

MODELIZACIÓN NUMÉRICA PARA EL ESTUDIO DE CELDAS SOLARES BASADAS EN NANOESTRUCTURAS SEMICONDUCTORAS

Cédola Ariel P., Cappelletti Marcelo A., Casas Guillermo A. y Peltzer y Blancá Eitel L.

Grupo de Estudio de Materiales y Dispositivos Electrónicos (GEMyDE),
Dpto. de Electrotecnia, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata,
48 y 116, CC.91, La Plata (1900), Argentina (gemyde@ing.unlp.edu.ar)

Palabras claves:

Simulación numérica, semiconductores, celdas solares, puntos cuánticos, nanotecnología.

1. INTRODUCCIÓN

El avance de la nanotecnología ha abierto paso a nuevas investigaciones y desarrollos con aplicaciones en diversas áreas tales como la informática, medicina o fuentes de energía alternativas, que prometen mejorar la calidad de vida de la humanidad conservando y protegiendo el medio ambiente.

Precisamente en el campo de la energía, el estudio de dispositivos fotovoltaicos basados en nanoestructuras semiconductoras ha cobrado especial relevancia en los últimos años, a partir de cálculos teóricos que predicen para esta clase de dispositivos, por ejemplo celdas solares de banda intermedia basadas en puntos cuánticos (QDSCs: *Quantum Dots Solar Cells*), eficiencias superiores al 60% [1], aproximadamente el doble de las eficiencias disponibles en el mercado actual para silicio o materiales III-V.

Los QDs son nanoestructuras cuyo bandgap puede ser modificado variando el tamaño de los mismos, lo que los hace sumamente útiles para aplicar ingeniería de bandgap (bandgap engineering) al diseño de dispositivos. En el caso de las QDSCs, los QDs introducen niveles de energía permitidos en el bandgap del semiconductor matriz, usualmente denominado *barrera*, permitiendo que fotones de menor energía sean absorbidos y de esta manera se genere un mayor número de pares electrón-hueco [2]. Si bien la fotocorriente se incrementa, la reducción de la tensión de circuito abierto observada en todos los casos hace que la eficiencia de estas celdas caiga por debajo de la eficiencia de celdas convencionales sin QDs. Es por ello que, a partir de los numerosos trabajos experimentales desarrollados por grupos de todo el mundo con resultados no demasiado alentadores [3-7], resulta imperativo un análisis detallado de las QDSCs desde el punto de vista de la modelización, a fines de comprender las bajas eficiencias alcanzadas en la práctica (< 15%) y de obtener diseños con prestaciones más cercanas al límite teórico.

En este trabajo se presenta el estudio mediante simulaciones por computadora de celdas solares de GaAs con puntos cuánticos de InAs (InAs/GaAs QDSCs). El propósito es investigar desde el punto de vista teórico la interacción entre los QDs y el semiconductor matriz, y analizar detalladamente la influencia de la densidad y cantidad de capas de los QDs sobre la respuesta de la celda a la radiación solar. El modelo implementado, basado en ecuaciones de arrastre-difusión para el GaAs y ecuaciones de tasas para cada nivel de energía de los QDs, reproduce satisfactoriamente mediciones experimentales y resulta de suma utilidad para el análisis y diseño de dispositivos fotovoltaicos basados en nanoestructuras.

2. PUNTOS CUÁNTICOS

Los QDs son nanoestructuras semiconductoras que confinan el movimiento de los electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia en las tres

dimensiones espaciales. La Fig. 1 muestra las dimensiones típicas de un QD en comparación con diferentes elementos [8].

