tang Jiao, Xuesong Yin, Guojun Qi, and Hao Gong 2014 CZTS-Based Materials and Interfaces and Their Effects on the Performance of Thin Film Solar Cells: CZTS-Based Materials and Interfaces and Their Effects on the Performance of Thin Film Solar Cells. *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 8(9): 735–762.
- [5] Maeda, T., Nakamura, S., & Wada, T. (2009). Electronic structure and phase stability of In-free photovoltaic semiconductors, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ by first-principles calculation. In *MRS Proceedings* (Vol. 1165, pp. 1165-M04). Cambridge University Press.
- [6] Li, J. B., Chawla, V., & Clemens, B. M. (2012). Investigating the role of grain boundaries in CZTS and CZTSSe thin film solar cells with scanning probe microscopy. *Advanced Materials*, 24(6), 720-723.
- [7] Todorov, T. K., Tang, J., Bag, S., Gunawan, O., Gokmen, T., Zhu, Y., & Mitzi, D. B. (2013). Beyond 11% efficiency: characteristics of state-of-the-art Cu_2ZnSn (S, Se) 4 solar cells. *Advanced Energy Materials*, 3(1), 34-38.
- [8] Ki, W., & Hillhouse, H. W. (2011). Earth-Abundant Element Photovoltaics Directly from Soluble Precursors with High Yield Using a Non-Toxic Solvent. *Advanced Energy Materials*, 1(5), 732-735.
- [9] Wang, W., Winkler, M. T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K., Zhu, Y., & Mitzi, D. B. (2014). Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4(7).
- [10] Morales-Acevedo A. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2006;90:2213–20.
- [11] Shang X, Wang Z, Li M, Zhang L, Fang J, Tai J, et al. *Thin Solid Films* 2014;550:649–53.
- [12] Conde, J., Mejia, I., Aguirre-Tostado, F. S., Young, C., & Quevedo-Lopez, M. A. (2014). Design considerations for II–VI multi-gate transistors: the case of cadmium sulfide. *Semiconductor Science and Technology*, 29(4), 045006.

- [13] An, Z., Xiao-Ru, Z., Li-Bing, D., Jin-Ming, L., & Jian-Lin, Z. (2011). Numerical study on the dependence of ZnO thin-film transistor characteristics on grain boundary position. *Chinese Physics B*, 20(5), 057201.
- [14] Repins, I. L., Moutinho, H., Choi, S. G., Kanevce, A., Kuciauskas, D., Dippo, P., & Wei, S. H. (2013). Indications of short minority-carrier lifetime in kesterite solar cells. *Journal of Applied Physics*, 114(8), 084507.
- [15] Mendis, B. G., Goodman, M. C., Major, J. D., Taylor, A. A., Durose, K., & Halliday, D. P. (2012). The role of secondary phase precipitation on grain boundary electrical activity in Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) photovoltaic absorber layer material. *Journal of applied physics*, 112(12), 124508.
- [16] Patel, M., & Ray, A. (2012). Enhancement of output performance of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells—a numerical simulation approach and comparison to experiments. *Physica B: Condensed Matter*, 407(21), 4391-4397.
- [17] Wang, W., Winkler, M. T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K., Zhu, Y., & Mitzi, D. B. (2014). Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4(7).
- [18] R. Scheer, H.W. Schock, Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices, Wiley-VCH, 2011.
- [19] D. Mitzi, O. Gunawan, T. Todorov, K. Wang, S. Guha, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 95 (6) (2011) 1421.
- [20] D.A.R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, D.B.Mitzi, Prog. Photovolt. Res. Appl. 20 (2012) 6.
- [21] Cui, H., Liu, X., Liu, F., Hao, X., Song, N., & Yan, C. (2014). Boosting Cu₂ZnSnS₄ solar cells efficiency by a thin Ag intermediate layer between absorber and back contact. *Applied Physics Letters*, 104(4), 041115.
- [22] M. Diaconu, H. Schmidt, H. Hochmuth, M. Lorenz, H. von Wenckstern, G. Biehne, D. Spemann, y M. Grundmann, “Deep defects generated in n-conducting ZnO:TM thin films”, Solid State Commun., vol. 137, núm. 8, pp. 417–421, feb. 2006.
- [23] A. Kanevce, I. Repins, y S.-H. Wei, “Impact of bulk properties and local secondary phases on the Cu₂(Zn,Sn)Se₄ solar cells open-circuit voltage”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 133, pp. 119–125, feb. 2015.
- [24] Fonash, S., Arch, J., Cuiffi, J., Hou, J., Howland, W., McElheny, P. & Zhu, H. (1997). A manual for AMPS-1D for Windows 95/NT. *The Pennsylvania State University*, 10-31.
- [25] Böer, K. W. (2014). Handbook of the physics of thin-film solar cells. Springer Science & Business.

