

**Estudio de dispositivos semiconductores
modernos mediante simulaciones numéricas:
modelización de celdas solares de puntos
cuánticos basadas en materiales III-V**

Tesis de Doctorado

Ariel Pablo Cédola

Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la
Universidad Nacional de La Plata
como requisito para la obtención del grado académico de

DOCTOR EN INGENIERÍA

Dirección de Tesis

Director: Dr. Eitel L. Peltzer y Blancá

Co-Director: Prof. Ivo Montrosset

Sub-Director: Dra. Mariangela Gioannini

Jurados de Tesis

Prof. Elena Tresso

Dr. Martín Alurralde

Dr. Leonardo Errico

Fecha de defensa oral y pública: 29 de Abril de 2016

Resumen

En los últimos años, la celda solar de puntos cuánticos ha atraído la atención de la comunidad científica como una de las más prometedoras implementaciones del concepto de celda solar de banda intermedia, que de acuerdo a predicciones teóricas basadas en el principio del balance detallado, podría alcanzar una eficiencia superior al 63% bajo máxima concentración de luz solar. Capas de puntos cuánticos embebidas en la región intrínseca de una celda solar *p-i-n* introducen estados energéticos en la banda prohibida, que actúan como niveles intermedios e incrementan la captación de luz a partir de la absorción de fotones de baja energía. La extracción de los portadores fotogenerados en los estados confinados y la subsiguiente colección en los contactos conducen a un aumento de la corriente de cortocircuito de la celda solar que, según reportes experimentales, es siempre acompañado de una reducción notable de la tensión de circuito abierto, que impide lograr una mejora en la eficiencia con respecto a dispositivos convencionales. La pobre performance lograda por las celdas solares de puntos cuánticos hasta el momento ha impulsado la investigación de estos dispositivos desde el punto de vista de la modelización y simulación. Los modelos aplicados usualmente se basan en la teoría de la banda intermedia y no son capaces de brindar resultados confiables, ya que desestiman los procesos de transferencia de portadores inter-subbanda que involucran a los estados de los puntos cuánticos. En esta tesis se desarrolla un modelo físico para la simulación de celdas solares de puntos cuánticos y se lo aplica al estudio detallado de su performance, haciendo foco particularmente en celdas basadas en materiales semiconductores III-V. Se analiza minuciosamente la dependencia de las características eléctricas y ópticas de estos dispositivos con diferentes parámetros físicos, condiciones de operación y variantes en el diseño. El modelo combina ecuaciones de arrastre-difusión para el transporte en el bulk y ecuaciones fenomenológicas de tasas para la dinámica de los portadores en los puntos cuánticos. A diferencia de otras formulaciones existentes, el modelo desarrollado tiene en cuenta la transición de portadores entre los estados confinados introducidos por las nanoestructuras, y además considera espectros

de absorción razonables, lo que conduce a resultados de simulaciones más realistas. Esto está respaldado por la muy buena concordancia con datos experimentales publicados en la literatura.

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que de una u otra manera me brindaron su apoyo durante mis estudios de doctorado, uno de los capítulos más importantes de mi vida, sin ninguna duda.

Primero, gracias al Prof. Ivo Montrosset por darme la posibilidad de llegar al Politecnico di Torino para trabajar en su grupo, y por su asistencia antes, durante y después de mi estadía allí.

Un especial agradecimiento a Mariangela Gioannini. Muchas gracias por su tiempo, por la orientación que me supo brindar, y por su invaluable ayuda a mí y a mi familia durante nuestra inolvidable vida en Torino.

Mi más profundo agradecimiento a mi director y amigo Eitel Peltzer y Blancá. Gracias por sus consejos, su permanente estímulo para enfrentar nuevos desafíos, y por los gratos momentos compartidos durante los últimos 16 años.

Otro particular agradecimiento a mi compañero de toda la vida y amigo Marcelo Cappelletti. Muchas gracias también a Federica Cappeluti por las discusiones y sugerencias acerca de mi trabajo, y a dos de las personas más agradables que tuve la suerte de conocer en Italia, Paolo Bardella y Tianhong Xu. A Paolo, gracias por su amabilidad cada vez que necesité algún favor.

Mi agradecimiento a Mónica Gonzalez y a Roberto Vignoni de la Facultad de Ingeniería, y a Horacio Villagarcía Wanza de la Facultad de Informática, UNLP, por su permanente estímulo y generosidad.

Finalmente, quiero agradecer a quienes me brindaron el mayor aporte durante mi carrera de doctorado, a los más importantes colaboradores que tuve para poder lograr este objetivo, mi familia. Mi infinito agradecimiento a mis padres, ellos siempre confiaron en mí y me dieron su apoyo incondicional, no solo en esta sino en cada etapa de mi vida. Y por supuesto que no recorrí este largo camino solo. Hubiera sido imposible llegar a la meta sin el apoyo diario, el estímulo, el compañerismo y el inmensurable amor de Tere, mi esposa. Afortunadamente tuve todo esto y dos valiosas colaboradoras más, Emi y Viky, mis hijas. Ellas me supieron dar cada día las fuerzas necesarias a través de sus sonrisas, abrazos, lágrimas, miradas, juegos y dulzura.

*Este trabajo está dedicado a la memoria de mis abuelos.
Donde sea que estén, sé lo enormemente felices y orgullosos que se han
puesto con mi logro.*

Indice

Resumen	i
Agradecimientos	iii
1. Introducción	1
1.1. Celdas solares de tercera generación	2
1.2. Puntos cuánticos	4
1.3. Celdas solares de puntos cuánticos de InAs/GaAs	6
1.4. Motivación	12
1.5. Resumen de la tesis	13
2. Modelización física de QDSCs	15
2.1. Descripción conceptual	15
2.2. Formulación matemática	19
2.2.1. Electroestática	19
2.2.2. Transporte de portadores en la barrera	20
2.2.3. Dinámica en los QDs	22
2.2.4. Fotogeneración solar y monocromática	26
2.2.4.1. Bulk	26
2.2.4.2. QDs	28
2.2.5. Tasas de recombinación.....	29
2.2.5.1. Bulk	29
2.2.5.2. QDs	31
2.2.6. Condiciones de contorno	31
2.3. Tratamiento numérico	32
2.3.1. Esquema de discretización	33
2.3.2. Ecuaciones en la barrera	39
2.3.3. Ecuaciones de tasas en los QDs	42
2.4. Solución del sistema algebraico no lineal	44

3. Resultados	54
3.1. Validación del modelo	54
3.1.1. Celdas solares de GaAs.....	55
3.1.2. QDSCs de InAs/GaAs.....	56
3.2. Funcionamiento de las QDSCs y su dependencia con el confinamiento de energía	60
3.3. Eficiencia de las QDSCs en función de la cantidad de capas y densidad de QDs	69
3.4. Modelización de IBSCs	76
3.4.1. Modelos existentes de IBSCs y QDSCs	76
3.4.2. Reformulación del modelo y simulación de IBSCs basadas en QDs	82
3.4.2.1. Característica corriente-voltaje	84
3.4.2.2. Recombinación	85
3.4.2.3. Dopado	88
3.4.2.4. Concentración de la iluminación	92
3.5. Rol de la recombinación en la degradación de V_{OC}	96
3.6. Efectos del dopado.....	106
3.6.1. Dopado de fondo	106
3.6.2. Dopado en capas tipo delta	115
3.7. Dependencia de la fotocorriente aportada por los QDs con el tipo de escape de portadores	121
3.7.1. Efecto no aditivo de la fotocorriente de los QDs: escape excitónico	123
3.7.2. Dependencia de la no aditividad de la corriente con el confinamiento de energía	133
3.7.3. Escape no excitónico	137
3.7.4. Respuesta de las QDSCs a la luz solar concentrada: factor de idealidad	140
3.8. Resumen de los resultados más importantes	146
4. Conclusiones	148
Referencias	153

Capítulo 1

Introducción

Durante los últimos años, las nanoestructuras semiconductoras han encontrado aplicación en numerosos dispositivos electrónicos y fotónicos, a partir de los conocimientos adquiridos tanto teóricos como experimentales sobre las principales características de los materiales empleados, la relativa facilidad con que las propiedades físicas de las estructuras pueden ser controladas, y la madurez de los procesos y técnicas de fabricación. Una de las aplicaciones más prometedoras de las nanoestructuras semiconductoras es en dispositivos fotovoltaicos. Las celdas solares nanoestructuradas son ampliamente estudiadas en la actualidad debido a su capacidad de ofrecer eficiencias de conversión de potencia muy por encima del límite teórico determinado por Shockley-Queisser para dispositivos de una juntura [1]. Las celdas solares basadas en nanoestructuras semiconductoras están clasificadas como celdas solares de tercera generación [2], las cuales se diferencian de sus predecesoras de primera y segunda generación por sus mayores eficiencias logradas a un costo menor. En particular, las celdas solares de puntos cuánticos (QDSCs) han despertado gran interés por tratarse de una de las más viables implementaciones del concepto de celda solar de banda intermedia (IBSC) [3]. Bajo máxima concentración teórica de luz solar (46211 soles), la eficiencia de una IBSC óptima excede 63% [4], un valor mucho mayor al límite asociado a celdas convencionales bajo idénticas condiciones de funcionamiento, no superior a 41% de acuerdo al análisis de Shockley-Queisser. Hasta el momento, sin embargo, las eficiencias de todas las implementaciones prácticas de QDSCs a escala de laboratorio no han logrado superar el 19% [5-9]. Estas bajas eficiencias, comparadas con la máxima predicha por la teoría, han motivado el estudio en profundidad de estos dispositivos por medio de modelización y simulación numérica, lo cual constituye el principal objetivo de la presente tesis.

1. Introducción

1.1 Celdas solares de tercera generación

La energía es un recurso estratégico para el desarrollo de los países. La creciente demanda de energía exige el desarrollo de profundas investigaciones y el uso de nuevas tecnologías para producir electricidad limpia a partir de fuentes renovables, como el caso de los sistemas fotovoltaicos. El diseño de nuevas celdas solares capaces de convertir la luz solar en electricidad de manera más eficiente y a bajos costos, es hoy en día un tema prioritario en la agenda de las naciones tecnológicamente avanzadas. Un ejemplo de las iniciativas globales ya en progreso es el Programa Horizon 2020 europeo [10]. Cómo incrementar la eficiencia de las celdas solares, sabiendo que solo una pequeña fracción de la energía absorbida es realmente transformada en electricidad, es una muy interesante pregunta que ha motivado grandes esfuerzos por parte de la comunidad científica. Las investigaciones en el campo de la tecnología fotovoltaica han arrojado una amplia variedad de diseños de celdas solares, clasificadas en tres generaciones según los materiales y procesos de fabricación empleados.

En la actualidad, cerca del 90% de las celdas utilizadas en paneles solares terrestres están hechas de silicio mono o poli-cristalino, y constituyen las celdas solares de primera generación. Estos dispositivos consisten en junturas $p-n$ o $p-i-n$, en las que solo fotones con energía igual o mayor a la banda prohibida del silicio pueden crear pares electrón-hueco capaces de contribuir a la fotocorriente. Esto establece una fuerte limitación, ya que los fotones con energías más bajas no son aprovechados. Esta clase de celdas alcanzan eficiencias del orden de 25% bajo 1 sol, muy cerca del límite teórico de 31% calculado por Shockley-Queisser [1].

La segunda generación de celdas solares corresponde a dispositivos de película delgada, basados en materiales como telurio de cadmio (CdTe), Cobre-Indio-Galio-Selenio (CIGS) o silicio amorfo (a-Si). El costo de estas celdas es inferior al de las celdas de primera generación. Recientemente, se ha logrado una eficiencia record de 21.7% para celdas de CIGS en fase de laboratorio [11]. La

1. Introducción

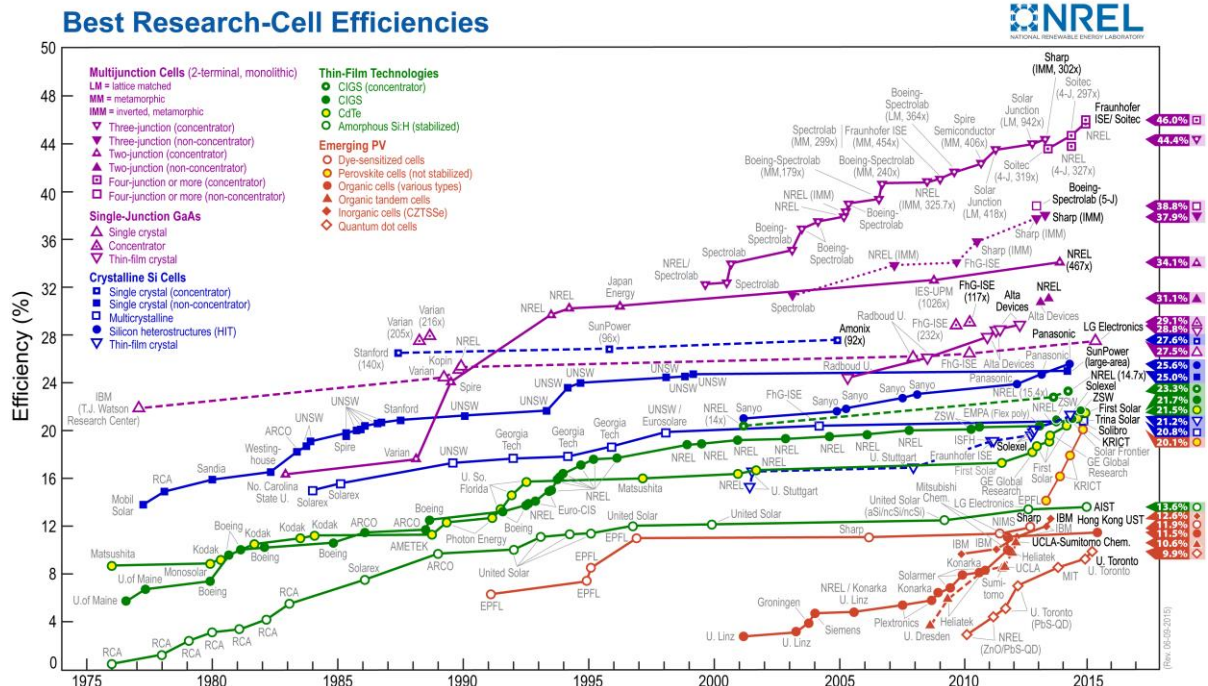


Fig. 1.1 Colección de los más altos valores confirmados de eficiencias en celdas solares de laboratorio e industriales, cortesía del National Renewable Energy Laboratory, Golden (CO) USA.

gran ventaja de estas celdas es que su estructura puede ser flexible, lo que da lugar a numerosas aplicaciones.

La tercera generación incluye conceptos innovadores como las celdas solares Gratzel, o sensibilizadas por colorante, celdas basadas en polímeros orgánicos, celdas solares de multijuntura (MJSC), celdas solares de perovskitas, dispositivos basados en portadores calientes y celdas solares nanoestructuradas, entre otras. El objetivo de estos diseños es incrementar drásticamente la eficiencia con respecto a las celdas de primera y segunda generación, manteniendo bajos los costos de producción.

La Figura 1.1 muestra la evolución de la eficiencia alcanzada por celdas solares basadas en diferentes tecnologías durante los últimos 40 años. Las celdas de multijuntura lideran las mediciones. Su costo es aún demasiado alto y su aplicación se limita al espacio antes que a sistemas terrestres. La eficiencia de las QDSCs, aunque muy baja aún en comparación con el resto, muestra un notable y continuo crecimiento.

Las nanoestructuras semiconductoras incrementan la eficiencia de las celdas solares ya que posibilitan la absorción de fotones de baja energía, que de otro modo son ignorados, y mejoran la colección de portadores fotogenerados [12].

1. Introducción

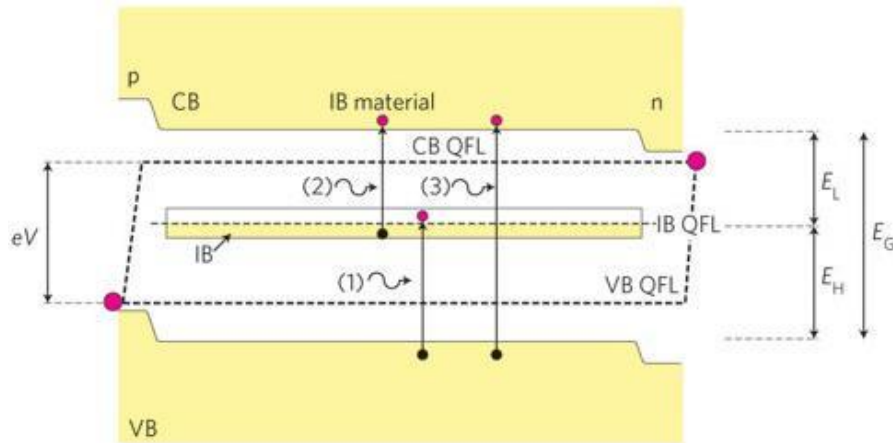


Fig. 1.2 Diagrama de bandas de energía de una celda solar de banda intermedia mostrando absorción de fotones con energías por debajo (1 y 2) y por encima (3) del bandgap (de [13]).

Esta es la principal idea del concepto de IBSC, mostrado en la Figura 1.2 [13]. Una minibanda de energía introducida en la banda prohibida de la región de absorción de una estructura *p-i-n* huésped, denominada barrera o bulk, facilita la creación de pares electrón-hueco adicionales por acción de fotones con energías por debajo de la banda prohibida del semiconductor huésped, a partir de un proceso de dos pasos, indicados en la figura como los mecanismos 1 y 2. Los portadores extra se colectan, la fotocorriente aumenta, mientras que la tensión de salida de la celda, en principio, se conserva. Las implementaciones más relevantes de celdas solares nanoestructuradas se basan en nanohilos [14-16], pozos cuánticos (QWs) [17, 18] y puntos cuánticos (QDs) [19-21]. Los QDs son las estructuras más convenientes para la implementación de una banda intermedia (IB) debido a la naturaleza cero-dimensional (0D) de su densidad de estados y la característica discreta de sus niveles de energía.