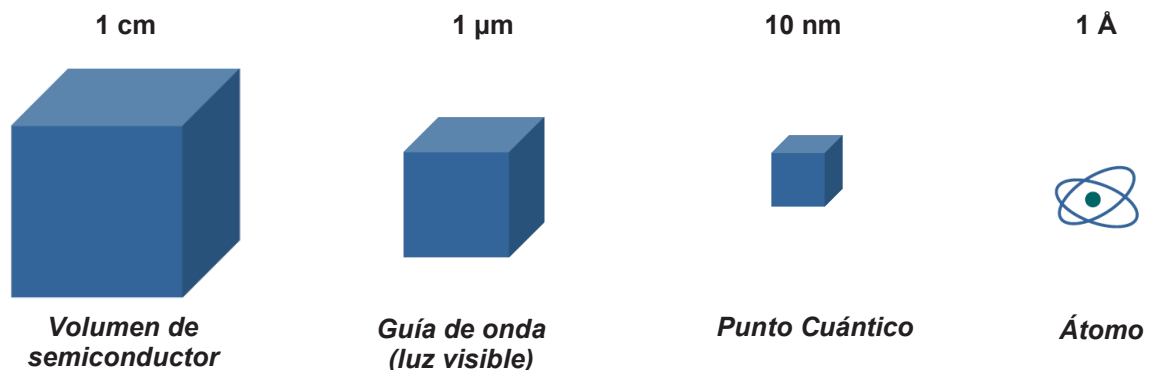


Fig. 1. Comparación entre las dimensiones típicas de distintos elementos.

El método de Stranski-Krastanow es el más utilizado actualmente para el crecimiento de QDs. Se trata básicamente de depositar el material semiconductor de los QDs sobre un sustrato (o matriz) con diferente constante de red. Como consecuencia de la tensión (*strain*) entre ambas redes cristalinas, los átomos del material depositado tienden a organizarse en pequeñas islas minimizando la tensión superficial, con lo cual, tras el crecimiento de una delgada capa bi-dimensional denominada Wetting Layer, quedan formados los QDs. Debido a las características del proceso, estas estructuras se conocen como QDs auto-ensamblados. En la Fig. 2a puede observarse una imagen AFM de una capa de QDs fabricada con el método Stranski-Krastanow. La Fig. 2b muestra un esquema idealizado de la formación de QDs, en este caso piramidales, y la Wetting Layer cubriendo el sustrato. Una desventaja de este método de fabricación radica en que no es posible controlar de manera precisa las ubicaciones, densidades y tamaños de los QDs.

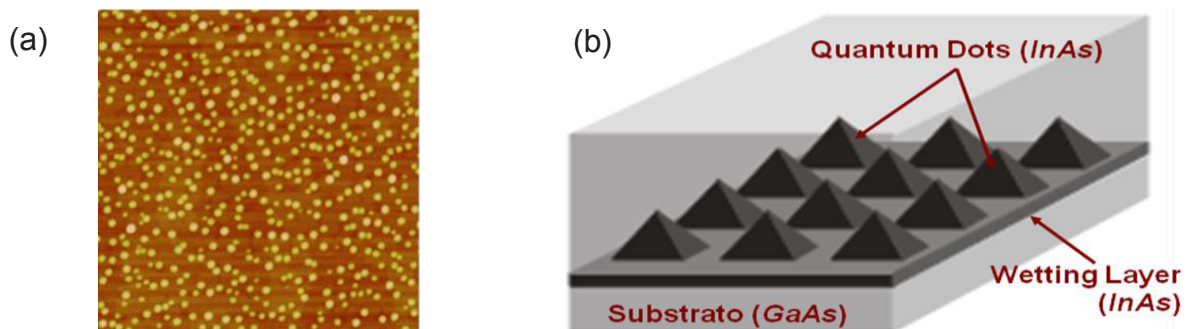


Fig. 2. (a) Imagen AFM de una capa de QDs de InAs (coverage=3.1 ML) y (b) esquema de una capa de QDs piramidales y la delgada Wetting Layer.