[26] Yang, Y., Chen, O., Angerhofer, A., & Cao, Y. C. (2006). Radial-position-controlled doping in CdS/ZnS core/shell nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 128(38), 12428-12429.

[27] Gong, Y., Liu, Z., Lupini, A. R., Shi, G., Lin, J., Najmaei, S., & Terrones, H. (2013). Band gap engineering and layer-by-layer mapping of selenium-doped molybdenum disulfide. *Nano letters*, 14(2), 442-449.

[28] ACS Appl. Mater. Interfaces 201574927391-27396, Publication Date: November 23, 2015 <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09054>

[29] J Conde, I Zuñiga, H Vilchis, N Hernandez-Como, F Pola-Albores and J Pantoja, Trap density simulations on CZTSSe solar cells with AMPS-1D, *Journal of Mat Scienc: Mat in Electronic* (2018) 29: 15445. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9075-3>.

Capítulo 5. Conclusiones.

- ❖ Como una perspectiva se puede decir de los materiales basados en CZTS son una alternativa prometedora a otros materiales absorbentes probados como GaAs, CdTe y CIGS debido a la no toxicidad, la abundancia elemental y la capacidad de producción de sus componentes, así como el alto rendimiento demostrado por los últimos eficiencias de 12.6 %. Sin embargo, las eficiencias logradas hasta ahora aún no alcanzan la eficiencia requerida para la viabilidad comercial de manera significativa.

Tomando en cuenta que la arquitectura de las celdas solares basadas en CZTS y CIGS son similares, las celdas solares basadas en CZTS no logran el desempeño de las celdas solares de CIGS, el peor desempeño de las celdas solares basadas en CZTS debe ser debido a las regiones que son exclusivas de la capa absorbente de CZTS, es decir, la mayor parte del material absorbente, y sus regiones de frontera, como los límites de grano del material absorbente, la interfaces del material absorbente / contacto trasero, y la interfaz del material absorbente / capa buffer.

- ❖ En este trabajo, en base al estudio de las simulaciones y comparación con resultados experimentales, se han discutido las cuestiones relativas a la interfaz material absorbente / contacto trasero de la celda solar de CZTSSe y la densidad de estados de defectos profundo y de cola; una cuestión es la presencia de una

mayor densidad de defectos cargados que conduce a densidades de estados de cola y un tiempo de vida de portadores minoritarios más corta. El primero contribuye a una mayor deficiencia de V_{oc} mientras que el segundo contribuye a una eficiencia de recolección de la corriente más pobre. Se ha reportado que la mayor densidad de defectos cargados se debía a la gran concentración de los defectos contra el sitio Cu y Zn , dando lugar a la formación de pares de donantes aceptoras tales como $[Cu-Zn + Zn + Cu]$. Para reducir la concentración de tales defectos cargados, se puede usar un tratamiento de post-recocido a baja temperatura.

- ❖ El estudio de la simulación en densidad de estados, arroja información de la formación de fases secundarias con un espacio de banda menor que el espacio de banda del material absorbente conduce a una deficiencia de V_{oc} más grande a medida que introducen estados electrónicos dentro del intervalo de banda del material absorbente que pueden actuar como trampas y centros de recombinación. Esto aumenta la tasa de recombinación, bajando el V_{oc} . Por otra parte, la formación de fases secundarias con un intervalo de banda mayor que la banda del material absorbente estrecha las vías de conducción para el transporte del portador de carga, bajando el FF de la celda solar.
- ❖ Un último análisis en las simulaciones nos permiten proponer la siguiente eficiencia para la celda de CZTSSe del 16.2% en la que se proponen mejoras para aumentar el V_{oc} , FF y el J_{sc} de nuestro material cuaternario. Los numerosos problemas no resueltos para las celdas solares basadas en CZTS son emocionantes para la investigación, ya que implica que el potencial de mejoras en la eficiencia de las celdas solares basadas en CZTS es considerable. La resolución de estos problemas exigirá una comprensión más profunda de las causas subyacentes y el desarrollo de soluciones tecnológicas. De este modo, la aplicación práctica de celdas solares basadas en CZTS para satisfacer las necesidades energéticas del mundo estará más cerca conforme se logre una mayor compresión y el desarrollo tecnológico.