1.2 Puntos cuánticos

Los QDs son nanoestructuras semiconductoras que confinan electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia a lo largo de las tres dimensiones espaciales, a una escala nanométrica [22]. La estructura de bandas de los QDs consiste de un nivel de energía fuertemente confinado, el estado base (GS), uno o más estados excitados (ES), ambos con confinamiento 0D, y un estado de energía bidimensional (2D) asociado a la wetting layer (WL), que es una fina

1. Introducción

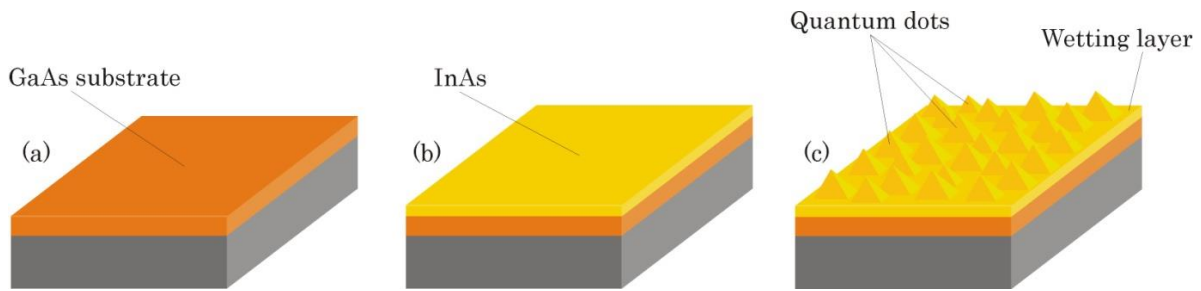


Fig. 1.3 Resumen del proceso Stranski-Krastanow para la fabricación de QDs: a) Crecimiento del sustrato; b) Deposición del material de los QDs; c) Formación de la wetting layer y los QDs. Para QDs de InAs sobre GaAs el desajuste entre los cristales de InAs y GaAs es de 7%.

capa del mismo material que los QDs, creada durante la etapa inicial de la técnica de fabricación de Stranski-Krastanow, y sobre la cual se forman los QDs. La técnica de Stranski-Krastanow es actualmente la más utilizada para la fabricación de QDs. Consiste básicamente en la deposición del material semiconductor de los QDs sobre un sustrato con constante de red levemente diferente, a partir de procesos bien conocidos como Molecular Beam Epitaxy (MBE) o Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE). Producto de la tensión (strain) inducida por el desajuste entre ambas redes cristalinas en la interface, una vez que el espesor de la capa bidimensional WL supera un valor crítico de algunas monocapas atómicas, los átomos del material depositado tienden a auto-organizarse formando pequeñas islas tridimensionales (3D), que constituyen los denominados puntos cuánticos auto-ensamblados [23]. La Figura 1.3 muestra paso a paso el proceso descrito. La altura y el diámetro de los QDs son del orden de algunos nanómetros y decenas de nanómetros, respectivamente. La evolución del proceso que comienza con el crecimiento de una capa delgada y finaliza con la nucleación de los átomos formando los QDs se conoce como transición de crecimiento 2D a 3D. Esta transición 2D a 3D ha sido observada en muchos pares de materiales con constante de red no coincidente: compuestos III-V tales como arseniuros, fosfuros, antimoniuros y nitruros, IV-IV, II-VI y compuestos de grupos mixtos [23].

Una desventaja del método de Stranski-Krastanow es la dificultad para obtener un control preciso de la ubicación, densidad y uniformidad de tamaño y forma de los QDs. La separación de energía entre niveles, y en consecuencia el espectro de absorción de los QDs, están estrechamente relacionados a su tamaño

1. Introducción

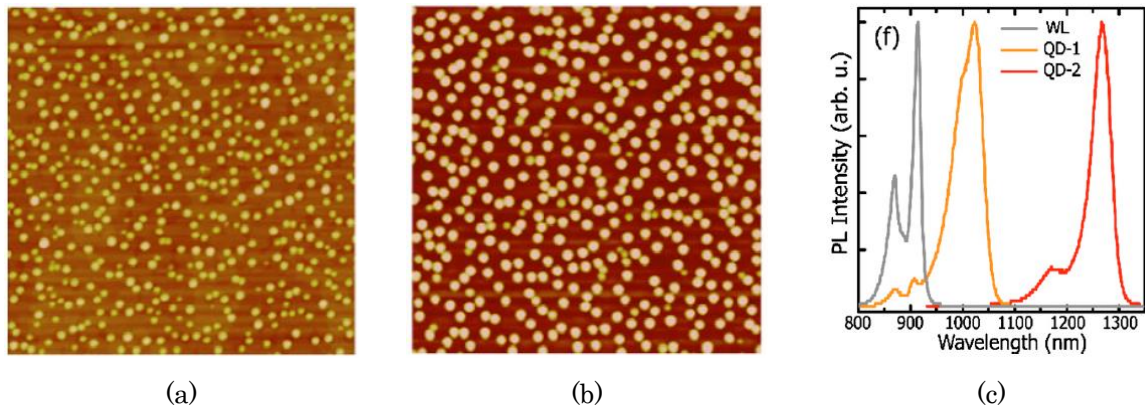


Fig. 1.4 Imágenes AFM de QDs con diferentes alturas medias (a) 4 nm (b) 9 nm. (c) Espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de los QDs de 4 nm (QD-1) y 9 nm (QD-2), y de una tercera muestra (WL) compuesta solamente por una wetting layer de 40 nm (de [5]).

y forma (pirámide, lente, cono) [25]. Esta no uniformidad en las características de los QDs, inherente al proceso de fabricación, es lo que da lugar al típico ensanchamiento del espectro de fotoluminiscencia. Las Figuras 1.4a y 1.4b muestran dos imágenes de QDs auto-ensamblados con alturas promedio de 4 y 9 nm, respectivamente, tomadas con microscopio de fuerza atómica (AFM), en las cuales se pueden ver claramente las fluctuaciones en tamaño y el desorden en el posicionamiento de los QDs [5]. La Figura 1.4c representa los espectros de fotoluminiscencia de estos ensambles de QDs, medidos a temperatura ambiente. Como puede notarse, a mayor tamaño de los QDs mayor profundidad en el confinamiento de los niveles de energía, es decir, mayor longitud de onda pico a GS. Dado que el coeficiente de absorción de la WL es mucho mayor que los de GS y ES a relativamente bajas densidades de QDs, del orden de 10^{10} cm^{-2} , la WL juega un rol clave en la fotogeneración de portadores por luz solar. Sin embargo, como los espectros de absorción de GS y ES son proporcionales a la densidad de QDs, a densidades altas por encima de 10^{11} cm^{-2} la fotogeneración a través de GS y ES se puede volver significativa.

1.3 Celdas solares de puntos cuánticos de InAs/GaAs

Básicamente, las QDSCs son estructuras semiconductoras *p-i-n* con varias capas de QDs apiladas dentro de la región intrínseca, separadas unas de otras por una distancia apropiada a fines de reducir la generación de dislocaciones y el

1. Introducción

deterioro de la homogeneidad en el tamaño de los QDs de capa a capa, inducidos por la acumulación de tensión interna en la red [26]. Capas separadoras demasiado anchas, por otro lado, reducen el acoplamiento entre los niveles energéticos de capas vecinas, restringiendo la formación de la IB necesaria para demostrar la operación y la alta eficiencia de conversión de las IBSCs, tal como predice la teoría [27]. Se ha demostrado que para una implementación satisfactoria del concepto de IB, se requiere fabricar QDs con niveles de energía bien separados de las bandas de conducción y de valencia del material huésped, de dimensiones laterales pequeñas (6-12 nm), que sean homogéneos y que muestren una distribución espacial regular [28]. Para contrarrestar los efectos adversos del apilamiento de QDs, la técnica del balanceo de tensión (strain-balancing) es comúnmente aplicada. Consiste en crecer capas espaciadoras de materiales que ejercen una tensión extensiva, que compensa la tensión compresiva introducida por las nanoestructuras [29-32]. Las celdas solares de GaAs con capas de QDs de InAs (QDSCs de InAs/GaAs) son los prototipos más estudiados a nivel mundial, debido a la madurez tecnológica de los procesos involucrados en el crecimiento de dispositivos basados en estos materiales, y el vasto conocimiento que se ha adquirido en las últimas décadas sobre nanoestructuras de InAs, y principalmente sobre sistemas InAs/GaAs, tanto teórica como experimentalmente [25, 33-46]. El método de balanceo de tensión se ha aplicado con éxito a sistemas de InAs/GaAs a partir del uso de capas espaciadores de GaNAs, dado que este compuesto posee un constante de red menor que el GaAs [31, 47, 48], y también del crecimiento de delgadas capas de GaAsSb cubriendo los QDs de InAs, lo que ha demostrado incrementar la densidad de QDs, reducir la fusión de QDs y mejorar la calidad del cristal [49-51]. Figuras 1.5a y 1.5b muestran imágenes de QDSCs de InAs/GaAs e InAs/GaAsSb, respectivamente, con capas de QDs alineadas verticalmente e idéntica estructura, tomadas con un microscopio de transmisión de electrones (TEM) [52]. La línea negra que comunica los QDs es la WL. Las imágenes revelan que la aplicación de la técnica del balanceo de tensión mejora notablemente la homogeneidad en el tamaño de los QDs apilados. En esta tesis, las QDSCs de InAs/GaAs son investigadas por medio de modelización y

1. Introducción

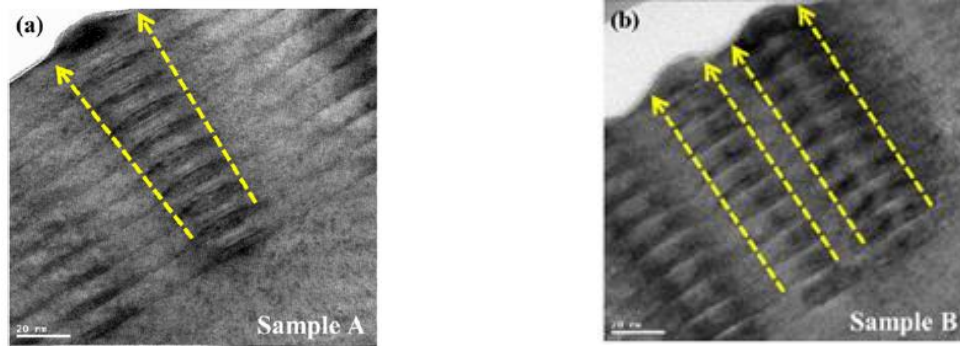


Fig. 1.5 Imágenes TEM de apilamientos de 10 capas de QDs de (a) InAs/GaAs y (b) InAs/GaAsSb alineados verticalmente (de [52]).

simulación, considerando un escenario realista en el cual las capas de QDs se encuentran lo suficientemente separadas y/o están procesadas, de manera que no se introducen daños a la red debido a la propagación de tensión.

Tal como se indicó anteriormente, los QDs absorben fotones con longitudes de onda mayores al límite intrínseco impuesto por la banda prohibida de la barrera, lo que conduce a un ensanchamiento de la respuesta espectral de la celda solar y, si los portadores fotogenerados en los niveles de los QDs son extraídos eficientemente, a un incremento de la corriente de cortocircuito (J_{SC}). Una noción acerca de la expansión de la respuesta espectral de la celda, en este caso de la eficiencia cuántica externa (EQE) versus longitud de onda, como función del número de capas y densidad de QDs, puede verse en la Figura 1.6a. La estructura *p-i-n* sin QDs, comúnmente denominada celda de referencia, muestra una EQE angosta con longitud de onda umbral cercana a los 880 nm para el GaAs (curva azul). Al introducir una cierta cantidad de capas de QDs dentro de la región de vaciamiento de la estructura (región intrínseca o no dopada), la EQE se expande como consecuencia de la absorción de fotones de baja energía por parte de los QDs (curva violeta). Al incrementar el número de capas embebidas la EQE vuelve a ensancharse debido a la ampliación del espectro de absorción de los QDs (curva verde), y si la densidad de QDs en cada capa es multiplicada, la EQE se ensancha aún más producto del incremento de la absorción en los niveles confinados (curva roja). La Figura 1.6b muestra la superposición de todas estas curvas en un único gráfico, mientras que en la

1. Introducción

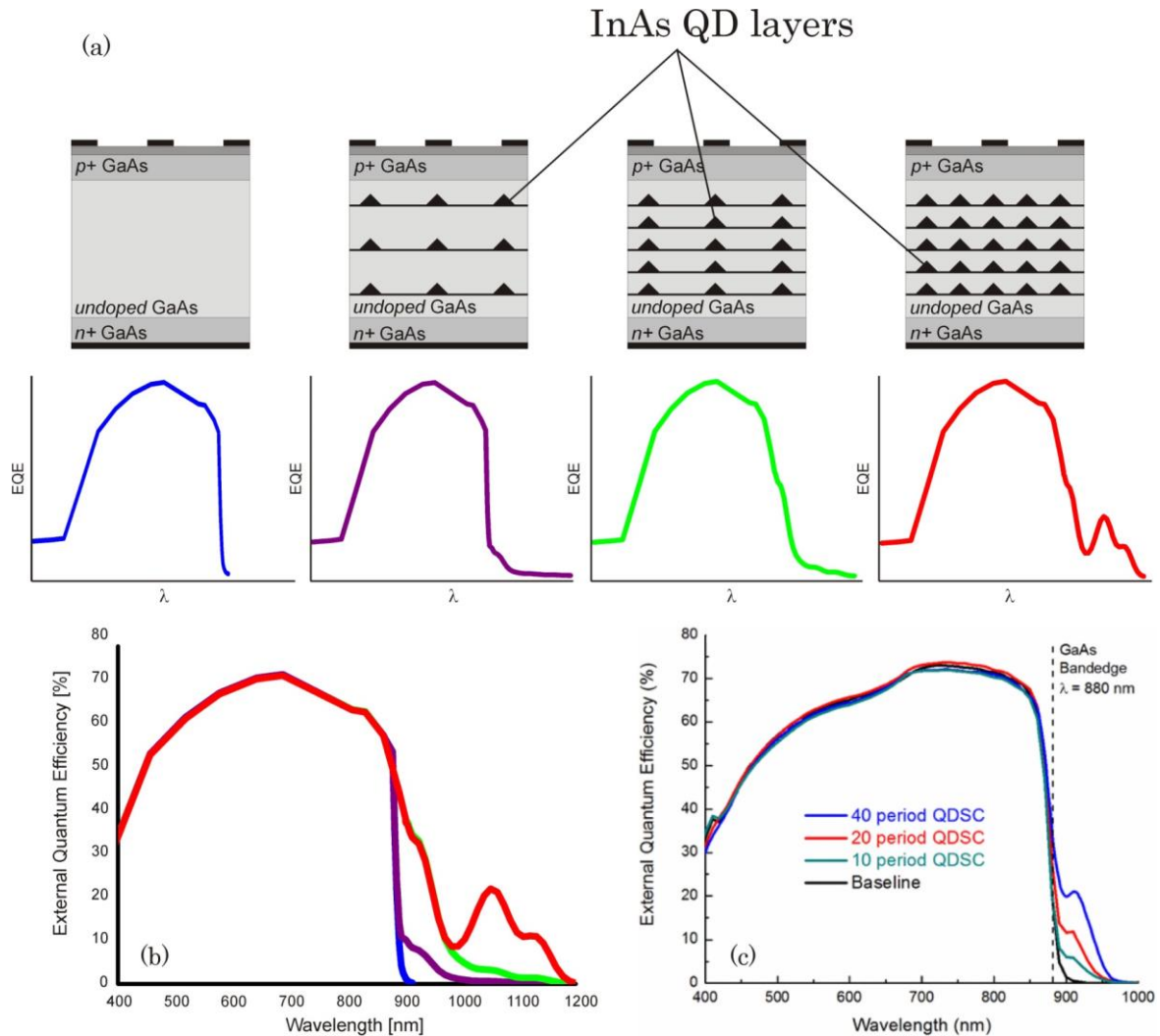


Fig. 1.6 Ensanchamiento de la respuesta espectral de QDSCs de InAs/GaAs en función del número de capas y densidad de QDs: (a) mejora paso a paso de la EQE versus longitud de onda (λ); (b) superposición de todas las curvas; (c) mediciones experimentales de EQE ([53]).

Figura 1.6c se reproducen mediciones experimentales de EQE de celdas de GaAs con 0, 10, 20 y 40 capas de QDs de InAs, extraídas de [53].