La estructura de bandas de los QDs consiste de un nivel de energía fuertemente confinado (Ground State, GS), uno o varios niveles excitados (Excited States, ES), ambos con densidad de estados (DOS) 0-dimensional, y un estado para la Wetting Layer, cuya DOS es bi-dimensional. La separación de energía entre los distintos niveles y por ende el espectro de absorción de los QDs, están directamente relacionados a su tamaño y forma (pirámide, cono, lente) [8]. El espectro de absorción de cada nivel adquiere una forma gaussiana producto de la no uniformidad del tamaño y composición de cada QD. La Wetting Layer (WL) juega un papel preponderante en la fotogeneración por luz solar, dado que su coeficiente de absorción es mucho mayor que el de GS y ES para densidades de QDs normales (del orden de 10^{10} cm^{-2}). Sin embargo, los espectros de absorción de estos dos

niveles son proporcionales a la densidad de los QDs, lo que significa que para altas densidades ($>10^{11} \text{ cm}^{-2}$) la fotogeneración a través de GS y ES se vuelve importante.

3. CELDAS SOLARES DE PUNTOS CUÁNTICOS (QDSCs)

Las QDSCs son básicamente estructuras semiconductoras *p-i-n* con capas de QDs embebidas en la región intrínseca, Fig. 3a. Estas capas introducen niveles de energía discretos que facilitan la absorción de fotones con energías por debajo del bandgap del semiconductor matriz, lo que da lugar a una eficiencia cuántica más amplia y, según la calidad del dispositivo, a una mayor o menor corriente de cortocircuito.

En el caso de celdas solares de GaAs con QDs de InAs, el diagrama de bandas resulta como el mostrado en la Fig. 3b, en la cual se pueden observar además los distintos procesos de captura y escape de portadores, así como los procesos de fotogeneración y recombinación, todos ellos tenidos en cuenta en el modelo desarrollado. Los estados bi-dimensionales (WL) y 0-dimensionales (GS, ES) de los QDs están acoplados entre sí a través de procesos de captura y escape térmicos de electrones y huecos, y a su vez estos estados son capaces de interactuar con los estados 3-dimensionales del semiconductor matriz, el GaAs, mediante procesos similares. Esto significa que, por ejemplo, los electrones fotogenerados en la WL de una capa de QDs pueden ganar energía y escapar hacia la banda de conducción del GaAs, o bien pueden perder energía y ser capturados por el nivel inferior ES. Los portadores fotogenerados en los QDs que alcanzan el semiconductor matriz son los que contribuyen a incrementar la fotocorriente de la celda. Cada proceso de escape y captura es función de una constante de tiempo característica. Los tiempos de captura se conocen a partir de mediciones experimentales o cálculos de primeros principios [8], mientras que los tiempos de escape se pueden estimar teniendo en cuenta que en equilibrio térmico, las tasas de escape y captura de cada nivel deben ser iguales. La suma de todas las tasas asociadas a cada nivel debe ser cero en condiciones de estado estacionario. Si bien existen indicios acerca de otros procesos que facilitan la extracción de portadores desde los QDs hacia el semiconductor matriz, como el efecto túnel a través de las barreras de potencial entre capas o excitaciones ópticas secundarias con fotones de muy baja energía, estos efectos no son tenidos en cuenta en el modelo actual.