Productividad

- Se expuso un poster en el XXV International Materials Research Congress (IMRC) con el tema: “Trap density in kesterite cztsse solar cells using amps-1D simulation” [1].
- Se hizo una estancia, bajo la asesoría del Dr. Norberto Hernández Como, en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías (CNMM) del IPN el cual se distingue por proporcionar servicios de última generación en el área de nanociencias y nanotecnologías a las unidades académicas del IPN, a los investigadores y estudiantes de posgrado, [2].
- Se publicó un artículo donde se exponen los resultados de trabajo de tesis en la revista “Journal of Materials Science Materials in Electronics” con el nombre Trap density simulations on CZTSSe solar cells with AMPS-1D [3].

Trabajos futuros.

Los resultados obtenidos por este trabajo, en base a las simulaciones y las características de la celda solar teórica de CZTSSE desarrollada, se propuso como trabajo futuro, simulaciones en 2D y 3D en el programa Silvaco Atlas.

También se propone trabajar en la caracterización de la celda solar de CZTSSe. Por otro lado se propone seguir trabajando en la mejora del modelo teórico de la capacidad con la perspectiva de perfeccionar la fidelidad en la reproducción de los espectros experimentales y, consecuentemente, la extracción de los parámetros de los defectos.

[1] <https://www.mrs-mexico.org.mx/imrc2016/docs/generalprogram.pdf>

[2] <https://www.ipn.mx/nanocentro/>, n.hdz.como@gmail.com

[3] Conde, Jorge & Zuñiga, I. & Vilchis, Heber & Hernández-Como, Norberto & Pola, Francisco & Pantoja Enríquez, Joel. (2018). Trap density simulations on CZTSSe solar cells with AMPS-1D. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 10.1007/s10854-018-9075-3.

Anexos

A1. Entorno AMPS-1D

Es un programa para la simulación de dispositivos de una dimensión para el análisis de estructuras Microelectrónicas y Fotonicas.

Es un único programa de acceso libre que tiene la capacidad para manejar cualquier defecto, y energía de dopaje en la banda prohibida, y la distribución especial, la incorporación de la S-R-H y la recombinación de banda a banda, su incorporación de la estadística de Boltzmann y Fermi-Dirac, su capacidad para manejar diferentes propiedades del material, su tratamiento muy general de los contactos, y su capacidad para manejar el transporte en los dispositivos de bajo de los puntos de voltaje, puntos de luz, o ambos lo hacen una poderosa herramienta de análisis.

El objetivo de AMPS es enseñar cómo las propiedades del material (por ejemplo, banda Prohibida, la afinidad, el dopaje, movilidad, las distribuciones de defectos de estado en las interfaces, etc.) y diseño / estructura de dispositivos, juntos con el control físico de dispositivos y de tal modo la respuesta del dispositivo a la luz, alterando voltaje, y la temperatura.

AMPS permite a los usuarios a aprender los "porqués" de respuesta del dispositivo a una situación dada a través de la exploración y la comparación de diagrama de banda, componentes corriente, de recombinación, generación, y graficas de campo eléctrico disponible de AMPS como una función de la intensidad de la luz, voltaje, temperatura, y la posición.

AMPS-1D funciona con el sistema operativo Microsoft Windows XP, este sistema puede ser instalado en una máquina virtual en otros sistemas operativos, Windows 7 presenta una manera factible de emular Windows XP, con Virtual PC y Windows XP mode, donde ofrece una manera eficaz de trabajar con los sistemas operativos.