En ensanchamiento de la EQE demuestra que los fotones con bajas energías absorbidos por los QDs contribuyen a la fotocorriente total de la celda solar. Esto significa que los portadores fotogenerados en los niveles confinados y en la WL son capaces de escapar hacia la barrera, donde son separados y arrastrados por el campo eléctrico hasta alcanzar los contactos. De este modo la fotocorriente de la celda tiene dos componentes, asociadas a los portadores generados por la luz solar tanto en la barrera como en los QDs. Estas dos componentes pueden o no, tal como se mostrará más adelante en este trabajo,

1. Introducción

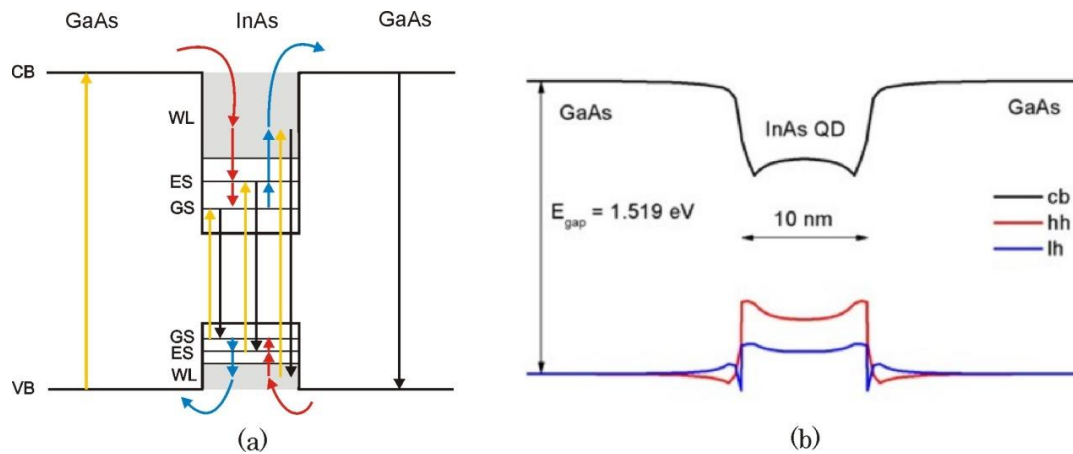


Fig. 1.7 (a) Diagrama simplificado de bandas de energía de una capa de QDs de InAs embebida en GaAs. El área sombreada denota la densidad de estados 2D asociada a la WL. Las flechas de colores representan los procesos de portadores: captura/relajación (rojo), escape (azul), fotogeneración (amarillo) y recombinación (negro). (b) Diagrama de bandas más realista de un sistema InAs/GaAs obtenido mediante el software nextnano3.

adicionarse linealmente una a otra para constituir la corriente total del dispositivo.

La dinámica de los portadores en los niveles de energía de los QDs es compleja, y no todos los electrones y huecos creados en los estados de los QDs son capaces de alcanzar la barrera y ser colectados. Se establece un balance entre varios procesos, como lo son la captura desde la barrera hacia los QDs, la relajación inter-subbanda desde un estado confinado de los QDs hacia uno más bajo, el escape hacia estados de energía más altos, fotogeneración y recombinación. Los electrones y los huecos siguen en principio diferente dinámica, aunque bajo ciertas condiciones ambos portadores pueden mostrar un comportamiento excitónico al ser capturados y emitidos juntos, de a pares [54]. Los tiempos de captura y relajación están en el rango de los picosegundos, mientras que los tiempos de escape dependen de la separación en energía entre los estados inicial y final, tal como se estudiará en detalle en el capítulo 2 [55]. Se asume que los procesos de dispersión son asistidos por múltiples fonones ópticos longitudinales (LO) [56], dado que la población de portadores en los estados de los QDs en QDSCs no es suficientemente elevada como para permitir una ocurrencia significativa de eventos de dispersión portador-portador [57]. Las Figuras 1.7a y 1.7b muestran el diagrama de bandas de energía de las capas de QDs de InAs que será considerado en este trabajo y el calculado utilizando el software de simulación nextnano3 [58], respectivamente. Como puede apreciarse

1. Introducción

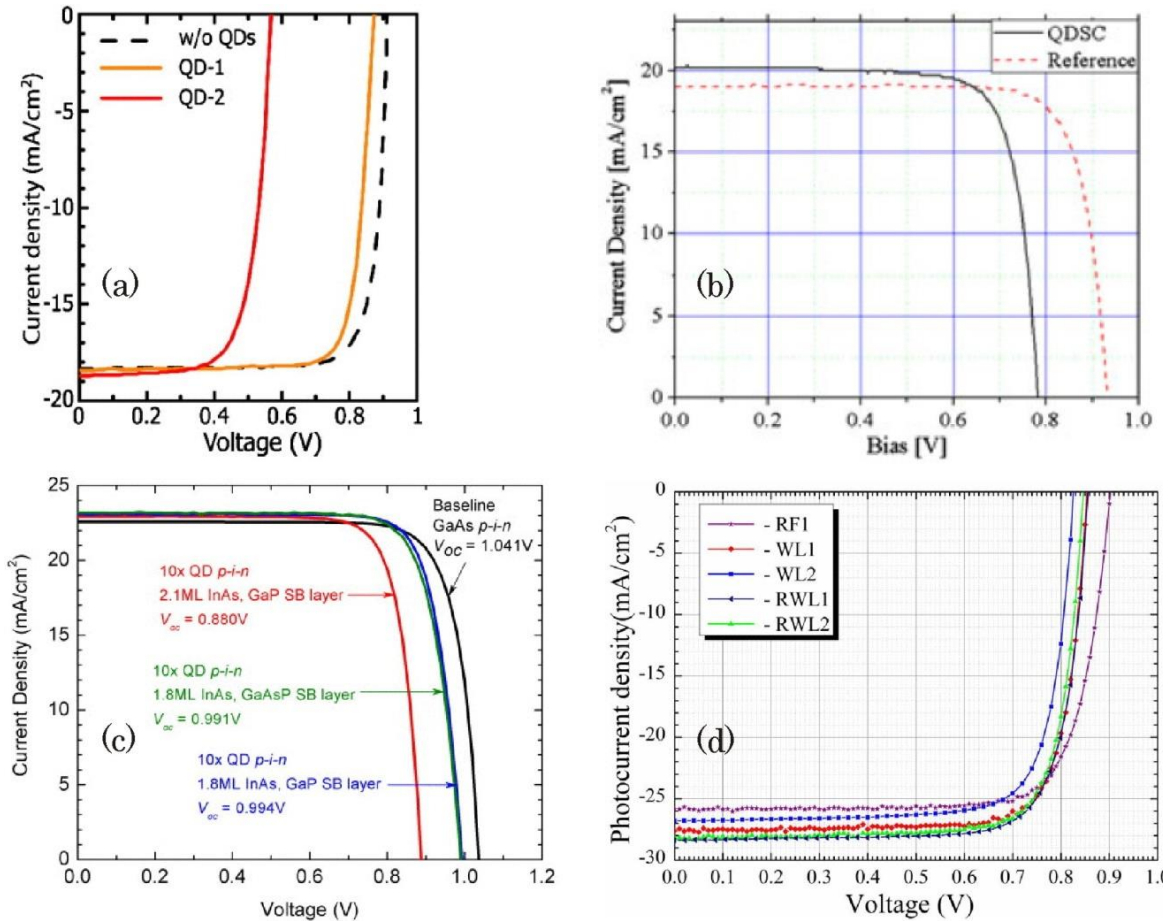


Fig. 1.8 Mediciones experimentales de curvas corriente-voltaje de QDSCs del estado del arte (a) QDSCs de InAs/GaAs con 5 capas de QDs de diferentes tamaños, correspondientes a las celdas presentadas en la Figura 1.4 ([5]) (b) QDSC de InGaAs/GaAs con 10 capas de QDs ([8]) (c) QDSCs de InAs/GaAs con 10 capas de QDs y reducción del strain ([59]) y (d) QDSCs de 20 capas de QDs de InAs/GaAs con WL reducida y dopada ([60]).

el pozo de potencial para huecos es más chico que aquel para electrones. Las flechas en la Figura 1.7a indican los procesos de transferencia de carga inter-subbanda y banda a banda enumerados arriba, tenidos en cuenta en el modelo desarrollado.

Los portadores extra generados en los QDs que son extraídos eficientemente hacia los estados de la barrera contribuyen a incrementar la fotocorriente de una QDSC, es decir, J_{SC} aumenta. Sin embargo, como ocurre prácticamente con todas las implementaciones experimentales de QDSCs reportadas hasta el momento, el incremento de J_{SC} es débil y siempre es acompañado por una reducción en la tensión de circuito abierto (V_{OC}) [5-9, 59, 60]. Estas características pueden apreciarse en una serie de mediciones de curvas

1. Introducción

tensión-corriente (J - V) representativas, publicadas recientemente por grupos de investigación de diferentes países, mostradas en la Figura 1.8. La reducción en V_{OC} es el resultado de la captura de portadores desde la barrera hacia los estados confinados de los QDs y subsecuente recombinación, la cual empeora a medida que la energía de GS se hace más baja, es decir que el confinamiento de portadores en GS se incrementa [5, 61-63]. Los estados confinados de los QDs se convierten en efectivos centros de atrapamiento cuando el dispositivo es polarizado en directa.

1.4 Motivación

El incremento débil de J_{SC} y la no despreciable caída de V_{OC} observados experimentalmente impiden un incremento apreciable de la eficiencia de conversión de potencia de las QDSCs con respecto a las celdas solares convencionales. A pesar de la implementación de numerosas estrategias de diseño como por ejemplo la inserción de capas de dopado tipo delta [7, 64], el dopado directo de los QDs [48, 65], el balanceo de tensión [66], la optimización de la cobertura del InAs [53] e ingeniería de WL [60], la eficiencia de las QDSCs de InAs/GaAs se ha mantenido siempre por debajo del 20%. Esta relativamente baja eficiencia, en comparación con la máxima predicha (63%), ha motivado el estudio profundo de estos dispositivos por medio de la modelización y simulación numérica. Los modelos de QDSCs actuales publicados en la literatura han sido desarrollados en su mayoría en el marco de la teoría de la IB, basados en el principio del balance detallado, no adecuado para el análisis a nivel de dispositivo, o en enfoques semi-analíticos y esquemas de arrastre-difusión, considerando uno o varios niveles discretos de energía desacoplados asociados a los QDs, lo que no permite describir los procesos de transferencia de carga inter-subbanda que se dan lugar entre los estados confinados de las nanoestructuras [67-75]. La IB se modela generalmente como un nivel continuo de energía cubriendo la totalidad de la región intrínseca de la celda solar, a través de la cual se generan portadores extra a partir de un mecanismo de absorción de fotones de baja energía de dos pasos, para los cuales se suelen asumir coeficientes de

1. Introducción

absorción excesivamente grandes. Estas características conducen a resultados teóricos poco razonables y traen a la luz la necesidad de un enfoque mucho más exhaustivo. El objetivo de esta tesis es desarrollar un modelo realista y una herramienta de simulación adecuada para la investigación detallada de las QDSCs, teniendo en cuenta los diferentes procesos inter-subbanda involucrados en la operación de estos dispositivos, con la idea de cuantificar su impacto en la performance de las celdas.

1.5 Resumen de la tesis

En este capítulo se introdujo una breve descripción de las celdas solares nanoestructuradas y se mencionó la posibilidad que estos dispositivos puedan alcanzar eficiencias muy elevadas a partir de la absorción de fotones de baja energía. Se justificó el uso de QDs para incrementar la recolección de luz solar, y se presentaron las principales características de las QDSCs basadas en capas de QDs de InAs embebidas en GaAs. Se detallaron, además, los inconvenientes de todas las implementaciones prácticas de estos dispositivos fotovoltaicos, que han motivado una investigación minuciosa de las QDSCs desde el punto de vista de la modelización y simulación, lo cual constituye el principal tópico de este trabajo.

La tesis está organizada de la siguiente manera. En el capítulo 2 se presenta una descripción detallada del modelo físico propuesto para el estudio en profundidad de las QDSCs, incluyendo una descripción conceptual del modelo, la formulación matemática completa, una explicación del tratamiento numérico aplicado a las ecuaciones, y finalmente el método adoptado para determinar la solución del sistema.

Los resultados más relevantes de las simulaciones llevadas a cabo en este trabajo de tesis se presentan en el capítulo 3, luego de realizada la debida validación del modelo. El objetivo principal de las simulaciones es ganar conocimiento sobre la física de la operación de las QDSCs, y analizar la dependencia de la performance de las QDSCs con diferentes parámetros, aspectos de diseño y condiciones de trabajo, a saber, el confinamiento de los

1. Introducción

niveles de energía introducidos por los QDs, el número de capas embebidas y la densidad de QDs, la localización de las capas de QDs dentro de la estructura de la celda solar, el tiempo de recombinación en los estados de los QDs, el perfil de dopado en la región donde las capas de QDs son crecidas, dopados uniforme y tipo delta son considerados, la naturaleza del escape de portadores desde los QDs, excitónico, correlacionado o independiente, la concentración de luz solar, entre otros.

El capítulo 3 incluye también un análisis exhaustivo de los modelos existentes basados en la teoría de la IB, aplicados usualmente a la simulación de IBSCs, y particularmente a IBSCs basadas en QDs. Este enfoque simplificado es implementado en el código computacional mediante la introducción de modificaciones apropiadas al modelo completo desarrollado. La formulación resultante es aplicada al estudio de QDSCs, lo que permite elucidar las razones por las cuales este modelo simplificado no resulta apto para la correcta simulación de estos dispositivos.

Finalmente, en el capítulo 4 las principales conclusiones de esta tesis son extraídas, a la vez que las actividades futuras a desarrollar en el contexto de este trabajo son enumeradas.

Capítulo 2

Modelización física de QDSCs

La compleja dinámica de los portadores en los QDs, involucrando transiciones intrabanda e interbanda, y el acoplamiento de los estados confinados de los QDs con los estados de la barrera, obligan a la implementación de un modelo sofisticado que describa apropiadamente y de una manera realista todos los procesos que tienen lugar en una QDSC operando bajo diferentes condiciones. En este capítulo se introduce el modelo físico desarrollado, que combina ecuaciones de arrastre-difusión para los portadores en la barrera y ecuaciones de balance de tasas para detallar la dinámica de los portadores en las nanoestructuras. El modelo tiene en cuenta no solo la transferencia de carga entre la barrera y los QDs, sino también, el intercambio de carga entre los estados energéticos subbanda. El modelo se introduce conceptualmente en la Sección 2.1. En la Sección 2.2 se describe en detalle la formulación matemática. El set completo de ecuaciones acopladas que conforman el modelo se resuelve numéricamente, aplicando las técnicas y métodos explicados en la Sección 2.3.

2.1 Descripción conceptual

El modelo físico que se presenta en este trabajo de tesis es una extensión de un esquema propuesto originalmente para la simulación de lasers de pozos cuánticos [76], más tarde adoptado para la simulación de lasers de puntos cuánticos [77]. El modelo incluye ambos tipos de portadores, electrones y huecos, separados en dos grandes grupos, no confinados y confinados, haciendo referencia a los portadores 3D en la barrera, y 2D y 0D en la WL y niveles GS/ES, respectivamente. La Figura 2.1a muestra la estructura de la QDSC de InAs/GaAs que va a ser estudiada. Las capas de QDs están embebidas dentro de la región intrínseca de la celda $p-i-n$, separadas entre sí por capas de GaAs sin dopar. A los fines de este trabajo, las capas separadoras se asumen lo

2. Modelización física de QDSCs

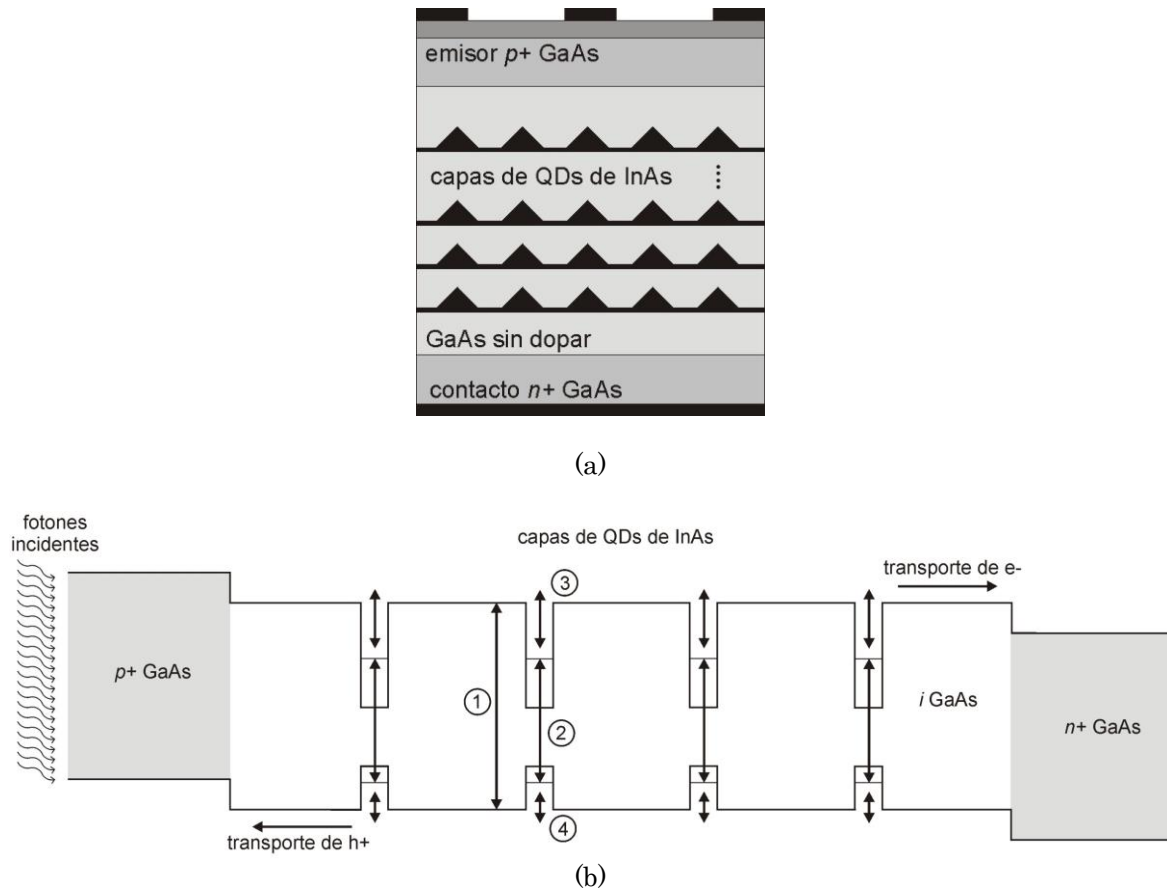


Fig. 2.1 Esquema de la QDSC de InAs/GaAs a modelizar (a) Estructura típica del apilamiento de capas de QDs en la región intrínseca de un dispositivo $p-i-n$. (b) Diagrama conceptual de bandas de energía de la QDSC con la descripción de los principales procesos de portadores.