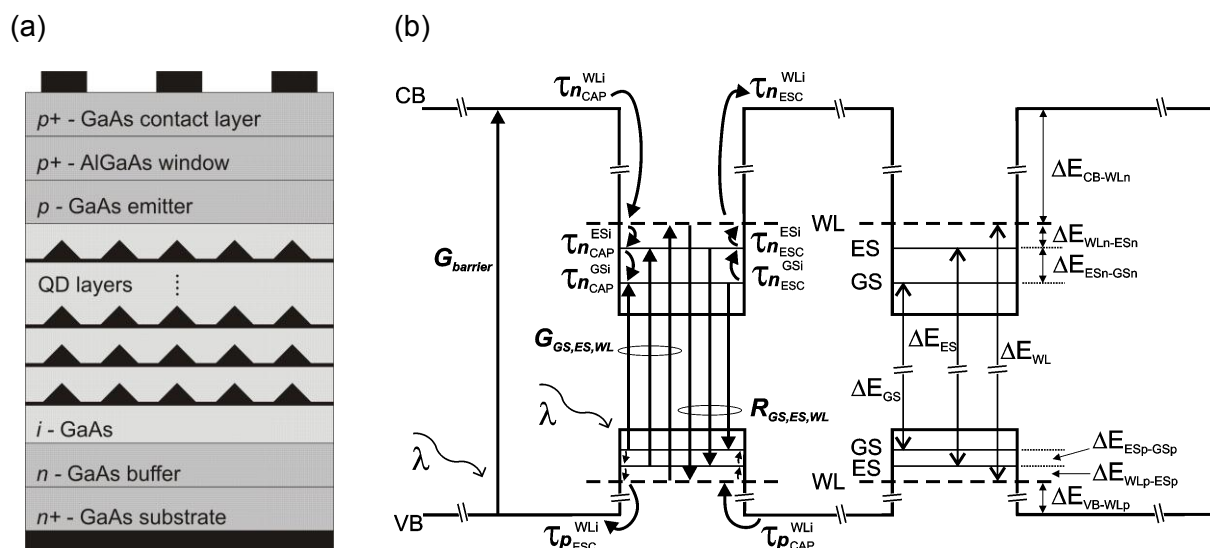


Fig. 3. (a) Estructura de una QDSC: la región intrínseca contiene varias capas apiladas de QDs y (b) diagrama de bandas de energía de una celda de InAs/GaAs con el detalle de los distintos procesos involucrados.

4. MODELO NUMÉRICO

El modelo propuesto para el análisis mediante simulaciones numéricas de las QDSCs de InAs/GaAs está basado en las ecuaciones básicas de los semiconductores [9], es decir, ecuación de Poisson (1) y ecuaciones de continuidad de electrones (2a) y huecos (2b) para el GaAs, en el modelo de transporte de arrastre-difusión (3a)-(3b), y en ecuaciones de tasas para cada nivel cuántico de energía (4a)-(4c). Solo las ecuaciones de tasas para los electrones en los QDs se detallan a continuación, las ecuaciones para huecos son análogas y se omiten.

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -\frac{q}{\varepsilon} (p - n + N_d^+ - N_a^- + p_{WL_i} - n_{WL_i} + p_{ES_i} - n_{ES_i} + p_{GS_i} - n_{GS_i}) \quad (1)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} - R_B + G_B + \sum_i (R_{nESC}^{WL_i \rightarrow B} - R_{nCAP}^{B \rightarrow WL_i}) \quad (2a)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} - R_B + G_B + \sum_i (R_{pESC}^{WL_i \rightarrow B} - R_{pCAP}^{B \rightarrow WL_i}) \quad (2b)$$

$$J_n = -q\mu_n n \frac{\partial V}{\partial x} + qD_n \frac{\partial n}{\partial x} \quad (3a)$$

$$J_p = -q\mu_p p \frac{\partial V}{\partial x} - qD_p \frac{\partial p}{\partial x} \quad (3b)$$

$$\frac{\partial n_{WL_i}}{\partial t} = R_{nCAP}^{B \rightarrow WL_i} - R_{nESC}^{WL_i \rightarrow B} - R_{nCAP}^{WL_i \rightarrow ES_i} + R_{nESC}^{ES_i \rightarrow WL_i} - R_{WL_i} + G_{WL_i} \quad (4a)$$

$$\frac{\partial n_{ES_i}}{\partial t} = R_{nCAP}^{WL_i \rightarrow ES_i} - R_{nESC}^{ES_i \rightarrow WL_i} - R_{nCAP}^{ES_i \rightarrow GS_i} + R_{nESC}^{GS_i \rightarrow ES_i} - R_{ES_i} + G_{ES_i} \quad (4b)$$

$$\frac{\partial n_{GS_i}}{\partial t} = R_{nCAP}^{ES_i \rightarrow GS_i} - R_{nESC}^{GS_i \rightarrow ES_i} - R_{GS_i} + G_{GS_i} \quad (4c)$$