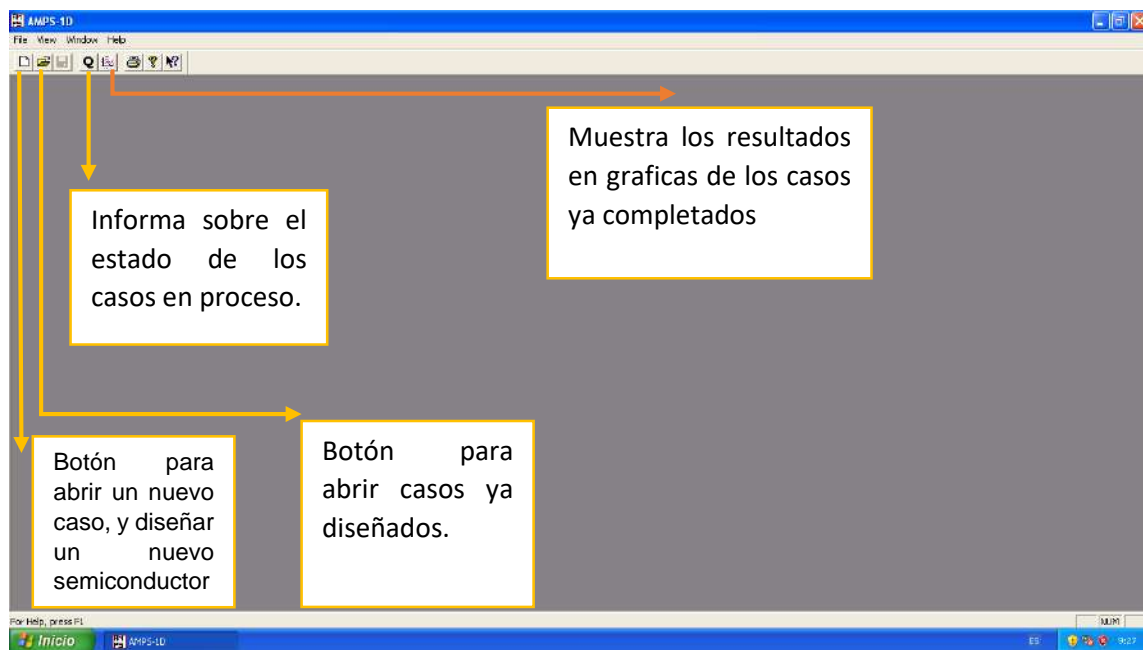


Figura A1. Ventana principal de AMPS-1D

En esta imagen A2 se observa en la parte superior el modelo a simular este puede ser en tiempo de vida o densidad de estado dependiendo de la decisión se activaran las casillas de densidades de tiempo de vida o densidades de estado en información de capas.

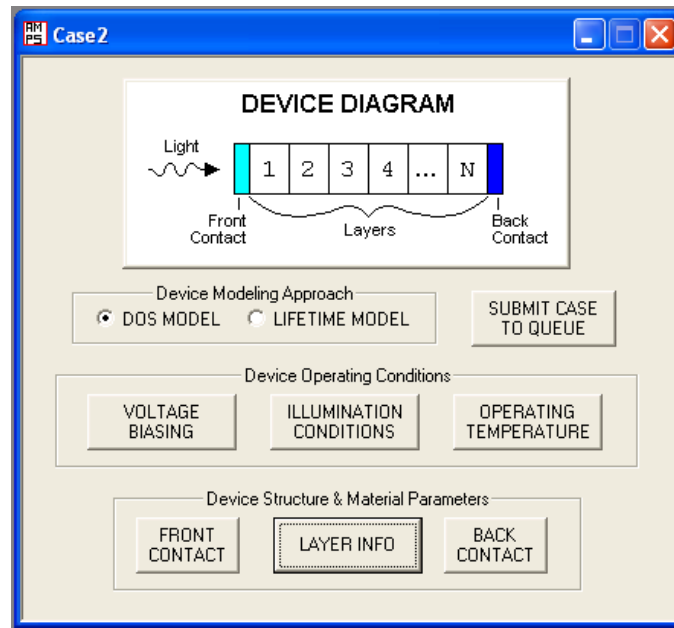


Figura A2. Ventana de un nuevo caso.

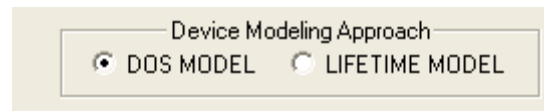


Figura A3. Casilla para el tipo de simulación

En la siguiente imagen exponemos las casillas para condiciones de operación de dispositivo a simular, en esta sección seleccionamos las bias de voltaje donde los resultados serán reflejados, también se muestra las condiciones de iluminación y las temperaturas de operación.