- 1: Fotogeneración/recombinación en el bulk, 2: Fotogeneración/recombinación en los QDs, 3: Captura/escape de electrones, 4: Captura/escape de huecos.

suficientemente anchas como para no dar lugar ni a la acumulación de tensión ni al transporte de portadores por efecto túnel entre capas adyacentes de QDs. La luz solar ilumina al dispositivo desde el lado p . La dinámica de los portadores se describe conceptualmente en la Figura 2.1b. Los electrones y huecos son fotogenerados tanto en la barrera como en los QDs. En el interior de la región intrínseca, el elevado campo eléctrico barre los portadores 3D fotogenerados, arrastrando los electrones hacia la región n y los huecos hacia la región p . El transporte de estos portadores depende del gradiente de las concentraciones y de la intensidad del campo eléctrico, y en este trabajo se estudia mediante el modelo de arrastre-difusión. Los electrones y huecos en la barrera pueden a su vez recombinarse, ya sea a partir de procesos no radiativos a través de niveles energéticos en la banda prohibida (Shockley-Read-Hall), como de procesos

2. Modelización física de QDSCs

radiativos y Auger, menos importantes bajo una iluminación de 1 sol. Los estados no confinados y confinados se acoplan unos a otros a través de procesos de captura y escape. Cerca del pozo de potencial introducido por la capa de QDs, los portadores 3D de la barrera pueden ser capturados por los estados confinados. Qué tan cerca debe encontrarse un portador no confinado para ser capturado, depende del rango de captura de la capa de QDs, medido en nanómetros. Los portadores capturados en los estados confinados pueden a su vez escapar de vuelta hacia la barrera. Se ha demostrado que ambos procesos, captura y escape, son dominados por mecanismos asistidos por temperatura [61]. La captura de un portador desde un estado no confinado hacia uno confinado es mediado por la emisión de un fonón, mientras que la promoción de un portador desde un estado confinado hacia uno no confinado es asistido por la absorción de un fonón [78]. Los portadores en los estados confinados pueden también desaparecer por recombinación, ya sea radiativa o no radiativa.

Pero la dinámica de los portadores en los estados confinados es bastante más compleja. Como se mencionó anteriormente, los estados confinados son WL, ES y GS. La WL, aunque 2D por naturaleza, será tratada en el modelo como un nivel discreto 0D con una degeneración mucho mayor a las de GS (2) y ES (4) [79]. Este nivel representará en el modelo tanto el estado 2D de la WL como los estados excitados 0D más altos de los QDs, débilmente confinados pero con un fuerte acoplamiento cuántico [80]. Se asume que los mecanismos térmicos de escape y captura que conectan los estados 3D no confinados en la barrera y los estados confinados introducidos por los QDs ocurren solamente a través de la WL, siendo la WL una especie de intermediario entre la barrera y los niveles más profundos. Esto significa que los portadores son capturados y relajados desde los niveles más altos hacia GS siguiendo un proceso en cascada [81]. Solo se permite la existencia de procesos de captura, relajación y escape entre niveles de energía adyacentes, con lo cual no serán considerados en el modelo caminos directos de relajación desde WL hacia GS ni caminos directos de escape desde GS hacia WL. Este último proceso requeriría la existencia de portadores con altas energías en WL con los cuales dispersarse, condición que no se da en QDSCs operando bajo

2. Modelización física de QDSCs

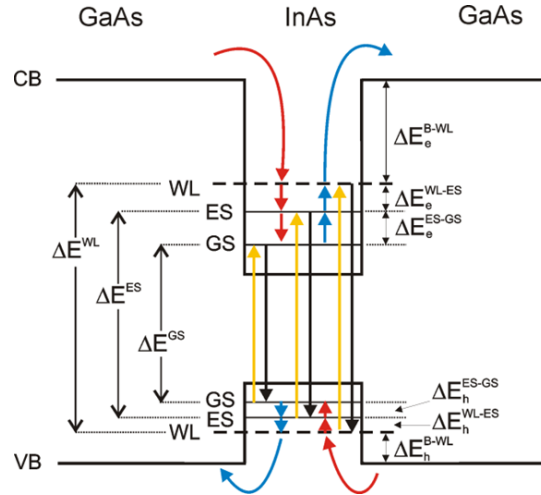


Fig. 2.2 Diagrama de bandas de energía de una capa de QDs de InAs embebida en GaAs incluyendo todos los procesos de portadores a ser considerados en el modelo: captura/relajación (rojo), escape (azul), fotogeneración (amarillo) y recombinación (negro). WL se trata como 0D.

condiciones normales [82]. La Figura 2.2 muestra gráficamente el enfoque recién descrito, junto con la nomenclatura adoptada para los niveles de energía.

Aunque otros mecanismos físicos pueden promover el escape de portadores desde los QDs, como por ejemplo el escape por túnel y la absorción de fotones en el rango de infrarrojos, la excitación térmica será considerada como el proceso de escape dominante a lo largo de este trabajo. El escape de huecos esencialmente es inducido por temperatura debido al confinamiento poco profundo de los niveles y la estrecha separación en energía entre los estados, inferior a la energía térmica a temperatura ambiente (26 meV), que resulta de una masa efectiva grande si se la compara con la de los electrones. El escape inter-subbanda de portadores promovido ópticamente por la absorción de fotones infrarrojos puede ser importante a bajas temperaturas, para las cuales los eventos de escape térmicos y por túnel se ven reducidos significativamente [8]. El escape asistido por túnel, por otro lado, puede dominar en los niveles de energía poco profundos cuando el campo eléctrico local es intenso, superior a los 50 kV/cm [83], un valor límite muy por encima de los perfiles de campo eléctrico que serán observados en nuestras simulaciones. Con respecto a la captura y relajación, si bien podrían darse mecanismos de dispersión electrón-electrón, hueco-hueco y electrón-hueco como alternativa a la emisión de múltiples fonones LO, capaces de disipar el exceso de energía de los portadores capturados o relajados, estos mecanismos son

2. Modelización física de QDSCs

desestimados dada la relativamente baja densidad de portadores que pueden encontrarse en una QDSC operando normalmente.

2.2 Formulación matemática

El modelo consiste de un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales acopladas que describe la dinámica de los portadores en toda la estructura y la electrostática. Las poblaciones de electrones y huecos en los QDs afectan la tasa de captura (escape) desde (hacia) la barrera y el potencial electrostático alrededor de los QDs, que a su vez afecta la colecta de carga y el transporte de portadores en la barrera, y por ende el acoplamiento entre los estados no confinados y confinados, lo cual tiene nuevamente una influencia directa sobre la población de portadores en los QDs. La relajación en cascada y el escape en las regiones confinadas afectan las densidades de portadores en WL, ES y GS, y en consecuencia el acoplamiento con los estados 3D en la barrera. Esto a su vez influye fuertemente en las tasas de fotogeneración y recombinación en los estados confinados. Esta interacción tan compleja entre los diferentes componentes del sistema exige una resolución autoconsistente de todas las ecuaciones involucradas mediante la aplicación de técnicas numéricas específicas.

En el modelo se consideran ecuaciones separadas para la dinámica de electrones y huecos confinados y no confinados. La dinámica de los portadores 3D en la barrera se describe mediante ecuaciones de continuidad y el modelo de arrastre-difusión para los mecanismos de transporte [84]. En cada capa de QDs, por su parte, la dinámica de los portadores 0D confinados en WL, ES y GS se describe con un conjunto de ecuaciones de tasas que establecen el balance entre todos los procesos físicos descritos anteriormente. Las ecuaciones se desarrollan en una dimensión espacial (x), la dirección de crecimiento del dispositivo. En las siguientes subsecciones se detalla la formulación completa del modelo.

2.2.1 Electroestática

2. Modelización física de QDSCs

La ecuación de Poisson relaciona el potencial electrostático en la estructura con la distribución total de carga, teniendo en cuenta las densidades de electrones y huecos en la barrera, dependientes de la posición, en los estados WL, ES y GS, y la concentración de carga espacial asociada a las impurezas ionizadas. La ecuación está dada por

$$\frac{\partial^2 V}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon} (p - n + N_D^+ - N_A^- + p_{WL} + p_{ES} + p_{GS} - n_{WL} - n_{ES} - n_{GS}) \quad (2.1)$$

donde V es el potencial, ϵ es la constante dieléctrica del material, q es la carga del electrón, p y n son las densidades de huecos y electrones en la barrera, respectivamente, n_{WL} , n_{ES} y n_{GS} (p_{WL} , p_{ES} y p_{GS}) son las poblaciones de electrones (huecos) en WL, ES y GS en todo el apilamiento de capas de QDs, y N_D y N_A son las concentraciones de átomos donores y aceptores ionizados. Las poblaciones de electrones n_{WL} , n_{ES} y n_{GS} , y las poblaciones de huecos p_{WL} , p_{ES} y p_{GS} , son distintas de cero solo en puntos específicos a lo largo del dispositivo, coincidentes con la ubicación de las capas de QDs, dada la característica 0D del confinamiento de los portadores en los estados de las nanoestructuras. A fines de ser expresadas como densidades 3D, se normalizan las poblaciones de portadores confinados dividiéndolas por el volumen de las capas de QDs, dado por el producto entre el área (A) y el espesor (W) de la capa.

2.2.2 Transporte de portadores en la barrera

El transporte de portadores en la barrera está caracterizado por las ecuaciones de continuidad de electrones y huecos, dadas por

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} - R_B + G_B - R_{nCAP} \quad (2.2a)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} - R_B + G_B - R_{pCAP} \quad (2.2b)$$

2. Modelización física de QDSCs

donde n y p son las concentraciones de electrones y huecos por unidad de volumen en la barrera, J_n y J_p son las densidades de corriente de electrones y huecos, R_B es la tasa total de recombinación y G_B es la tasa de fotogeneración banda a banda. $R_{n_{CAP}}$ y $R_{p_{CAP}}$ son las tasas netas de captura de electrones y huecos en los QDs, es decir, desde la barrera (B) hacia la WL, considerando la totalidad de las capas de QDs. Las tasas netas de captura son distintas de cero solo en la zona que rodea cada capa de QDs, denominada rango de captura. La extensión del rango de captura es un parámetro ajustable en las simulaciones, y en este trabajo se asumió igual a W , el espesor de las capas de QDs [76, 85]. Las expresiones de las tasas netas de captura en (2.2) están dadas por

$$R_{n(p)_{CAP}} = \begin{cases} \sum_i (R_{n(p)_{CAP}}^{B \rightarrow WL^i} - R_{n(p)_{ESC}}^{WL^i \rightarrow B}) & x_a^i \leq x \leq x_b^i \\ 0 & \text{caso contrario} \end{cases} \quad (2.3)$$

siendo $R_{n(p)_{CAP}}^{B \rightarrow WL^i}$ la tasa de captura de electrones (huecos) desde la barrera hacia WL en la i -ésima capa de QDs, y $R_{n(p)_{ESC}}^{WL^i \rightarrow B}$ la tasa de escape de electrones (huecos) desde la i -ésima WL hacia la barrera. Estas definiciones indican que todos los electrones (huecos) 3D dentro del rango de captura de la i -ésima capa de QDs están en condiciones de ser capturados en esa WL, y que los electrones (huecos) en la WL de la i -ésima capa de QDs pueden escapar a cualquier punto dentro del correspondiente rango de captura en la barrera. Ambas tasas se calculan separadamente para cada capa utilizando las expresiones (2.7) que se detallan en la subsección siguiente. Las coordenadas x_a^i y x_b^i corresponden a los extremos de la i -ésima región de captura, de tal manera que $x_b^i - x_a^i = W$.

Las densidades de corriente están basadas en el modelo de arrastre-difusión y se definen como

$$J_n = -q\mu_n n \frac{\partial V}{\partial x} + qD_n \frac{\partial n}{\partial x} \quad (2.4a)$$

2. Modelización física de QDSCs

$$J_p = -q\mu_p p \frac{\partial V}{\partial x} - qD_p \frac{\partial p}{\partial x} \quad (2.4b)$$

donde μ_n (μ_p) es la movilidad de los electrones (huecos) y D_n (D_p) es la constante de difusión de los electrones (huecos) en la barrera, vinculadas entre sí mediante la relación de Einstein. La dependencia de las movilidades con el campo eléctrico y el dopado se tiene en cuenta a través del modelo propuesto por Caughey y Thomas [86, 87], muy comúnmente utilizado en la simulación de dispositivos.

2.2.3 Dinámica en los QDs

La densidad de estados 3D es considerada como un continuo a lo largo de todo el dispositivo. Dentro del rango de captura de las capas de QDs, los portadores 3D que no alcanzan a cruzar la capa son pasibles de ser dispersados a los niveles de energía confinados. Tal como se aclaró anteriormente, y como fuera establecido en (2.2a) y (2.2b), la WL es el único nivel confinado capaz de interactuar directamente con la barrera. La dinámica de los portadores en cada capa se representa separadamente por dos conjuntos de ecuaciones de tasas o balance de procesos, uno para electrones y otro para huecos, que describen la variación temporal de las densidades de portadores en los niveles de energía de la capa. Estas ecuaciones de tasas gobiernan la redistribución de portadores en energía, no en el espacio. En total son seis ecuaciones de tasas por cada capa de QDs: WL, ES y GS para electrones y WL, ES y GS para huecos. La ecuación de tasas correspondiente a un nivel en una determinada capa incluye las tasas de todos los procesos a través de los cuales se transfieren portadores desde y hacia ese nivel. Las expresiones (2.5a), (2.5b) y (2.5c) son las ecuaciones de tasas para electrones en WL, ES y GS, respectivamente, en la i -ésima capa de QDs:

$$\frac{\partial n_{WL}^i}{\partial t} = R_{n_{CAP}}^{B \rightarrow WL^i} - R_{n_{ESC}}^{WL^i \rightarrow B} - R_{n_{CAP}}^{WL^i \rightarrow ES^i} + R_{n_{ESC}}^{ES^i \rightarrow WL^i} - R_{WL^i} + G_{WL^i} \quad (2.5a)$$

$$\frac{\partial n_{ES}^i}{\partial t} = R_{n_{CAP}}^{WL^i \rightarrow ES^i} - R_{n_{ESC}}^{ES^i \rightarrow WL^i} - R_{n_{CAP}}^{ES^i \rightarrow GS^i} + R_{n_{ESC}}^{GS^i \rightarrow ES^i} - R_{ES^i} + G_{ES^i} \quad (2.5b)$$

2. Modelización física de QDSCs

$$\frac{\partial n_{GS^i}}{\partial t} = R_{n_{CAP}^{ES^i \rightarrow GS^i}} - R_{n_{ESC}^{GS^i \rightarrow ES^i}} - R_{GS^i} + G_{GS^i} \quad (2.5c)$$

donde n_{WL^i} , n_{ES^i} y n_{GS^i} son las densidades de electrones en los niveles WL, ES y GS de la i -ésima capa. $R_{n_{CAP}^{\beta^i \rightarrow \gamma^i}}$ y $R_{n_{ESC}^{\gamma^i \rightarrow \beta^i}}$ representan las tasas de captura de electrones desde el estado β^i hacia γ^i y las tasas de escape de electrones desde γ^i hacia β^i en la i -ésima capa de QDs, respectivamente, siendo $\beta = B, WL, ES$ y $\gamma = WL, ES, GS$. R_{γ^i} y G_{γ^i} son las tasas netas de recombinación y las tasas de fotogeneración en cada estado. Es importante remarcar que, a pesar de su característica 0D, las poblaciones de portadores en los niveles confinados son expresadas como concentraciones 3D, lo cual resulta conveniente para introducir las tanto en la ecuación de Poisson (2.1) como en los términos de captura y escape en las ecuaciones de continuidad (2.2) que gobiernan los portadores 3D.