El potencial electrostático (V), las densidades de electrones (n) y huecos (p) en el GaAs y las poblaciones de los estados de los QDs (p_{WL_i} , n_{WL_i} , p_{ES_i} , n_{ES_i} , p_{GS_i} , n_{GS_i}) son las incógnitas a determinar a través del código computacional. El índice i hace referencia a una determinada capa de QDs. R_B y G_B son las tasas de recombinación neta y fotogeneración en el GaAs, respectivamente. Las tasas de recombinación y fotogeneración en los QDs están representadas por $R_{WL,ES,GS}$ y $G_{WL,ES,GS}$. $R_{n(p)ESC}^{\alpha \rightarrow \beta}$ y $R_{n(p)CAP}^{\beta \rightarrow \alpha}$ son las tasas de escape y captura de portadores, desde y hacia los QDs o la barrera, siendo $\alpha=WL, ES, GS$ y $\beta=B, WL, ES$. Las expresiones de estas tasas están dadas por

$$R_{n(p)ESC}^{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{n(p)_\alpha}{\tau_{n(p)ESC}^\alpha} \left(1 - \frac{n(p)_\beta}{DOS_\beta} \right) \quad (5a)$$

$$R_{n(p)CAP}^{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{n(p)_\beta}{\tau_{n(p)CAP}^\alpha} \left(1 - \frac{n(p)_\alpha}{DOS_\alpha} \right), \quad (5b)$$

donde $\tau_{n(p)ESC,CAP}^\alpha$ es la constante de tiempo de cada proceso y $DOS_{\alpha,\beta}$ es la densidad total de estados de cada nivel de energía, dada por el producto entre el factor de degeneración y la densidad de QDs. Para la barrera, equivale a la densidad efectiva de estados en las bandas de conducción y valencia. El significado de los restantes parámetros encontrados en las ecuaciones (1)-(3) es el convencional [9].

El conjunto completo de ecuaciones es adecuadamente normalizado y discretizado sobre una malla 1D planteada sobre la geometría del dispositivo, aplicando diferencias finitas y el método de Scharfetter-Gummel para las expresiones de las corrientes. El sistema resultante se resuelve utilizando el método desacoplado de Gummel [9].

5. RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES

El modelo desarrollado ha sido aplicado al estudio de QDSCs de InAs/GaAs y a la influencia de ciertos parámetros tecnológicos sobre la performance de estos dispositivos. A fines de validar el modelo con resultados experimentales recientes, se ha simulado una celda con 20 capas de QDs de densidad $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, similar a la presentada en [5]. La separación entre niveles de energía se fijó en los siguientes valores: $\Delta E_{BC-WLn} = 180 \text{ meV}$, $\Delta E_{WLn-ESn} = 62 \text{ meV}$, $\Delta E_{ESn-GSn} = 70 \text{ meV}$, $\Delta E_{BV-WLp} = 28 \text{ meV}$, $\Delta E_{WLp-ESp} = \Delta E_{ESp-GSp} = 16 \text{ meV}$. Todos los cálculos han sido realizados a 300 K, considerando el espectro solar AM1.5G a 0.1 W/cm^2 . La Fig. 4a muestra el diagrama de bandas de energía del dispositivo en cortocircuito bajo iluminación, y los cuasi-niveles de Fermi de los portadores en el GaAs y en cada nivel de los QDs. Como se puede apreciar, el índice de ocupación en cada capa de QDs es cercano a cero, excepto en las capas vecinas a las regiones *p* y *n* de la celda en las cuales se aproxima a uno. La Fig. 4b muestra la comparación entre la curva *VI* experimental y la obtenida a partir de las simulaciones, para la celda con y sin QDs embebidos. Los resultados teóricos concuerdan muy bien con los publicados en la literatura, otorgando validez al modelo implementado. Los parámetros de ajuste que se han considerado son los dopados del GaAs, los tiempos de vida de portadores minoritarios en el GaAs y los tiempos de recombinación de los QDs. Se puede observar una reducción de la tensión de circuito abierto (V_{OC}) en la QDSC (de 0.81 V a 0.76 V aprox.) y un leve incremento de la corriente de cortocircuito (J_{SC}) (de 14.63 mA/cm^2 a 15.23 mA/cm^2 aprox.), ambos efectos en total concordancia con los resultados publicados en la literatura sobre QDSCs de InAs/GaAs sin dopado en la región intrínseca. El incremento favorable de J_{SC} se produce debido a la absorción de fotones por encima del límite del GaAs (900 nm) por parte de los QDs, tal como se puede apreciar en el gráfico de la respuesta espectral, Fig. 5a.