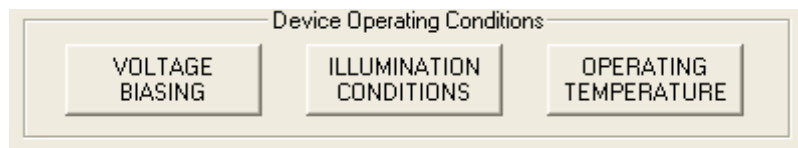


Figura A4. Casilla para condiciones de operación de la simulación

En esta sección podemos encontrar los parámetros del material y se puede diseñar la estructura del dispositivo. Podemos encontrar casillas para diseño de las capas en *INFO LAYER* y el diseño de los contactos frontal y trasero.



Figura A5. Casilla para parámetros de la celda solar

En la imagen siguiente se presenta la sección *INFO LAYER* donde cuenta con otras subsecciones y los parámetros generales de las capas, muestra como agregar capas y como quitarlas, muestra la casilla para diseñar el coeficiente de absorción y los más importantes las casillas donde se ingresan los parámetros de defectos si es que el análisis numérico se realiza en densidad de estados las casillas están marcadas de rojo en la figura, y la casilla marcada de azul muestra la casilla para el ingreso de tiempo de vida del material en caso de que la simulación sea en modo tiempo de vida.

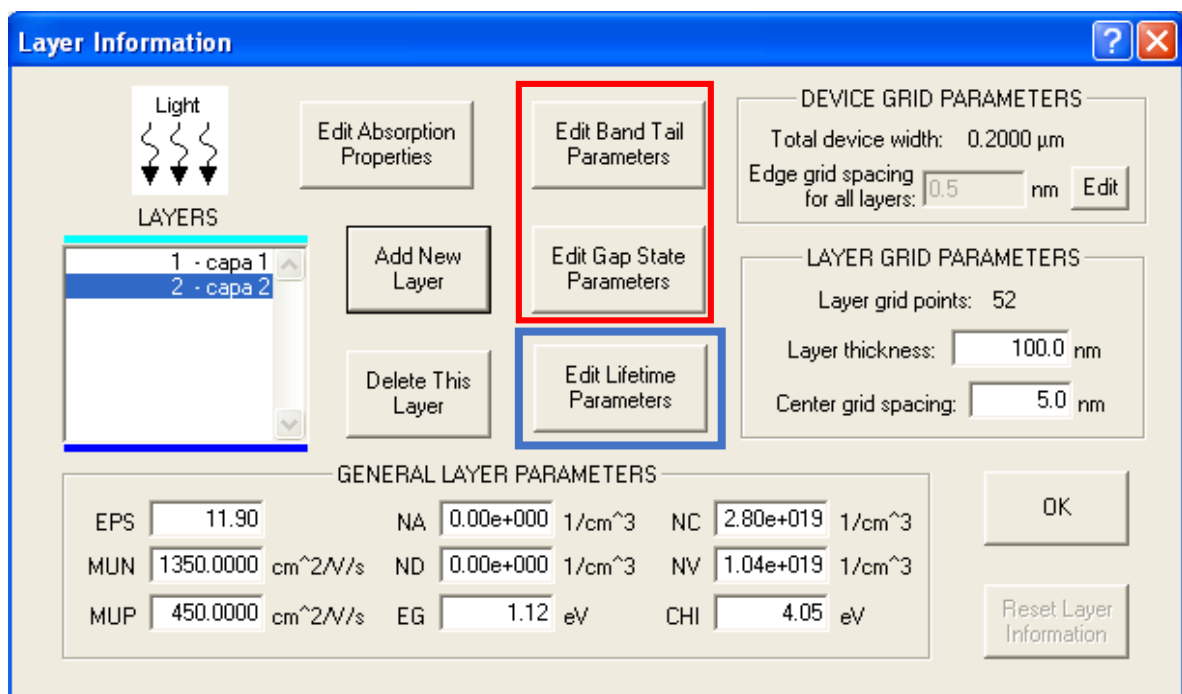


Figura A6. Ventana para la información de las capas y su subsecciones.

En las imágenes siguientes se presentan las subsecciones descritas anteriormente para una vista rápida y conocer el entorno AMPS-1D.