Las ecuaciones (2.6) para huecos son análogas a las ecuaciones (2.5) para electrones, lo mismo que el significado de cada término:

$$\frac{\partial p_{WL^i}}{\partial t} = R_{p_{CAP}^{B \rightarrow WL^i}} - R_{p_{ESC}^{WL^i \rightarrow B}} - R_{p_{CAP}^{WL^i \rightarrow ES^i}} + R_{p_{ESC}^{ES^i \rightarrow WL^i}} - R_{WL^i} + G_{WL^i} \quad (2.6a)$$

$$\frac{\partial p_{ES^i}}{\partial t} = R_{p_{CAP}^{WL^i \rightarrow ES^i}} - R_{p_{ESC}^{ES^i \rightarrow WL^i}} - R_{p_{CAP}^{ES^i \rightarrow GS^i}} + R_{p_{ESC}^{GS^i \rightarrow ES^i}} - R_{ES^i} + G_{ES^i} \quad (2.6b)$$

$$\frac{\partial p_{GS^i}}{\partial t} = R_{p_{CAP}^{ES^i \rightarrow GS^i}} - R_{p_{ESC}^{GS^i \rightarrow ES^i}} - R_{GS^i} + G_{GS^i}. \quad (2.6c)$$

En este caso p_{WL^i} , p_{ES^i} y p_{GS^i} son las densidades volumétricas de huecos en WL, ES y GS, en la i -ésima capa de QDs. A continuación se detallan los modelos de las tasas de captura y escape de electrones. Dada la similitud, se omiten las expresiones de las tasas para huecos. Las ecuaciones (2.7), (2.8) y (2.9) representan las tasas de captura y escape entre la barrera y WL, entre WL y ES, y entre ES y GS, respectivamente, en la i -ésima capa de QDs:

2. Modelización física de QDSCs

$$R_{n_{CAP}}^{B \rightarrow WL^i} = \frac{n_{avg^i}}{\tau_{n_{CAP}}^{WL}} \left(1 - \frac{n_{WL^i}}{DOS_{n_{WL}}} \right) \quad (2.7a)$$

$$R_{n_{ESC}}^{WL^i \rightarrow B} = \frac{n_{WL^i}}{\tau_{n_{ESC}}^{WL}} \quad (2.7b)$$

$$R_{n_{CAP}}^{WL^i \rightarrow ES^i} = \frac{n_{WL^i}}{\tau_{n_{CAP}}^{ES}} \left(1 - \frac{n_{ES^i}}{DOS_{ES}} \right) \quad (2.8a)$$

$$R_{n_{ESC}}^{ES^i \rightarrow WL^i} = \frac{n_{ES^i}}{\tau_{n_{ESC}}^{ES}} \left(1 - \frac{n_{WL^i}}{DOS_{n_{WL}}} \right) \quad (2.8b)$$

$$R_{n_{CAP}}^{ES^i \rightarrow GS^i} = \frac{n_{ES^i}}{\tau_{n_{CAP}}^{GS}} \left(1 - \frac{n_{GS^i}}{DOS_{GS}} \right) \quad (2.9a)$$

$$R_{n_{ESC}}^{GS^i \rightarrow ES^i} = \frac{n_{GS^i}}{\tau_{n_{ESC}}^{GS}} \left(1 - \frac{n_{ES^i}}{DOS_{ES}} \right). \quad (2.9b)$$

La dependencia de las tasas de transiciones (2.7), (2.8) y (2.9) con la densidad de estados vacíos en el nivel de energía final se expresa entre paréntesis como uno menos el factor de ocupación de dicho nivel. Este término puede obviarse solo en el caso del escape desde WL hacia la barrera (2.7b), donde la densidad de estados ocupados es mucho menor que la totalidad de estados disponibles. Cada factor de ocupación se escribe como el cociente entre la densidad de portadores y la densidad de estados (DOS) efectiva del nivel en cuestión. En todos los casos la DOS efectiva se calcula como la densidad de QDs por unidad de volumen multiplicada por el factor de degeneración. $DOS_{n_{WL}}$ es la DOS efectiva para electrones en la WL, la cual puede ser menor que la de los huecos, $DOS_{p_{WL}}$, debido a la dependencia con la masa efectiva de los portadores [88]. En cambio DOS_{ES} y DOS_{GS} son las DOS efectivas para ambos portadores en ES y GS, respectivamente. n_{avg^i} en la ecuación (2.7a) es la densidad promedio de electrones en la barrera, dentro del rango de captura de la i -ésima capa de QDs. $\tau_{n_{CAP}}^\gamma$ y $\tau_{n_{ESC}}^\gamma$ son las constantes de tiempo de los procesos de captura/relajación y escape de electrones en $\gamma = WL, ES$ y GS . Los tiempos de captura y relajación son parámetros de entrada cuyos valores se extraen a partir de cálculos de primeros principios o de experimentos [62, 82, 89]. Se asume que estos parámetros son

2. Modelización física de QDSCs

constantes e independientes de las poblaciones de portadores en todo el dispositivo. Las constantes de tiempo de los procesos de escape asistidos por temperatura, por el contrario, se calculan en el modelo de manera tal de garantizar que las tasas de captura y escape en cada nivel sean iguales en condiciones de equilibrio termodinámico, es decir, sin recombinación interbanda neta ni excitaciones externas [90, 91]. Bajo estas suposiciones, y escribiendo los factores de ocupación en las tasas de captura y escape en términos de la estadística de Fermi, las expresiones resultantes para determinar los tiempos de escape de electrones en WL, ES y GS son

$$\tau_{n_{ESC}}^{WL} = \frac{DOS_{n_{WL}}}{N_C} \tau_{n_{CAP}}^{WL} e^{\Delta E_n^{B-WL}/kT} \quad (2.10a)$$

$$\tau_{n_{ESC}}^{ES} = \frac{DOS_{ES}}{DOS_{n_{WL}}} \tau_{n_{CAP}}^{ES} e^{\Delta E_n^{WL-ES}/kT} \quad (2.10b)$$

$$\tau_{n_{ESC}}^{GS} = \frac{DOS_{GS}}{DOS_{ES}} \tau_{n_{CAP}}^{GS} e^{\Delta E_n^{ES-GS}/kT} \quad (2.10c)$$

donde N_C es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción de la barrera, y ΔE_n^{B-WL} , ΔE_n^{WL-ES} y ΔE_n^{ES-GS} son las energías de transición de electrones desde WL hacia la barrera, desde ES hacia WL y desde GS hacia ES, respectivamente, tal como se indica en la Figura 2.2. Las expresiones para los tiempos de escape de huecos son completamente análogas a (2.10) y se omiten en el texto.

Cabe destacar la flexibilidad del modelo en el sentido que, habiéndose concebido como un modelo no excitónico al incluir ecuaciones para ambos tipos de portadores, los electrones y huecos pueden seguir una dinámica diferente o bien, en caso que así se requiera, pueden poseer un subconjunto idéntico de parámetros definidos por el usuario de manera tal de describir un comportamiento excitónico. Esta característica de hecho se explota en el presente trabajo para explicar a través de simulaciones una no linealidad muy particular observada experimentalmente en la fotocorriente de las QDSCs (Sección 3.7). En la primera parte del estudio mediante simulaciones (secciones 3.1 a 3.6), los

2. Modelización física de QDSCs

valores de los tiempos de captura y relajación y las energías de transición para huecos se asumen diferentes a los valores para electrones.

2.2.4 Fotogeneración solar y monocromática

En este trabajo se considera la fotogeneración de portadores mediada por la absorción de iluminación tanto solar como monocromática. En ambos casos se asume que la densidad de flujo de fotones decae exponencialmente a medida que la luz penetra en el dispositivo, siguiendo la ley de extinción de Beer-Lambert. Esta atenuación es regulada por los coeficientes de absorción de los materiales, en este caso GaAs e InAs, los cuales a su vez dependen de la energía de los fotones incidentes. El ensanchamiento no homogéneo causado por la no uniformidad en el tamaño y composición de los QDs se tiene en cuenta en el modelo a través de espectros de absorción gaussianos para los estados de los QDs. Esto se impone a pesar que los niveles energéticos introducidos por el apilamiento de QDs se asumen como discretos y desacoplados de capa a capa, tal como se explicó en la Sección 2.1. Como se puede inferir de la Figura 2.2, los picos de estas distribuciones se centran en energías por debajo (longitudes de onda por encima) del ancho de banda prohibida del GaAs, $E_{G_{\text{GaAs}}} = 1.42 \text{ eV}$ (de la máxima longitud de onda absorbida por el GaAs, $\lambda_{\text{GaAs}} = 880 \text{ nm}$) a temperatura ambiente. Se asume que la distribución espectral de los fotones solares es la AM1.5G [92]. De acuerdo a los espectros de absorción del GaAs y de los QDs de InAs, el espectro solar es absorbido parcialmente por cada material tal como se muestra en la Figura 2.3. En este trabajo se simularán dispositivos desacoplados espectralmente, en el sentido que no se considerará solapamiento entre los coeficientes de absorción de ambos materiales.

2.2.4.1 Bulk

Las tasas de fotogeneración en la barrera en función de la posición, tanto para iluminación solar como monocromática, se calculan en el modelo a partir de las expresiones [93]

2. Modelización física de QDSCs

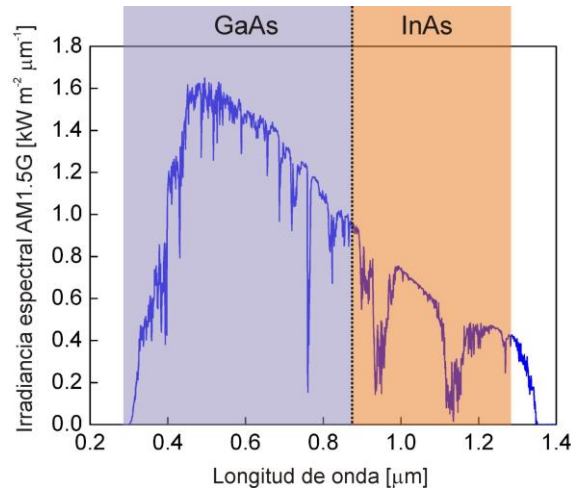


Fig. 2.3 Espectro AM1.5G y las porciones que se asumen son absorbidas por cada material semiconductor.

$$G_{B_{solar}} = X \int (1 - R^B(\lambda)) \alpha_B(\lambda) S_0(\lambda) e^{-\alpha_B(\lambda)x} d\lambda \quad (2.11a)$$

$$G_{B_{mono}} = (1 - R^B(\lambda)) \alpha_B(\lambda) \Phi_0(\lambda) e^{-\alpha_B(\lambda)x} \quad (2.11b)$$

donde S_0 es el flujo de fotones solares en la superficie de la celda ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\mu\text{m}^{-1}$), α_B es el coeficiente de absorción del material de la barrera (cm^{-1}), en nuestro caso GaAs, R^B es la reflectividad en la cara iluminada y Φ_0 es el flujo de fotones monocromáticos ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), todos ellos dependientes de la longitud de onda λ (μm). X es el factor de concentración. En el modelo, la fotogeneración monocromática se aplica para simular la respuesta espectral de las celdas solares, es decir, la eficiencia cuántica externa, la cual se interpreta como la relación entre el número de portadores colectados y el número de fotones incidentes. Por simplicidad, debido a la delgadez de las capas de QDs contra las que colisionan, se asume que el flujo de fotones de mayor energía ($\lambda < \lambda_{\text{GaAs}}$) decae sin discontinuidades a medida que dichos fotones penetran en la celda desde la región p, como si fueran absorbidos por las capas de QDs de la misma manera en que lo son en la barrera. Por el contrario, se asume que los fotones de baja energía ($\lambda > \lambda_{\text{GaAs}}$) son absorbidos solo por el InAs, lo que significa que el decaimiento exponencial del flujo de estos fotones ocurre exclusivamente en el interior de las capas de QDs. Esta característica se formula matemáticamente en la siguiente subsección.

2. Modelización física de QDSCs

2.2.4.2 QDs

Las tasas de fotogeneración solar en cada estado energético de la i -ésima capa de QDs se calculan como

$$G_{\gamma^i}^{solar} = X \int (1 - R^{QD}(\lambda)) \alpha_{\gamma}^i(\lambda) S^i(\lambda) e^{-\alpha_{\gamma}^i(\lambda)(x-x_a^i)} d\lambda \quad (2.12a)$$

$$\alpha_{\gamma}^i(\lambda) = \alpha_{\gamma}(\lambda) (1 - f_{e_{\gamma}}^i - f_{h_{\gamma}}^i) \quad (2.12b)$$

$$S^i(\lambda) = S_0(\lambda) \prod_{k=2}^i e^{-\alpha_{\gamma}^{k-1}(\lambda) W^{k-1}} \quad , \forall i \quad (2.12c)$$

donde γ representa los niveles WL, ES y GS, S^i es el flujo de fotones solares en la superficie de la i -ésima capa de QDs, R^{QD} es la reflectividad del material de los QDs, x_a^i es la posición de la superficie iluminada, W es el espesor de las capas de QDs y α_{γ}^i es el coeficiente de absorción efectivo del nivel γ en la i -ésima capa, que se ve reducido debido a las poblaciones de electrones ($f_{e_{\gamma}}^i$) y huecos ($f_{h_{\gamma}}^i$). Las tasas de fotogeneración monocromáticas, por otra parte, se evalúan en el modelo como

$$G_{\gamma^i}^{mono} = (1 - R^{QD}(\lambda)) \alpha_{\gamma}^i(\lambda) \Phi^i(\lambda) e^{-\alpha_{\gamma}^i(\lambda)(x-x_a^i)} \quad (2.13a)$$

$$\Phi^i(\lambda) = \Phi_0(\lambda) \prod_{k=2}^i e^{-\alpha_{\gamma}^{k-1}(\lambda) W^{k-1}} \quad , \forall i \quad (2.13b)$$

donde nuevamente γ representa los niveles WL, ES y GS, y Φ^i es el flujo de fotones monocromáticos en la superficie de la i -ésima capa de QDs. A partir de (2.12c) y (2.13b) se puede notar que los flujos de fotones solares y monocromáticos en la superficie de la primera capa de QDs (la más próxima a la región p), coinciden con los flujos en la superficie de la celda, S_0 y Φ_0 , respectivamente. Esto surge al asumir que el GaAs no absorbe los fotones de baja energía que sí son absorbidos por el InAs. Dada su delgadez, no se tiene en

2. Modelización física de QDSCs

cuenta en las simulaciones la dependencia con x de las tasas de fotogeneración dentro de las capas de QDs. Ambas tasas $G_{\gamma_{solar}^i}$ y $G_{\gamma_{mono}^i}$ se calculan a partir de evaluar (2.12a) y (2.13a) en $x = x_a^i$. Los flujos en la superficie de la siguiente capa de QDs en la trayectoria seguida por los fotones son atenuados por un factor que tiene en cuenta la absorción de fotones en todo el ancho W^{k-1} de la capa anterior, como puede verse en las ecuaciones (2.12c) y (2.13b). Es también importante remarcar que los coeficientes de absorción $\alpha_{ES}(\lambda)$ y $\alpha_{GS}(\lambda)$ dependen de la densidad de QDs. Tanto $\alpha_{ES}(\lambda)$ como $\alpha_{GS}(\lambda)$ deben multiplicarse por un factor igual al cociente entre la densidad de QDs considerada en las simulaciones y la densidad de QDs para la cual fueron determinados sus espectros de absorción.

2.2.5 Tasas de recombinación

A fines de modelizar apropiadamente la tasa total de recombinación en las QDSCs, se tienen en cuenta diferentes fenómenos físicos tanto en la barrera como en las nanoestructuras. Estos procesos interbanda son los que garantizan el equilibrio termodinámico entre los electrones en los estados de la banda de conducción y los huecos en los estados de la banda de valencia, cuando el dispositivo no es perturbado por ninguna excitación externa, lo que conduce a un único nivel de Fermi dentro de la banda prohibida.

2.2.5.1 Bulk

La recombinación total en la barrera incluye la contribución de procesos Shockley-Read-Hall (SRH), Auger y recombinación directa [84]:

$$R_B = R_{BSRH} + R_{BAUGER} + R_{BDIRECT} \quad (2.14)$$

SRH es el mecanismo de recombinación dominante en la barrera. Se trata de un mecanismo térmico indirecto que involucra transiciones de fonones en dos pasos asistidas por niveles intermedios de trampas en la banda prohibida. La expresión matemática que representa este proceso es la siguiente:

2. Modelización física de QDSCs

$$R_{BSRH} = \frac{np - n_{int}^2}{\tau_p \left(n + n_{int} e^{\frac{E_t - E_i}{kT}} \right) + \tau_n \left(p + n_{int} e^{\frac{E_i - E_t}{kT}} \right)} \quad (2.15a)$$

donde n_{int} es la concentración intrínseca de portadores, τ_n y τ_p son los tiempos de vida de los electrones y huecos minoritarios, E_t es el nivel de energía de la trampa y E_i es el nivel de Fermi intrínseco, que en la mayoría de los semiconductores se ubica aproximadamente en el centro de la banda prohibida. El peor caso se da justamente cuando la energía de la trampa cae exactamente en el centro de la banda. Las impurezas o defectos que introducen niveles de energía cercanos a esta posición son los centros de recombinación más efectivos. En este trabajo se asume que $E_t = E_i$.

El proceso de recombinación Auger involucra tres partículas, el par electrón-hueco que se recombina y un electrón o hueco adicional, que absorbe la energía liberada y es promovido a un estado de energía más alto. Este mecanismo domina a muy altas concentraciones de portadores, y se modeliza como:

$$R_{BAUGER} = (C_n^{AU} n + C_p^{AU} p)(np - n_{int}^2) \quad (2.15b)$$

donde C_n^{AU} y C_p^{AU} son los coeficientes de captura Auger, cuyos valores dependen del material semiconductor.

El último proceso de recombinación considerado es la recombinación directa o radiativa, que ocurre cuando un electrón cae desde la banda de conducción a la banda de valencia y libera su energía en forma de fotón. Este efecto es importante en semiconductores con banda prohibida angosta y directa, es decir en estructuras de banda con el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia cerca uno de otro en energía y ocurriendo al mismo valor del vector de onda k . Este proceso se escribe matemáticamente como:

$$R_{BDIRECT} = C^{DIR}(np - n_{int}^2) \quad (2.15c)$$

2. Modelización física de QDSCs

donde C^{DIR} es la tasa de captura óptica, fuertemente dependiente de las características ópticas del material.

2.2.5.2 QDs

Las tasas netas de recombinación banda a banda en los estados de los QDs se modelizan mediante la expresión fenomenológica

$$R_{\gamma^i} = \frac{N_{QD}\mu_{n\gamma}}{\tau_{r\gamma}} f_{e\gamma}^i f_{h\gamma}^i \quad (2.16)$$

en la cual $\gamma = \text{WL, ES, GS}$, i denota el número de capa de QDs, N_{QD} es la densidad de QDs, $\mu_{n\gamma}$ es el factor de degeneración para electrones y $\tau_{r\gamma}$ es el tiempo de recombinación. Según esta expresión se puede notar que cuanto mayor es la ocupación de los QDs mayor es la probabilidad de recombinación interbanda.