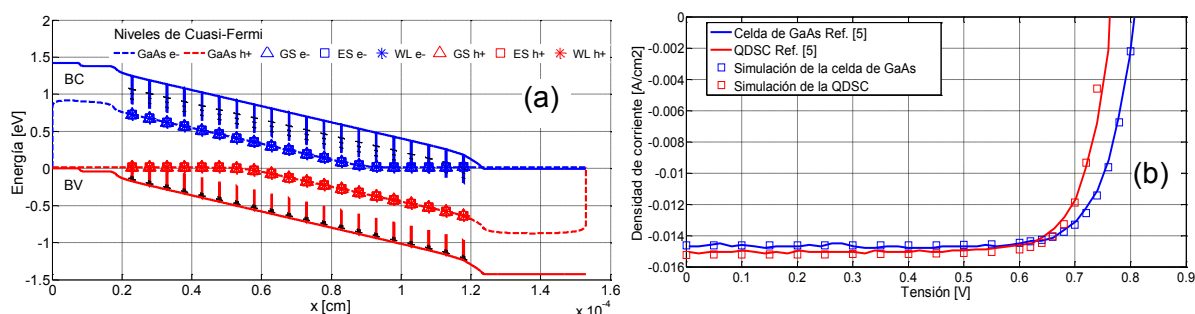


Fig. 4. (a) Diagrama de bandas de la QDSC de 20 capas simulada bajo iluminación con $V=0$ y (b) comparación entre curvas *VI* teóricas y experimentales.

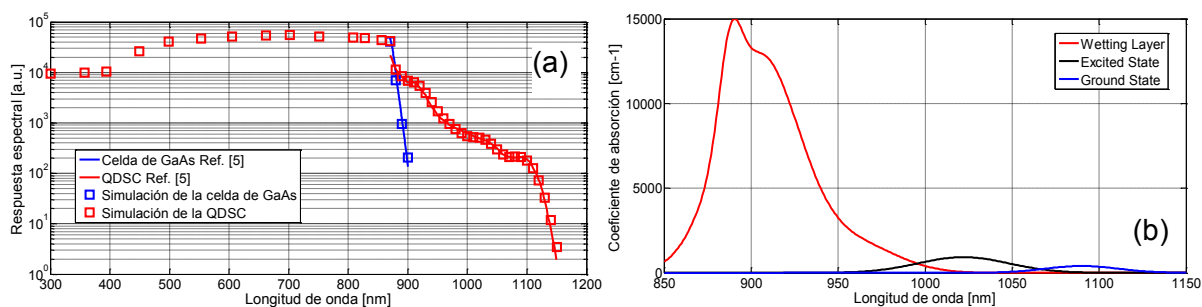


Fig. 5. (a) Comparación de la respuesta espectral experimental y teórica de la celda estudiada y (b) espectro de absorción de QDs estimados a partir de mediciones [5].

El espectro de absorción considerado para WL, ES y GS es el mostrado en la Fig. 5b, el cual fue estimado de modo de ajustar las simulaciones con la curva experimental de la respuesta espectral extraída de [5]. La WL es tratada en el modelo como una WL efectiva, que incluye propiedades de al menos un segundo ES centrado próximo a los 960 nm.