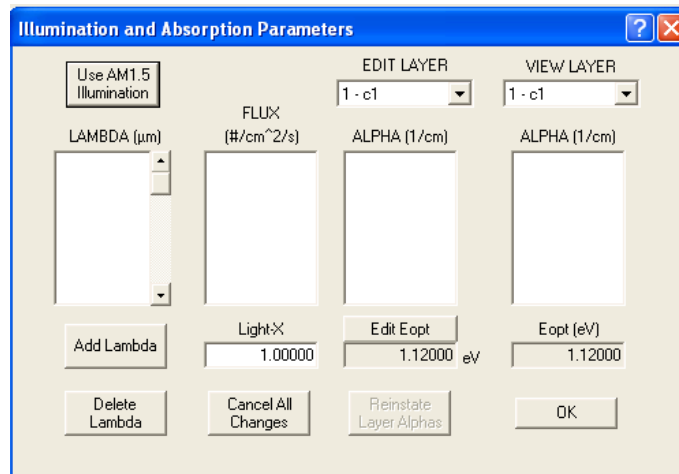


Figura A7. Ventana para el coeficiente de absorción de cada capa y el ancho de banda óptico.

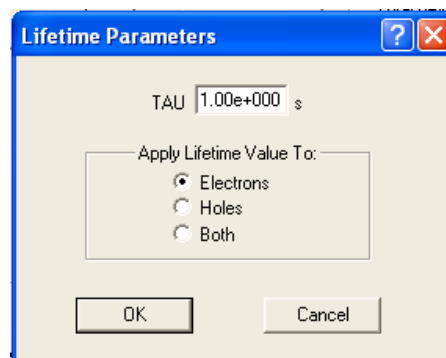


Figura A8. Ventana para la información del tiempo de vida de las capas.

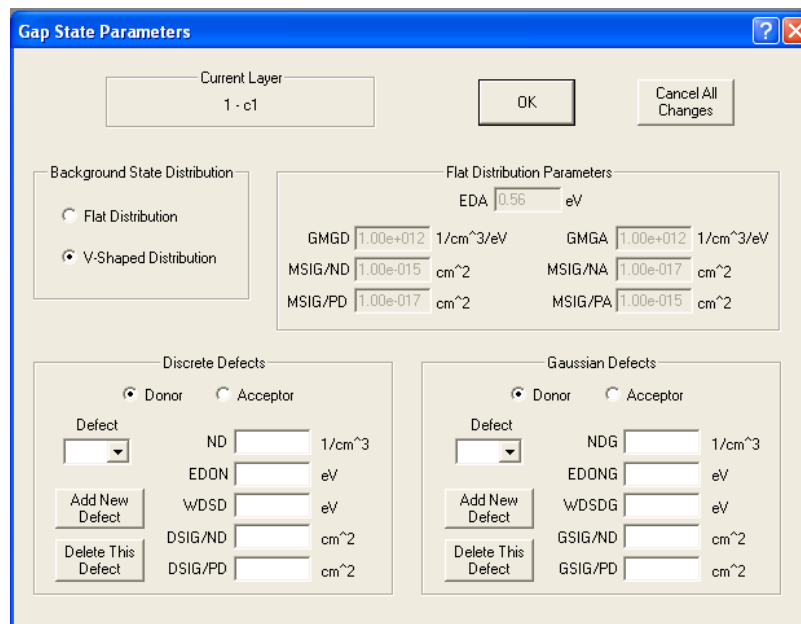


Figura A9. Ventana para los parámetros de los estados de defectos en el gap.

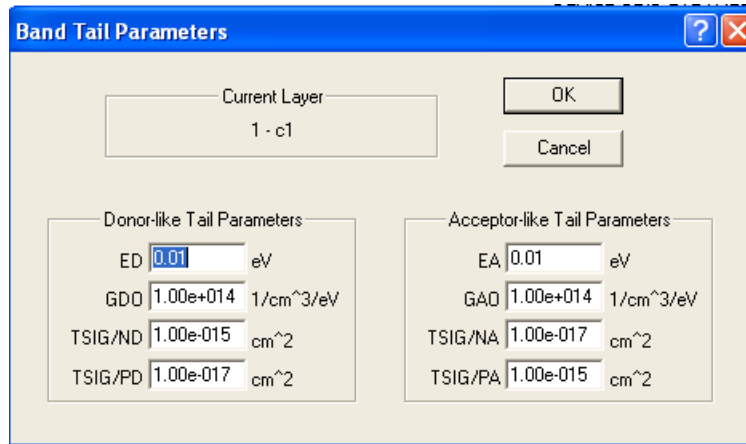


Figura A10. Ventana para los parámetros para las densidades de estados de cola.