2.2.6 Condiciones de contorno

El sistema de ecuaciones diferenciales parciales (2.1), (2.2), (2.5) y (2.6) se plantea sobre el dominio de la simulación, que representa la geometría del dispositivo a analizar. Teniendo en cuenta las características constructivas de las QDSCs y la naturaleza de los estudios a llevar a cabo en este trabajo, la geometría de las celdas se limita a una única dimensión espacial. Esto simplifica notablemente el procedimiento para determinar la solución del problema. Al tratarse de un dominio unidimensional (1D), los puntos en los extremos $x = 0$ y $x = L$, ubicados en los contactos frontal (iluminado) y trasero del dispositivo, respectivamente, son los que representan el contorno de dicho dominio. Se debe especificar un conjunto de condiciones de contorno a fines de complementar la formulación del problema matemático. En este trabajo se introducen condiciones de contorno para el potencial electrostático y las densidades de portadores mayoritarios y minoritarios en la barrera, tal como se indica a continuación [84]:

2. Modelización física de QDSCs

$$V(x = 0) = 0 \quad (2.17a)$$

$$p(x = 0) = p_{eq} \quad (2.17b)$$

$$J_n(x = 0) = qS_n(n(x = 0) - n_{eq}(x = 0)) \quad (2.17c)$$

$$V(x = L) = V_{bi} + V_a \quad (2.18a)$$

$$n(x = L) = n_{eq} \quad (2.18b)$$

$$J_p(x = L) = qS_p(p(x = L) - p_{eq}(x = L)) \quad (2.18c)$$

donde S_n y S_p son las velocidades de recombinación superficial para electrones y huecos en el GaAs, V_{bi} es el potencial de contacto, V_a es la tensión de polarización externa aplicada, y n_{eq} y p_{eq} representan las densidades de electrones y huecos en condiciones de equilibrio. La expresión (2.17a) impone un potencial de referencia nulo en el contacto de la región p. Valores grandes de S_n y S_p hacen que las densidades de portadores minoritarios en los contactos coincidan con sus valores de equilibrio. Esta es una condición particular que suele considerarse al simular dispositivos en los que se asumen altas concentraciones de defectos en las superficies. Las soluciones iniciales para las poblaciones de portadores en equilibrio térmico se calculan autoconsistentemente aplicando la estadística de Fermi.

2.3 Tratamiento numérico

Uno de los principales objetivos de las herramientas de simulación de dispositivos es brindar información sobre magnitudes macroscópicas, a partir del cálculo de las magnitudes microscópicas de las cuales las macroscópicas dependen. El acoplamiento tan complejo entre todas las variables microscópicas involucradas hace imposible encontrar expresiones analíticas cerradas para describir las magnitudes de interés. Esto hace que se deban aplicar técnicas numéricas para determinar una solución aproximada al problema, a través de la implementación de un algoritmo computacional iterativo auto-consistente. El procedimiento completo incluye la normalización de las ecuaciones, el desarrollo

2. Modelización física de QDSCs

de una malla de puntos sobre la geometría del dispositivo, la transformación de las ecuaciones diferenciales en ecuaciones algebraicas no lineales mediante técnicas de discretización, y la resolución del voluminoso sistema de ecuaciones resultante. Las ecuaciones discretizadas contienen valores de las variables continuas solo en puntos discretos del dominio de la simulación, localizados de acuerdo al esquema de malla desarrollado. De esta manera, la solución calculada puede ser, en el mejor de los casos, una solución exacta del sistema de ecuaciones algebraicas no lineales evaluadas en los nodos de la malla, lo cual puede representar una buena aproximación de la formulación analítica continua. Qué tan buena es esta aproximación depende, entre otros, de la localización y densidad de puntos de la malla y de las funciones utilizadas para transformar el problema continuo en discreto. Existen técnicas de discretización específicas desarrolladas para las ecuaciones de los semiconductores, las cuales serán explicadas en detalle a continuación.

2.3.1 Esquema de discretización

Las técnicas más importantes usadas generalmente para la discretización de las ecuaciones de los semiconductores son diferencias finitas, cajas finitas y elementos finitos [84]. El método de diferencias finitas es extensamente aplicado debido a su exactitud, implementación intuitiva y relativamente simple codificación. Cajas finitas es una generalización del método de diferencias finitas, con la ventaja de requerir un número reducido de subdominios rectangulares y nodos cuando se simulan geometrías en dos dimensiones [94]. El método de elementos finitos, por su parte, ofrece una gran flexibilidad para el ajuste de la malla a la geometría del dispositivo bajo estudio, a través del uso de subdominios triangulares o tetraédricos en simulaciones 2D y 3D, respectivamente [95]. Como las geometrías a ser analizadas en esta tesis serán evaluadas en una dimensión espacial, se adopta la técnica de diferencias finitas para la discretización de las ecuaciones de los semiconductores.

Las variables dependientes en el sistema de ecuaciones a ser resuelto numéricamente son el potencial electrostático y las densidades de portadores en

2. Modelización física de QDSCs

Tabla 2.1: Factores de normalización

Cantidad a normalizar	Descripción	Símbolo	Valor
x	Distancia	l_0	Long. dispositivo
V	Potencial	v_0	kT/q
$n, p, N_D, N_A,$ $n_{WL}, n_{ES}, n_{GS}, p_{WL}, p_{ES}, p_{GS}$	Densidades de portadores, dopados	n_0	$\max(N_D(x), N_A(x))$
μ_n, μ_p	Movilidades	μ_0	$\max(\mu_n(x), \mu_p(x))$
J_n, J_p	Densidad de corriente	j_0	$q\mu_0 v_0 n_0 / l_0$
t	Tiempo, ctes. de tiempo	t_0	$l_0^2 / (\mu_0 v_0)$
R, G	Tasas	r_0	$j_0 / (ql_0)$

la barrera y en los QDs. Dado que los valores de estas variables pueden diferir entre sí en varios órdenes de magnitud, el primer paso antes de la discretización consiste en una adecuada normalización o ajuste de escala. Los factores de normalización utilizados en este trabajo se resumen en la Tabla 2.1 [96]. Una vez normalizadas, las ecuaciones de Poisson, de continuidad, de corrientes y de tasas se transforman en las siguientes expresiones adimensionales:

$$-\lambda^2 \frac{\partial^2 V'}{dx'^2} = p' - n' + N_D^+ - N_A^- + p'_{WL} + p'_{ES} + p'_{GS} - n'_{WL} - n'_{ES} - n'_{GS} \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial n'}{\partial t'} = \frac{\partial J'_n}{\partial x} - R'_B + G'_B - R'_{nCAP} \quad (2.20a)$$

$$\frac{\partial p'}{\partial t'} = -\frac{\partial J'_p}{\partial x} - R'_B + G'_B - R'_{pCAP} \quad (2.20b)$$

$$J'_n = \mu'_n \left(-n' \frac{\partial V'}{\partial x'} + \frac{\partial n'}{\partial x'} \right) \quad (2.21a)$$

$$J'_p = \mu'_p \left(-p' \frac{\partial V'}{\partial x'} - \frac{\partial p'}{\partial x'} \right) \quad (2.21b)$$

2. Modelización física de QDSCs

$$\begin{aligned} \frac{\partial n'_{WL^i}}{\partial t'} &= \frac{n'_{avg^i}}{\tau'_{nCAP}} \left(1 - \frac{n'_{WL^i}}{N'_{QD}\mu_{nWL}} \right) - \frac{n'_{WL^i}}{\tau'_{nESC}} - \frac{n'_{WL^i}}{\tau'_{pCAP}} \left(1 - \frac{n'_{ES^i}}{N'_{QD}\mu_{nES}} \right) \\ &\quad + \frac{n'_{ES^i}}{\tau'_{pESC}} \left(1 - \frac{n'_{WL^i}}{N'_{QD}\mu_{nWL}} \right) - \frac{N'_{QD}\mu_{nWL}}{\tau'_{rWL}} \frac{n'_{WL^i}}{N'_{QD}\mu_{nWL}} \frac{p'_{WL^i}}{N'_{QD}\mu_{pWL}} + G'_{WL^i} \end{aligned} \quad (2.22a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n'_{ES^i}}{\partial t'} &= \frac{n'_{WL^i}}{\tau'_{nCAP}} \left(1 - \frac{n'_{ES^i}}{N'_{QD}\mu_{nES}} \right) - \frac{n'_{ES^i}}{\tau'_{nESC}} \left(1 - \frac{n'_{WL^i}}{N'_{QD}\mu_{nWL}} \right) - \frac{n'_{ES^i}}{\tau'_{pCAP}} \left(1 - \frac{n'_{GS^i}}{N'_{QD}\mu_{nGS}} \right) \\ &\quad + \frac{n'_{GS^i}}{\tau'_{pESC}} \left(1 - \frac{n'_{ES^i}}{N'_{QD}\mu_{nES}} \right) - \frac{N'_{QD}\mu_{nES}}{\tau'_{rES}} \frac{n'_{ES^i}}{N'_{QD}\mu_{nES}} \frac{p'_{ES^i}}{N'_{QD}\mu_{pES}} + G'_{ES^i} \end{aligned} \quad (2.22b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n'_{GS^i}}{\partial t'} &= \frac{n'_{ES^i}}{\tau'_{nCAP}} \left(1 - \frac{n'_{GS^i}}{N'_{QD}\mu_{nGS}} \right) - \frac{n'_{GS^i}}{\tau'_{nESC}} \left(1 - \frac{n'_{ES^i}}{N'_{QD}\mu_{nES}} \right) \\ &\quad - \frac{N'_{DQ}\mu_{nGS}}{\tau'_{rGS}} \frac{n'_{GS^i}}{N'_{QD}\mu_{nGS}} \frac{p'_{GS^i}}{N'_{QD}\mu_{pGS}} + G'_{GS^i} \end{aligned} \quad (2.22c)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial p'_{WL^i}}{\partial t'} &= \frac{p'_{avg^i}}{\tau'_{pCAP}} \left(1 - \frac{p'_{WL^i}}{N'_{QD}\mu_{pWL}} \right) - \frac{p'_{WL^i}}{\tau'_{pESC}} - \frac{p'_{WL^i}}{\tau'_{pCAP}} \left(1 - \frac{p'_{ES^i}}{N'_{QD}\mu_{pES}} \right) \\ &\quad + \frac{p'_{ES^i}}{\tau'_{pESC}} \left(1 - \frac{p'_{WL^i}}{N'_{QD}\mu_{pWL}} \right) - \frac{N'_{QD}\mu_{nWL}}{\tau'_{rWL}} \frac{n'_{WL^i}}{N'_{QD}\mu_{nWL}} \frac{p'_{WL^i}}{N'_{QD}\mu_{pWL}} + G'_{WL^i} \end{aligned} \quad (2.23a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial p'_{ES^i}}{\partial t'} &= \frac{p'_{WL^i}}{\tau'_{pCAP}} \left(1 - \frac{p'_{ES^i}}{N'_{QD}\mu_{pES}} \right) - \frac{p'_{ES^i}}{\tau'_{pESC}} \left(1 - \frac{p'_{WL^i}}{N'_{QD}\mu_{pWL}} \right) - \frac{p'_{ES^i}}{\tau'_{pCAP}} \left(1 - \frac{p'_{GS^i}}{N'_{QD}\mu_{pGS}} \right) \\ &\quad + \frac{p'_{GS^i}}{\tau'_{pESC}} \left(1 - \frac{p'_{ES^i}}{N'_{QD}\mu_{pES}} \right) - \frac{N'_{QD}\mu_{nES}}{\tau'_{rES}} \frac{n'_{ES^i}}{N'_{QD}\mu_{nES}} \frac{p'_{ES^i}}{N'_{QD}\mu_{pES}} + G'_{ES^i} \end{aligned} \quad (2.23b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial p'_{GS^i}}{\partial t'} &= \frac{p'_{ES^i}}{\tau'_{pCAP}} \left(1 - \frac{p'_{GS^i}}{N'_{QD}\mu_{pGS}} \right) - \frac{p'_{GS^i}}{\tau'_{pESC}} \left(1 - \frac{p'_{ES^i}}{N'_{QD}\mu_{pES}} \right) \\ &\quad - \frac{N'_{QD}\mu_{nGS}}{\tau'_{rGS}} \frac{n'_{GS^i}}{N'_{QD}\mu_{nGS}} \frac{p'_{GS^i}}{N'_{QD}\mu_{pGS}} + G'_{GS^i} \end{aligned} \quad (2.23c)$$

Cabe destacar que en las ecuaciones de tasas de los QDs, cada tasa ha sido reemplazada por su correspondiente expresión (exceptuando las tasas de fotogeneración), y las DOS efectivas por sus definiciones, a fines de escribir las tasas de captura y escape lo más explícitamente posible. Los apóstrofes indican parámetros y variables normalizadas. La constante λ^2 en (2.19) se define como $\lambda^2 = \varepsilon v_0 / q n_0 l_0^2$, y representa la menor longitud de Debye en el dispositivo

2. Modelización física de QDSCs

normalizada, típicamente del orden de 10^{-10} . Las tasas netas de captura $R'_{n_{CAP}}$ y $R'_{p_{CAP}}$ en (2.20) tienen en cuenta la transferencia de carga en todas las capas de QDs, y se pueden escribir como

$$R'_{n_{CAP}} = \sum_i \left(\frac{n'_{avg^i}}{\tau'_{n_{CAP}}{}^{WL}} \left(1 - \frac{n'_{WL^i}}{N'_{QD}\mu_{n_{WL}}} \right) - \frac{n'_{WL^i}}{\tau'_{n_{ESC}}{}^{WL}} \right) rect(x_a^i, x_b^i) \quad (2.24a)$$

$$R'_{p_{CAP}} = \sum_i \left(\frac{p'_{avg^i}}{\tau'_{p_{CAP}}{}^{WL}} \left(1 - \frac{p'_{WL^i}}{N'_{QD}\mu_{p_{WL}}} \right) - \frac{p'_{WL^i}}{\tau'_{p_{ESC}}{}^{WL}} \right) rect(x_a^i, x_b^i). \quad (2.24b)$$

La función rectangular $rect(x_a^i, x_b^i)$ es unitaria en el rango de x delimitado por x_a^i y x_b^i y cero fuera de él. Las tasas de recombinación y generación no especificadas en las ecuaciones (2.20), (2.22) y (2.23), y las condiciones de contorno (2.17) y (2.18), también se normalizan usando los factores enumerados arriba.

El sistema de ecuaciones (2.19)-(2.23) ahora se discretiza aplicando el método de diferencias finitas. La discretización consiste básicamente en la conversión de funciones continuas en vectores, cuyos elementos son los valores de las funciones evaluadas en los nodos de la malla, y en la sustitución de operadores diferenciales por operadores en diferencias.

La mejor manera de diseñar una malla es ubicando la menor cantidad posible de nodos a lo largo del dominio del dispositivo, con una mayor densidad en las regiones donde las variables dependientes muestran una variación más abrupta. Típicamente, estas regiones corresponden a las juntas entre materiales con diferentes propiedades. En el caso de QDSCs, se requiere una alta densidad de nodos alrededor de las capas de QDs. En este trabajo, para capas de QDs de 4-5 nm de espesor, se fija una separación de 1 nm entre nodos a lo largo de un segmento de longitud igual a tres veces el espesor de la capa y centrado justamente en la posición de cada capa, cubriéndose de esta manera el rango de captura y mas. La densidad de la malla es relevante principalmente para las variables que se calculan en la barrera, el potencial y las densidades de portadores no confinados, aunque una mala implementación de la malla puede conducir a resultados poco confiables tanto en la barrera como en los QDs, debido

2. Modelización física de QDSCs

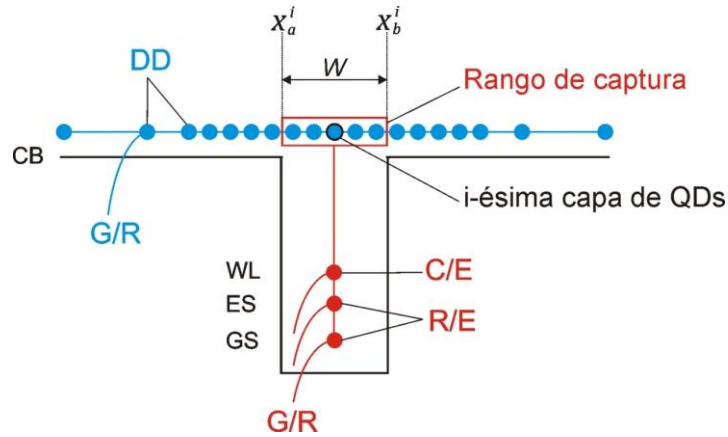


Fig. 2.4 Esquema de la discretización espacial (nodos azules) y en energía (nodos rojos) del dominio de la simulación. DD, G/R C/E y R/E significan Deriva (o arrastre)-Difusión, Fotogeneración/Recombinación, Captura/Escape y Relajación/Escape, respectivamente. Hacen referencia a los procesos físicos involucrados en cada nodo. Los nodos que interactúan entre ellos están conectados por líneas rectas. El nodo azul encerrado en un círculo negro indica el nodo de la malla espacial asociado con la capa de QDs.

al fuerte acoplamiento entre ellos. En las regiones neutrales, por otra parte, la malla se hace menos densa posicionando los nodos cada 10 nm. Solamente un nodo de la malla se asocia con cada capa de QDs, aunque la influencia de una capa sobre la barrera se expande a todos los nodos que caen dentro del rango de captura de la capa. Es en estos nodos donde la tasa de captura desde la barrera hacia WL y la tasa de escape en la dirección opuesta son consideradas, tal como se especificó en (2.2) y (2.20). Las densidades de electrones y huecos confinados en los nodos asociados a cada capa de QDs se tienen en cuenta en la ecuación de Poisson. En la posición de cada capa, a su vez, además de la discretización en el espacio se aplica una discretización en energía, vinculada con las seis ecuaciones de tasas que describen la ocupación de cada estado energético introducido por los QDs. La Figura 2.4 muestra cómo se disponen los nodos de la malla alrededor de una capa de QDs. Por simplicidad solo se muestran los estados de la banda de conducción.