A fines de investigar la influencia de distintos aspectos de diseño sobre el desempeño de las QDSCs, se realizaron simulaciones variando tanto la cantidad de capas de QDs como la densidad de los mismos. La estructura del dispositivo analizada es idéntica a la anterior, con la salvedad que en este caso no es tenida en cuenta la reflectividad en la superficie frontal de la celda. Además, diferentes niveles de energía para WL, ES y GS son considerados, asumiendo QDs de diferente tamaño y forma en comparación con los cálculos previos. La Fig. 6a muestra curvas VI para celdas con 20 y 100 capas. Aumentando tanto el número de capas de QDs como la densidad de QDs en cada capa se incrementa la corriente de cortocircuito J_{SC} , al mismo tiempo que se reduce la tensión de circuito abierto V_{OC} debido al aumento de la tasa de recombinación de portadores a través de los niveles de los QDs.

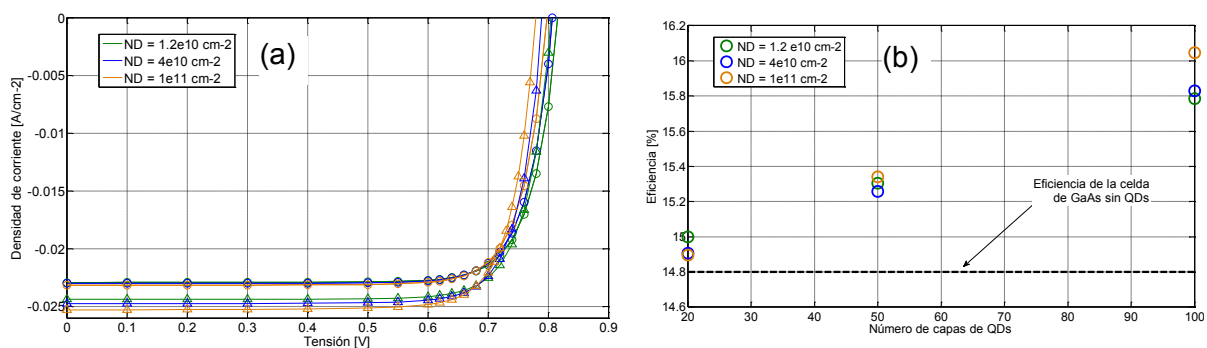


Fig. 6. (a) Curvas VI para tres densidades de QDs, con 20 capas (círculos) y 100 capas (triángulos) y (b) eficiencia de las QDSCs en función de número de capas y densidad.

La eficiencia de la celda solar está dada por el cociente entre la potencia máxima obtenible y la potencia incidente. La potencia máxima es proporcional a J_{SC} y V_{OC} . A pesar de la reducción de V_{OC} con la densidad de QDs y el número de capas, se puede observar en la Fig. 6b una notable mejora en la eficiencia de las QDSCs respecto a la celda de GaAs. Debe tenerse en cuenta que el número de capas a apilar está limitado por el *strain* introducido en la red cristalina de la barrera durante el crecimiento de los QDs.

6. CONCLUSIONES

Se ha implementado un modelo numérico para la simulación de celdas solares con puntos cuánticos (QDSCs). El modelo reproduce satisfactoriamente resultados experimentales, y resulta de suma utilidad para el análisis y diseño de dispositivos fotovoltaicos basados en este tipo de nanoestructuras.

7. REFERENCIAS

- [1] A. Luque et al, Phys. Rev. Lett., Vol. 78, N. 26, pp. 5014-5017 (1997).
- [2] A. J. Nozik, Phys. E, Vol. 14, pp. 115-120 (2002).
- [3] D. Guimard *et al*, Appl. Phys. Lett., Vol. 96, N. 20, p. 203507 (2010).
- [4] X. J. Shang *et al*, Appl. Phys. A, Vol. 103, N. 2, pp. 335-341 (2011).
- [5] K. Sablon et al., NanoLetters, 11, 2311-2317, 2011.
- [6] G. Jolley et al, Prog. Photovolt: Res. Appl. (2012).
- [7] S. Hubbard et al, Proc. 4th IEEE World Conf. on Photovolt. Energy Conv., p.118 (2006).
- [8] D. Bimberg et al, Quantum dot heterostructures, Wiley (1999).
- [9] S. Selberherr, Analysis and simulation of semiconductor devices, Springer-Verlag (1984).