A2. Coeficiente de absorción utilizado para la simulación de la celda solar de CZTSSe.

Tabla VIII. Coeficiente de absorción de ZnO, CdS y CZTSSe.


Wavelength nm	Photon Flux #/cm ² /s	Coeficiente de absorción		
		ZnO cm ⁻¹	CdS cm ⁻¹	CZTSSe cm ⁻¹
300.0	2.231E+11	1.62E+05	2.00E+05	55.4786
320.0	2.408E+14	1.69E+05	2.00E+05	54.57015
340.0	1.244E+15	1.60E+05	2.00E+05	47.26623889
360.0	1.775E+15	1.59E+05	1.60E+05	39.498225
380.0	2.458E+15	1.23E+05	1.60E+05	27.90409
400.0	2.720E+15	2.12E+04	1.20E+05	26.57660833
420.0	4.860E+15	1.56E+04	1.10E+05	29.69623333
440.0	5.166E+15	1.35E+04	1.00E+05	30.98137778
460.0	6.746E+15	1.24E+04	9.00E+04	33.6067875
480.0	7.420E+15	1.11E+04	7.00E+04	36.636975
500.0	7.637E+15	9.30E+03	4.00E+04	40.07406429
520.0	7.780E+15	7.05E+03	2.00E+04	43.76488889
540.0	8.209E+15	5.05E+03	2.00E+03	45.88051
560.0	8.451E+15	3.37E+03	1.60E+03	45.75899091
580.0	8.576E+15	2.01E+03	1.10E+03	40.23225

Coeficiente de absorción

Photon Flux	ZnO	CdS	CZTSSe	
600.0	8.738E+15	1.10E+03	1.00E+03	31.292
620.0	8.990E+15	5.27E+02	8.00E+02	25.34834286
640.0	9.038E+15		8.00E+02	20.99333333
660.0	9.089E+15		8.00E+02	18.86092222
680.0	9.478E+15		8.00E+02	16.6888625
700.0	8.852E+15		7.50E+02	15.05482857
720.0	8.902E+15		7.50E+02	14.47065
740.0	8.357E+15		7.50E+02	12.5035375
760.0	9.111E+15		7.50E+02	11.57113
780.0	7.349E+15		7.10E+02	11.9544875
800.0	8.907E+15		7.00E+02	11.73645714
820.0	8.149E+15		7.00E+02	10.40507
840.0	7.840E+15		7.00E+02	9.128725
860.0	8.346E+15		7.00E+02	9.141193333
880.0	8.347E+15		7.00E+02	9.91371
900.0	7.676E+15		7.00E+02	9.7936175
920.0	6.264E+15			8.693083333
940.0	4.483E+15			7.792058333
960.0	3.314E+15			7.211606667
980.0	5.614E+15			7.1470025
1000.0	7.267E+15			7.18434
1020.0	7.286E+15			6.652448
1040.0	7.119E+15			5.67511
1060.0	6.906E+15			4.535084
1080.0	6.609E+15			3.525074
1100.0	6.120E+15			2.69897
1120.0	3.948E+15			2.0376375
1140.0	1.702E+15			1.621242
1160.0	2.593E+15			1.30774
1180.0	4.915E+15			1.171516667
1200.0	5.168E+15			0.964345
1220.0	5.344E+15			0.84406
1240.0	5.703E+15			0.765185

Coeficiente de absorción			
Photon Flux	ZnO	CdS	CZTSSe
1260.0	5.675E+15		0.691626667
1280.0	5.054E+15		0.632065
1300.0	5.266E+15		0.568925
1320.0	4.352E+15		0.5393
1340.0	2.953E+15		0.505223333
1360.0	6.124E+14		0.47176
1380.0	1.493E+12		0.447215
1400.0	2.819E+12		0.4239
1420.0	7.524E+13		0.40543
1440.0	4.149E+14		0.39648
1460.0	1.064E+15		0.36409
1480.0	1.216E+15		0.35329
1500.0	2.339E+15		0.32879
1520.0	3.617E+15		0.32226
1540.0	4.163E+15		0.30344
1560.0	4.210E+15		0.29808
1580.0	3.941E+15		0.28763
1600.0	3.980E+15		0.27265
1620.0	3.763E+15		0.26193
1640.0	3.852E+15		0.25163
1660.0	3.656E+15		0.24499
1680.0	3.592E+15		0.24173
1700.0	3.475E+15		0.22609
1720.0	3.317E+15		0.22609
1740.0	3.008E+15		0.22459
1760.0	2.806E+15		0.22459
1780.0	2.313E+15		0.21146
1800.0	1.255E+15		0.20315
1820.0	2.007E+14		0.19516
1840.0	8.164E+12		0.19001
1860.0	7.059E+10		0.192585
1880.0	2.890E+11		0.18011

A3. Gráficos en AMPS-1D.