Los nodos de la malla no uniforme implementada se numeran consecutivamente desde $j = 1$ hasta $j = N$, que son los nodos ubicados en las caras frontal y trasera de la QDSC, respectivamente. Los operadores en diferencias que reemplazan los operadores diferenciales en las ecuaciones se derivan de la serie de Taylor truncada. Los puntos intermedios de cada intervalo entre nodos son tenidos en cuenta en las expresiones en diferencias finitas. En general todos

2. Modelización física de QDSCs

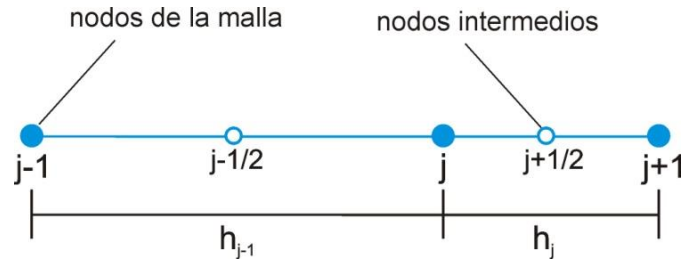


Fig. 2.5 Nomenclatura adoptada para etiquetar los nodos de la malla no uniforme. Los nodos intermedios son también considerados en las aproximaciones por diferencias finitas. El parámetro h_j representa la distancia entre dos nodos vecinos de la malla, $j+1$ y j .

los términos diferenciales en las ecuaciones que conforman el modelo se reemplazan por términos en diferencias, en los cuales intervienen solamente los nodos vecinos más cercanos. En la Figura 2.5 se ilustra la nomenclatura adoptada y se identifican los nodos de la malla y los puntos intermedios. Las aproximaciones en diferencias para las derivadas parciales de primer orden en los nodos y puntos medios entre nodos están dadas por:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_j = \frac{f_{j+1/2} - f_{j-1/2}}{\frac{h_j + h_{j-1}}{2}} \quad (2.25a)$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{j+1/2} = \frac{f_{j+1} - f_j}{h_j} \quad (2.25b)$$

donde se asume que f es una función tres veces continuamente diferenciable. Cabe aclarar que en todas las ecuaciones discretizadas escritas más abajo se omitirán los términos de los errores de truncado. Tratándose de una malla no uniforme, es esperable un error de truncado de primer orden linealmente proporcional al espaciamiento h de la malla. Una investigación rigurosa acerca de la exactitud del método y de los errores de truncado, que está más allá del alcance del presente trabajo, se puede encontrar en [84]. En las siguientes subsecciones se describe en detalle la discretización de las ecuaciones en la barrera y en los QDs. Dado que todas las simulaciones presentadas en esta tesis se realizan en estado estacionario, se eliminan las derivadas temporales de las ecuaciones de balance. Además, para una mayor claridad, tanto los parámetros como las variables normalizadas se escriben sin los apóstrofes.

2. Modelización física de QDSCs

2.3.2 Ecuaciones en la barrera

Utilizando las aproximaciones en diferencias (2.25), la ecuación de Poisson se discretiza de la siguiente manera:

$$-\lambda^2 \left(\frac{\frac{V_{j+1} - V_j}{h_j} - \frac{V_j - V_{j-1}}{h_{j-1}}}{\frac{h_j + h_{j-1}}{2}} \right) = p_j - n_j + N_{D_j}^+ - N_{A_j}^- + p_{WL_j} + p_{ES_j} + p_{GS_j} - n_{WL_j} - n_{ES_j} - n_{GS_j} \quad (2.26)$$

la cual puede reordenarse de la forma:

$$-\frac{\lambda^2}{\frac{h_j + h_{j-1}}{2}} \left(\frac{1}{h_{j-1}} V_{j-1} - \left(\frac{1}{h_j} + \frac{1}{h_{j-1}} \right) V_j + \frac{1}{h_j} V_{j+1} \right) = p_j - n_j + N_{D_j}^+ - N_{A_j}^- + p_{WL_j} + p_{ES_j} + p_{GS_j} - n_{WL_j} - n_{ES_j} - n_{GS_j}. \quad (2.27)$$

Las ecuaciones de continuidad de electrones y huecos discretizadas resultan:

$$\frac{J_{n_{j+1/2}} - J_{n_{j-1/2}}}{\frac{h_j + h_{j-1}}{2}} = R_{B_j} - G_{B_j} + R_{n_{CAP_j}} \quad (2.28a)$$

$$-\frac{J_{p_{j+1/2}} - J_{p_{j-1/2}}}{\frac{h_j + h_{j-1}}{2}} = R_{B_j} - G_{B_j} + R_{p_{CAP_j}} \quad (2.28b)$$

las cuales requieren el cálculo de las densidades de corriente en los puntos medios para ser evaluadas:

$$J_{n_{j+1/2}} = \mu_{n_{j+1/2}} \left(n_{j+1/2} \left(-\frac{V_{j+1} - V_j}{h_j} \right) + \frac{dn}{dx} \Big|_{j+1/2} \right) \quad (2.29a)$$

$$J_{p_{j+1/2}} = \mu_{p_{j+1/2}} \left(p_{j+1/2} \left(-\frac{V_{j+1} - V_j}{h_j} \right) - \frac{dp}{dx} \Big|_{j+1/2} \right). \quad (2.29b)$$

2. Modelización física de QDSCs

Se ha demostrado que haciendo una estimación lineal de las densidades de portadores y usando (2.25b) como aproximación para las derivadas en los puntos medios, las cuales pueden calcularse fácilmente en función de n y p en los nodos adyacentes, aparecen ciertas inestabilidades numéricas en la solución de las ecuaciones de continuidad cuando la malla no es lo suficientemente densa y la variación del potencial electrostático entre dos nodos consecutivos supera $2kT/q$ [97]. Para evitar estas oscilaciones en la solución, que no tienen ningún sentido físico, tanto las densidades de portadores como las derivadas en los puntos medios se aproximan aplicando el método de Scharfetter-Gummel [98]. Este método consiste básicamente en un esquema de interpolación para las corrientes de electrones y huecos, en el cual se asume una variación exponencial de las densidades de portadores entre nodos de la malla, a la vez que las movilidades y el campo eléctrico se consideran constantes en el intervalo $x \in [x_j, x_{j+1}]$. De esta manera las expresiones (2.21) se transforman en ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden, que pueden resolverse fácilmente. La solución para los electrones en el intervalo x queda finamente dada por:

$$n(x \in [x_j, x_{j+1}]) = n_j \left(1 - g_j(x, V)\right) + n_{j+1} g_j(x, V) \quad (2.30)$$

con

$$g_j(x, V) = \frac{1 - e^{\left(v_{j+1} - v_j \frac{x - x_j}{h_j}\right)}}{1 - e^{(v_{j+1} - v_j)}}. \quad (2.31)$$

La expresión para la densidad de huecos es completamente análoga. En los puntos medios, la densidad de electrones resulta ser:

$$n_{j+1/2} = n_j \frac{1}{1 + e^{-\frac{v_{j+1} - v_j}{2}}} + n_{j+1} \frac{1}{1 + e^{\frac{v_{j+1} - v_j}{2}}}. \quad (2.32)$$

La derivada de n con respecto a x , determinada a partir de (2.30) y (2.31) y evaluada en los puntos medios, está dada por:

2. Modelización física de QDSCs

$$\left. \frac{dn}{dx} \right|_{j+1/2} = \frac{-\frac{V_{j+1}-V_j}{h_j}(n_{j+1}-n_j)}{e^{-\frac{V_{j+1}-V_j}{2}} - e^{\frac{V_{j+1}-V_j}{2}}}. \quad (2.33)$$

Sustituyendo (2.32) y (2.33) en (2.29a) se obtiene la expresión para la densidad de corriente de electrones en los puntos medios de la malla:

$$J_{n_{j+1/2}} = -\frac{\mu_{n_{j+1/2}}}{h_j} n_j B(V_j - V_{j+1}) + \frac{\mu_{n_{j+1/2}}}{h_j} n_{j+1} B(V_{j+1} - V_j) \quad (2.34)$$

$B(x)$ es la función de Bernoulli:

$$B(x) = \frac{x}{e^x - 1}. \quad (2.35)$$

Del mismo modo para los huecos, la densidad de corriente en los puntos medios es:

$$J_{p_{j+1/2}} = \frac{\mu_{p_{j+1/2}}}{h_j} p_j B(V_{j+1} - V_j) - \frac{\mu_{p_{j+1/2}}}{h_j} p_{j+1} B(V_j - V_{j+1}). \quad (2.36)$$

Las ecuaciones (2.34) y (2.36) brindan estimaciones numéricamente estables de las densidades de corriente bajo cualquier condición. El método de Scharfetter-Gummel tiene un rango de validez mucho más amplio que otros esquemas de discretización más convencionales, y permite el trazado de mallas con menor densidad de nodos. Introduciendo (2.34) y (2.36) en (2.28) se llega a las expresiones finales de las ecuaciones de continuidad discretas en la barrera:

$$\begin{aligned} & \frac{\mu_{n_{j-1/2}}}{h_{j-1} \left(\frac{h_j + h_{j-1}}{2} \right)} B(V_{j-1} - V_j) n_{j-1} \\ & - \left[\frac{\mu_{n_{j-1/2}}}{h_{j-1} \left(\frac{h_j + h_{j-1}}{2} \right)} B(V_j - V_{j-1}) + \frac{\mu_{n_{j+1/2}}}{h_j \left(\frac{h_j + h_{j-1}}{2} \right)} B(V_j - V_{j+1}) \right] n_j \\ & + \frac{\mu_{n_{j+1/2}}}{h_j \left(\frac{h_j + h_{j-1}}{2} \right)} B(V_{j+1} - V_j) n_{j+1} = R_{B_j} - G_{B_j} + R_{n_{CAP_j}} \end{aligned} \quad (2.37a)$$

2. Modelización física de QDSCs

$$\begin{aligned}
& \frac{\mu_{p_{j-1/2}}}{h_{j-1} \left(\frac{h_j + h_{j-1}}{2} \right)} B(V_j - V_{j-1}) p_{j-1} \\
& - \left[\frac{\mu_{p_{j-1/2}}}{h_{j-1} \left(\frac{h_j + h_{j-1}}{2} \right)} B(V_{j-1} - V_j) + \frac{\mu_{p_{j+1/2}}}{h_j \left(\frac{h_j + h_{j-1}}{2} \right)} B(V_{j+1} - V_j) \right] p_j \\
& + \frac{\mu_{p_{j+1/2}}}{h_j \left(\frac{h_j + h_{j-1}}{2} \right)} B(V_j - V_{j+1}) p_{j+1} = R_{B_j} - G_{B_j} + R_{p_{CAP_j}} \quad (2.37b)
\end{aligned}$$

Las tres ecuaciones (2.27), (2.37a) y (2.37b) se resuelven en todos los nodos de la malla dentro del rango $1 < j < N$, a fines de calcular V , n y p a lo largo de toda la extensión del dispositivo. El efecto de los QDs sobre estas magnitudes lo establecen los términos de captura neta $R_{n_{CAP_j}}$ y $R_{p_{CAP_j}}$, que se evalúan solo en los nodos j dentro de los rangos de captura de los QDs. Si $R_{n(p)_{CAP_j}}$ es positiva en la i -ésima capa de QDs significa que la captura desde la barrera hacia los QDs es mayor que el escape desde los QDs hacia la barrera y, en consecuencia, que se están perdiendo portadores de la barrera a través de dicha capa. Si por el contrario $R_{n(p)_{CAP_j}}$ es negativa, el escape supera la captura y la i -ésima capa de QDs está aportando electrones y huecos adicionales a la barrera, siendo éstos los portadores fotogenerados en los niveles de los QDs por los fotones de baja energía, cuando la celda está bajo iluminación solar. Este es el efecto que se busca en las QDSCs. Las tasas netas de captura asociadas con las capas de QDs se calculan después de resolver las ecuaciones de balance de tasas que se presentan en la subsección siguiente. A esta altura es fácil vislumbrar la autoconsistencia del algoritmo a implementar, ya que para determinar V , n y p en la barrera se requiere conocer las poblaciones de portadores en los niveles de los QDs, y viceversa.

2.3.3 Ecuaciones de tasas en los QDs

Las ecuaciones de tasas para electrones en WL, ES y GS en estado estacionario son:

2. Modelización física de QDSCs

$$0 = \frac{n_{avgj}}{\tau_{nCAP}^{WL}} \left(1 - \frac{n_{WLj}}{N_{QD}\mu_{nWL}} \right) - \frac{n_{WLj}}{\tau_{nESC}^{WL}} - \frac{n_{WLj}}{\tau_{nCAP}^{ES}} \left(1 - \frac{n_{ESj}}{N_{QD}\mu_{nES}} \right) + \frac{n_{ESj}}{\tau_{nESC}^{ES}} \left(1 - \frac{n_{WLj}}{N_{QD}\mu_{nWL}} \right) - \frac{N_{QD}\mu_{nWL}}{\tau_{rWL}} \frac{n_{WLj}}{N_{QD}\mu_{nWL}} \frac{p_{WLj}}{N_{QD}\mu_{pWL}} + G_{WLj} \quad (2.38a)$$

$$0 = \frac{n_{WLj}}{\tau_{nCAP}^{ES}} \left(1 - \frac{n_{ESj}}{N_{QD}\mu_{nES}} \right) - \frac{n_{ESj}}{\tau_{nESC}^{ES}} \left(1 - \frac{n_{WLj}}{N_{QD}\mu_{nWL}} \right) - \frac{n_{ESj}}{\tau_{nCAP}^{GS}} \left(1 - \frac{n_{GSj}}{N_{QD}\mu_{nGS}} \right) + \frac{n_{GSj}}{\tau_{nESC}^{GS}} \left(1 - \frac{n_{ESj}}{N_{QD}\mu_{nES}} \right) - \frac{N_{QD}\mu_{nES}}{\tau_{rES}} \frac{n_{ESj}}{N_{QD}\mu_{nES}} \frac{p_{ESj}}{N_{QD}\mu_{pES}} + G_{ESj} \quad (2.38b)$$

$$0 = \frac{n_{ESj}}{\tau_{nCAP}^{GS}} \left(1 - \frac{n_{GSj}}{N_{QD}\mu_{nGS}} \right) - \frac{n_{GSj}}{\tau_{nESC}^{GS}} \left(1 - \frac{n_{ESj}}{N_{QD}\mu_{nES}} \right) - \frac{N_{QD}\mu_{nGS}}{\tau_{rGS}} \frac{n_{GSj}}{N_{QD}\mu_{nGS}} \frac{p_{GSj}}{N_{QD}\mu_{pGS}} + G_{GSj} \quad (2.38c)$$

mientras que para huecos son:

$$0 = \frac{p_{avgj}}{\tau_{pCAP}^{WL}} \left(1 - \frac{p_{WLj}}{N_{QD}\mu_{pWL}} \right) - \frac{p_{WLj}}{\tau_{pESC}^{WL}} - \frac{p_{WLj}}{\tau_{pCAP}^{ES}} \left(1 - \frac{p_{ESj}}{N_{QD}\mu_{pES}} \right) + \frac{p_{ESj}}{\tau_{pESC}^{ES}} \left(1 - \frac{p_{WLj}}{N_{QD}\mu_{pWL}} \right) - \frac{N_{QD}\mu_{nWL}}{\tau_{rWL}} \frac{n_{WLj}}{N_{QD}\mu_{nWL}} \frac{p_{WLj}}{N_{QD}\mu_{pWL}} + G_{WLj} \quad (2.39a)$$

$$0 = \frac{p_{WLj}}{\tau_{pCAP}^{ES}} \left(1 - \frac{p_{ESj}}{N_{QD}\mu_{pES}} \right) - \frac{p_{ESj}}{\tau_{pESC}^{ES}} \left(1 - \frac{p_{WLj}}{N_{QD}\mu_{pWL}} \right) - \frac{p_{ESj}}{\tau_{pCAP}^{GS}} \left(1 - \frac{p_{GSj}}{N_{QD}\mu_{pGS}} \right) + \frac{p_{GSj}}{\tau_{pESC}^{GS}} \left(1 - \frac{p_{ESj}}{N_{QD}\mu_{pES}} \right) - \frac{N_{QD}\mu_{nES}}{\tau_{rES}} \frac{n_{ESj}}{N_{QD}\mu_{nES}} \frac{p_{ESj}}{N_{QD}\mu_{pES}} + G_{ESj} \quad (2.39b)$$

$$0 = \frac{p_{ESj}}{\tau_{pCAP}^{GS}} \left(1 - \frac{p_{GSj}}{N_{QD}\mu_{pGS}} \right) - \frac{p_{GSj}}{\tau_{pESC}^{GS}} \left(1 - \frac{p_{ESj}}{N_{QD}\mu_{pES}} \right) - \frac{N_{QD}\mu_{nGS}}{\tau_{rGS}} \frac{n_{GSj}}{N_{QD}\mu_{nGS}} \frac{p_{GSj}}{N_{QD}\mu_{pGS}} + G_{GSj} \quad (2.39c)$$

Como se puede ver, en estas expresiones no hay derivadas a las que se deba aproximar numéricamente. El nodo j representa el nodo de la discretización espacial ubicado en el centro del rango de captura asociado con cada capa de

2. Modelización física de QDSCs

QDs, representado con un círculo negro en la Figura 2.4. Las ecuaciones (2.38) y (2.39) se evalúan en estos nodos solamente. Si bien las ecuaciones de tasas podrían tratarse como una discretización en energía del problema, dichas ecuaciones permiten determinar la población de los estados de los QDs en las regiones de confinamiento espacial de portadores dentro del dispositivo. En cada capa de QDs se resuelven tres ecuaciones para electrones y tres para huecos, a fines de calcular n_{WL}^i , n_{ES}^i , n_{GS}^i y p_{WL}^i , p_{ES}^i , p_{GS}^i . La i -ésima capa de QDs está asociada a un único nodo j , y a este nodo se le asignan las densidades de portadores confinados calculadas en cada nivel de energía de la capa de QDs en cuestión.