En el icono de grafica de la ventana principal  se despliega la venta siguiente de la cual podemos ver los resultados de las simulaciones, esta incluye una variedad de resultados incluidos las curvas J-V en oscuridad y bajo Luz; podemos encontrar botones para observar las gráficas, guardar los datos de las gráficas entre otros.

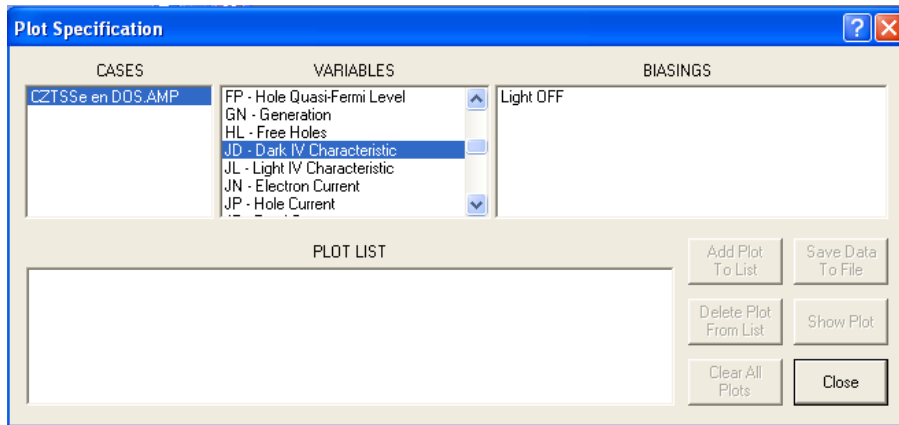


Figura A11. Ventana emergente para los gráficos, resultados de la simulaciones

AMPS-1D cuenta con una herramienta de gráficos en la que se pueden manipular las gráficas cambiando el tamaño, el tipo de escala a visualizar si es lineal o logarítmica, también se puede guardar el grafico como imagen.



Figura A12. Graficos en AMPS-1D, se muestra las curvas J-V en oscuridad y bajo iluminacion de la simulacion de la celda solar de CZTSSe.



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas a 20 de febrero de 2020
Oficio No. DGIP/0181/2020

Asunto: Autorización de impresión de tesis

C. Irving Geovanny Zúñiga Santiz
Candidato al Grado de Maestro en Materiales
y Sistemas Energéticos Renovables
UNICACH
Presente

Con fundamento en la **opinión favorable** emitida por escrito por la Comisión Revisora que analizó el trabajo terminal presentado por usted, denominado **“Estudio de las densidades de estados de trampas en celdas solares de kesterita, por medio de la simulación en AMPS-ID”**, mismo que cumple con los criterios metodológicos y de contenido, esta Dirección a mi cargo **autoriza** la impresión del documento en cita, para la defensa oral del mismo, en el examen que habrá de sustentar para obtener el **Grado de Maestro en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables**.

Es imprescindible observar las características normativas que debe guardar el documento impreso, así como realizar la entrega en esta Dirección de un ejemplar empastado.

Respetuosamente
“Por la Cultura de mi Raza”

Dr. Ricardo David Estrada Soto
Director General



DIRECCION DE INVESTIGACION
Y POSGRADO



C.c.p. Lic. Aurora E. Serrano Roblero. Secretaria Académica UNICACH. - Para su conocimiento
Dr. Pascual López de Paz. Director del IIIER UNICACH. - Para su conocimiento
Mtro. Luis Alberto Hernández Domínguez. Coordinador académico de la MMySER UNICACH. - Para su conocimiento.

Expediente
*RDES/rags

Libramiento Norte Poniente No.1150, Colonia Lajas Maciel
CP 29039, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas
Tel: (961)6170440 Ext. 4360
investigacionyposgrado@unicach.mx