2.4 Solución del sistema algebraico no lineal

El sistema de ecuaciones discretizadas a resolver incluye la ecuación de Poisson (2.27), las ecuaciones de continuidad de electrones y huecos en la barrera (2.37), y las ecuaciones de tasas para electrones (2.38) y para huecos (2.39) en los estados de los QDs. Las incógnitas a determinar a partir de estas ecuaciones son el potencial, las concentraciones de electrones y huecos no confinados, y las poblaciones de electrones y huecos en los niveles confinados de energía, respectivamente, en punto discretos del dominio de la simulación. V_j , n_j y p_j se calculan en cada nodo interno de la malla, es decir para $1 < j < N$. En el caso de n_{WLj} , n_{ESj} , n_{GSj} , p_{WLj} , p_{ESj} , y p_{GSj} , en cambio, j se restringe a los nodos individuales ubicados en el centro de las capas de QDs, como se explicó anteriormente. En el resto de los nodos estas variables se igualan a cero. Como se puede apreciar las ecuaciones conforman un sistema acoplado de gran complejidad, dado que todas las incógnitas dependen unas de otras. Planteando las ecuaciones de la barrera en los $N-2$ nodos internos se obtiene un sistema algebraico no lineal de $3 \times (N - 2)$ ecuaciones con $3 \times (N - 2)$ incógnitas. Este sistema a su vez se acopla a M sistemas de 6 ecuaciones con 6 incógnitas cada uno, siendo M el número de capas de QDs embebidas en la celda solar y 6 el número de estados energéticos de electrones y huecos en cada capa. Por conveniencia, y a pesar de no existir interdependencia entre las capas de QDs,

2. Modelización física de QDSCs

estos M sistemas de ecuaciones son tratados en el modelo como dos sistemas de $3 \times M$ ecuaciones con $3 \times M$ incógnitas cada uno, considerando en forma separada los tres niveles energéticos de electrones y los tres de huecos en las M capas en conjunto. El sistema completo a resolver puede escribirse en forma compacta de la siguiente manera:

$$F(U) = 0 \quad (2.40)$$

siendo la función vectorial F

$$F(U) = \begin{bmatrix} f_V(U) \\ f_n(U) \\ f_p(U) \\ f_{n_{WL}}(U) \\ f_{n_{ES}}(U) \\ f_{n_{GS}}(U) \\ f_{p_{WL}}(U) \\ f_{p_{ES}}(U) \\ f_{p_{GS}}(U) \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

y el vector de incógnitas

$$U = [V, n, p, n_{WL}, n_{ES}, n_{GS}, p_{WL}, p_{ES}, p_{GS}]^T. \quad (2.42)$$

f_V es la ecuación de Poisson, f_n y f_p son las ecuaciones de continuidad en la barrera, y $f_{n_{WL}}, f_{n_{ES}}, f_{n_{GS}}, f_{p_{WL}}, f_{p_{ES}}, f_{p_{GS}}$ son las ecuaciones de tasas para los portadores en los QDs.

En la simulación de semiconductores, las técnicas iterativas más utilizadas para encontrar la solución de un sistema como (2.40) son el método acoplado de Newton [99] y el método desacoplado de Gummel [100]. El algoritmo de Newton es una generalización del método de Newton-Raphson aplicado al cálculo de la raíz de una ecuación, en el cual se resuelve simultáneamente una versión linealizada del conjunto completo de ecuaciones algebraicas no lineales. Todas las variables pueden modificarse durante cada iteración, y el acoplamiento entre todas las variables es tenido en cuenta. Como la matriz Jacobiana del sistema debe evaluarse reiteradamente, puede suceder que los recursos

2. Modelización física de QDSCs

computacionales involucrados en el cálculo sean extremadamente cuantiosos. La principal ventaja del método es la convergencia cuadrática alcanzada al aproximarse a la solución final. Para que esto ocurra, sin embargo, la solución de prueba inicial debe ser lo suficientemente cercana a la solución final del problema. El método de Gummel, por otra parte, resuelve las ecuaciones involucradas de una manera totalmente desacoplada, en el sentido que en cada iteración las ecuaciones son tratadas separadamente, y solo se calcula una variable dependiente por vez, al tiempo que las demás se mantienen fijas en sus valores calculados más recientemente. Por ejemplo, en un primer paso se resuelve la ecuación de Poisson para determinar el potencial V , manteniendo constantes las concentraciones de portadores confinados y no confinados. En un segundo paso se resuelve la ecuación de continuidad de electrones y se calcula la densidad de electrones en la barrera, considerando el potencial obtenido en el primer paso y manteniendo constantes el resto de las variables. En un tercer paso se determina la densidad de huecos en la barrera resolviendo la ecuación de continuidad de huecos, teniendo en cuenta las soluciones del potencial y de la densidad de electrones encontradas en los pasos uno y dos y dejando fijas las otras variables, y así sucesivamente. La iteración se detiene una vez cumplido el criterio de terminación. El método de Gummel presenta varias ventajas, como la flexibilidad para introducir ecuaciones adicionales en el bucle y la facilidad para lograr la convergencia aun partiendo de soluciones iniciales pobres. Su principal desventaja con respecto al método de Newton es su extremadamente lenta convergencia cuando el acoplamiento entre las ecuaciones es fuerte [101-103].

Dado que el número de ecuaciones e incógnitas de los dos sistemas a resolver conjuntamente difiere, y atentos a las características de convergencia del método y a la relativamente simple implementación computacional, sería preferible tratar a las ecuaciones de la barrera y de los QDs en forma totalmente desacoplada mediante el método de Gummel. Sin embargo, debido al fuerte acoplamiento entre las ecuaciones bajo ciertas condiciones particulares de simulación, en esta tesis se implementa un nuevo algoritmo, que resulta de una combinación de las técnicas de Gummel y Newton. Para densidades altas de QDs, o poblaciones grandes de electrones y huecos en los estados de los QDs, con

2. Modelización física de QDSCs

la celda operando cerca de la condición de circuito abierto (campo eléctrico bajo), el acoplamiento entre todas las ecuaciones se incrementa y el método de Gummel tiende a fluctuar indefinidamente alrededor de una solución lejana a la correcta. Para contrarrestar este efecto, en el algoritmo desarrollado se implementa un mapa tipo Gummel estructurado en un bucle externo y dos bucles internos. El bucle externo sigue el flujo principal del algoritmo e incluye la solución de todas las ecuaciones separadas en tres bloques: barrera, electrones en los QDs y huecos en los QDs. Las ecuaciones acopladas de la barrera se resuelven por el método de Newton en el paso 1. En los bucles internos, las tres ecuaciones de tasas para electrones y las tres para huecos en los QDs se desacoplan y resuelven en dos iteraciones de Newton separadas, lo que da lugar a los pasos 2 y 3. La Figura 2.6 muestra el algoritmo adoptado.

Las variables calculadas en cada iteración de Newton están acopladas entre ellas, pero desacopladas intencionalmente de las variables en los otros dos bucles de Newton. Este desacoplamiento es tratado como en el método de Gummel original. Las variables calculadas fuera de una dada iteración de Newton se consideran constantes cuando dicha iteración está corriendo, y los valores de esas constantes son aquellos obtenidos tras la última pasada por el lazo de Newton correspondiente.

El método de Newton se deriva de la expansión en series de Taylor de una función en la vecindad de su raíz, asumiendo que todos los términos de orden alto son despreciables. En el caso de tres funciones con tres variables dependientes, como ocurre en las tres iteraciones de Newton implementadas en el algoritmo, la formulación se escribe como se detalla a continuación. La nomenclatura usada se basa en las ecuaciones de la barrera que se resuelven en el paso 1, aunque el procedimiento es idéntico para las ecuaciones de electrones y huecos en los QDs, abordadas en los pasos 2 y 3. Las ecuaciones f_V , f_n y f_p se pueden aproximar como:

$$\begin{aligned} f_V(V + \Delta V, n + \Delta n, p + \Delta p) &= 0 \\ &= f_V(V, n, p) + \Delta V \frac{\partial f_V(V, n, p)}{\partial V} + \Delta n \frac{\partial f_V(V, n, p)}{\partial n} + \Delta p \frac{\partial f_V(V, n, p)}{\partial p} \quad (2.43a) \end{aligned}$$

2. Modelización física de QDSCs

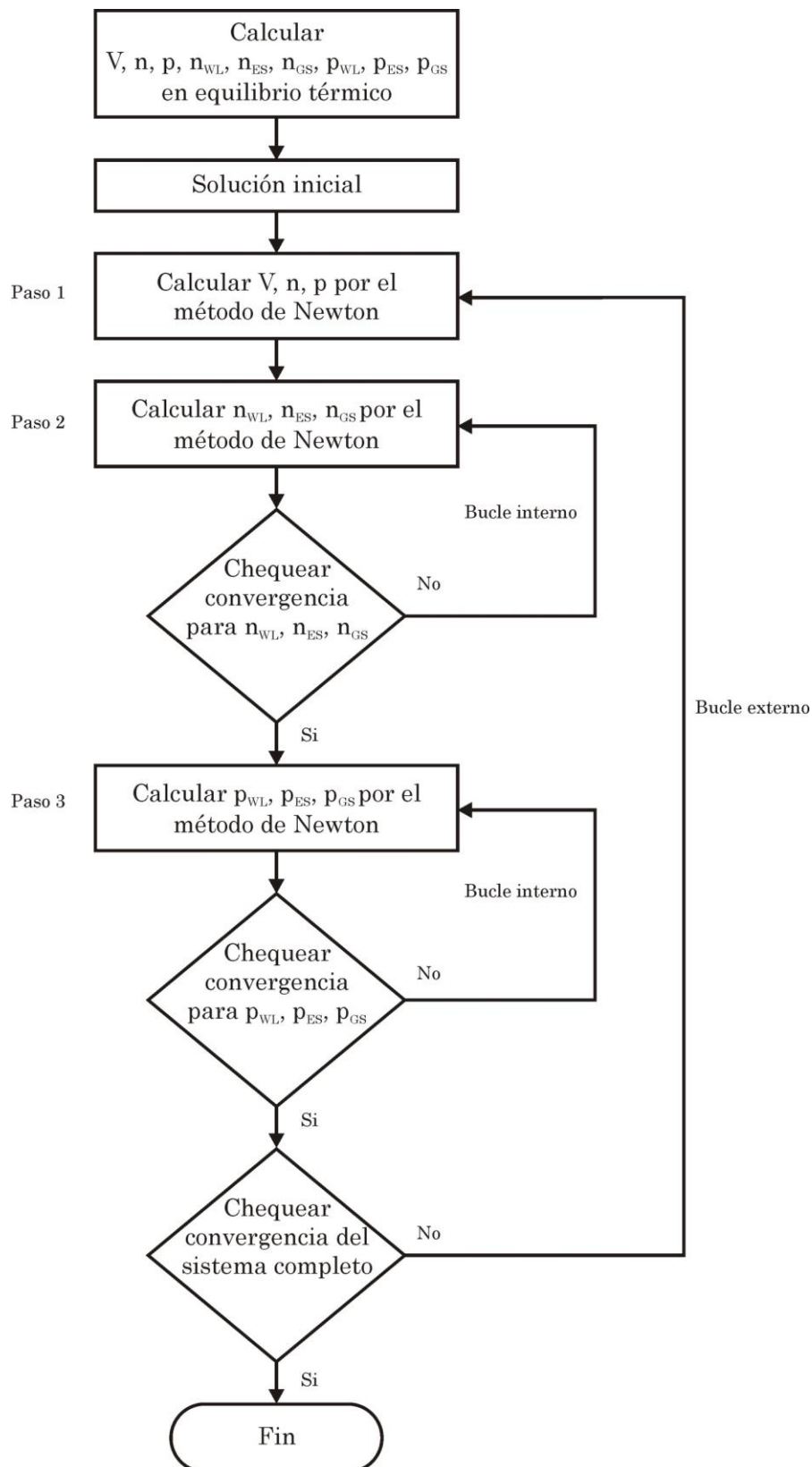


Fig. 2.6 Diagrama de flujo del método numérico adoptado para la resolución del modelo propuesto.

2. Modelización física de QDSCs

$$\begin{aligned}
 f_n(V + \Delta V, n + \Delta n, p + \Delta p) &= 0 \\
 &= f_n(V, n, p) + \Delta V \frac{\partial f_n(V, n, p)}{\partial V} + \Delta n \frac{\partial f_n(V, n, p)}{\partial n} + \Delta p \frac{\partial f_n(V, n, p)}{\partial p} \quad (2.43b)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 f_p(V + \Delta V, n + \Delta n, p + \Delta p) &= 0 \\
 &= f_p(V, n, p) + \Delta V \frac{\partial f_p(V, n, p)}{\partial V} + \Delta n \frac{\partial f_p(V, n, p)}{\partial n} + \Delta p \frac{\partial f_p(V, n, p)}{\partial p}. \quad (2.43c)
 \end{aligned}$$

La dependencia de estas ecuaciones con otras variables que no sean V , n y p se elimina transitoriamente, tal como se explicó más arriba. El sistema (2.43) se puede escribir en forma matricial como:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_V(V, n, p)}{\partial V} & \frac{\partial f_V(V, n, p)}{\partial n} & \frac{\partial f_V(V, n, p)}{\partial p} \\ \frac{\partial f_n(V, n, p)}{\partial V} & \frac{\partial f_n(V, n, p)}{\partial n} & \frac{\partial f_n(V, n, p)}{\partial p} \\ \frac{\partial f_p(V, n, p)}{\partial V} & \frac{\partial f_p(V, n, p)}{\partial n} & \frac{\partial f_p(V, n, p)}{\partial p} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta V \\ \Delta n \\ \Delta p \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} f_V(V, n, p) \\ f_n(V, n, p) \\ f_p(V, n, p) \end{bmatrix} \quad (2.44)$$

donde el vector en el miembro derecho es el vector residual que contiene los resultados de las tres ecuaciones evaluadas considerando las soluciones actuales de V , n y p , la matriz cuyos elementos son las derivadas parciales representa la matriz Jacobiana del sistema, también calculada para las soluciones actuales, y el vector con deltas es el vector solución, en el cual ΔV , Δn y Δp son correcciones a las soluciones buscadas. El sistema lineal (2.44) se puede resolver, por ejemplo, por eliminación gaussiana. Al final de cada iteración k se obtiene una solución mejorada de V , n y p , de tal manera que $V^{k+1} = V^k + \Delta V^k$, $n^{k+1} = n^k + \Delta n^k$ y $p^{k+1} = p^k + \Delta p^k$. En este punto comienza una nueva iteración, y se repite el procedimiento hasta que se verifica el criterio de terminación. Escribiendo las ecuaciones en forma discretizada, la formulación de Newton (2.43) resulta

2. Modelización física de QDSCs

$$\begin{aligned}
& f_{V_j}(V_2^{k+1}, \dots, V_{N-1}^{k+1}, n_2^{k+1}, \dots, n_{N-1}^{k+1}, p_2^{k+1}, \dots, p_{N-1}^{k+1}) \\
&= f_{V_j}(V_2^k, \dots, V_{N-1}^k, n_2^k, \dots, n_{N-1}^k, p_2^k, \dots, p_{N-1}^k) \\
&+ \sum_{i=2}^{N-1} \Delta V_i^k \frac{\partial f_{V_j}(V_2^k, \dots, V_{N-1}^k, n_2^k, \dots, n_{N-1}^k, p_2^k, \dots, p_{N-1}^k)}{\partial V_i} \\
&+ \sum_{i=2}^{N-1} \Delta n_i^k \frac{\partial f_{V_j}(V_2^k, \dots, V_{N-1}^k, n_2^k, \dots, n_{N-1}^k, p_2^k, \dots, p_{N-1}^k)}{\partial n_i} \\
&+ \sum_{i=2}^{N-1} \Delta p_i^k \frac{\partial f_{V_j}(V_2^k, \dots, V_{N-1}^k, n_2^k, \dots, n_{N-1}^k, p_2^k, \dots, p_{N-1}^k)}{\partial p_i} = 0 \tag{2.45a}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& f_{n_j}(V_2^{k+1}, \dots, V_{N-1}^{k+1}, n_2^{k+1}, \dots, n_{N-1}^{k+1}, p_2^{k+1}, \dots, p_{N-1}^{k+1}) \\
&= f_{n_j}(V_2^k, \dots, V_{N-1}^k, n_2^k, \dots, n_{N-1}^k, p_2^k, \dots, p_{N-1}^k) \\
&+ \sum_{i=2}^{N-1} \Delta V_i^k \frac{\partial f_{n_j}(V_2^k, \dots, V_{N-1}^k, n_2^k, \dots, n_{N-1}^k, p_2^k, \dots, p_{N-1}^k)}{\partial V_i} \\
&+ \sum_{i=2}^{N-1} \Delta n_i^k \frac{\partial f_{n_j}(V_2^k, \dots, V_{N-1}^k, n_2^k, \dots, n_{N-1}^k, p_2^k, \dots, p_{N-1}^k)}{\partial n_i} \\
&+ \sum_{i=2}^{N-1} \Delta p_i^k \frac{\partial f_{n_j}(V_2^k, \dots, V_{N-1}^k, n_2^k, \dots, n_{N-1}^k, p_2^k, \dots, p_{N-1}^k)}{\partial p_i} = 0 \tag{2.45b}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& f_{p_j}(V_2^{k+1}, \dots, V_{N-1}^{k+1}, n_2^{k+1}, \dots, n_{N-1}^{k+1}, p_2^{k+1}, \dots, p_{N-1}^{k+1}) \\
&= f_{p_j}(V_2^k, \dots, V_{N-1}^k, n_2^k, \dots, n_{N-1}^k, p_2^k, \dots, p_{N-1}^k) \\
&+ \sum_{i=2}^{N-1} \Delta V_i^k \frac{\partial f_{p_j}(V_2^k, \dots, V_{N-1}^k, n_2^k, \dots, n_{N-1}^k, p_2^k, \dots, p_{N-1}^k)}{\partial V_i} \\
&+ \sum_{i=2}^{N-1} \Delta n_i^k \frac{\partial f_{p_j}(V_2^k, \dots, V_{N-1}^k, n_2^k, \dots, n_{N-1}^k, p_2^k, \dots, p_{N-1}^k)}{\partial n_i} \\
&+ \sum_{i=2}^{N-1} \Delta p_i^k \frac{\partial f_{p_j}(V_2^k, \dots, V_{N-1}^k, n_2^k, \dots, n_{N-1}^k, p_2^k, \dots, p_{N-1}^k)}{\partial p_i} = 0 \tag{2.45c}
\end{aligned}$$

2. Modelización física de QDSCs

la cual se debe evaluar en cada nodo j dentro del rango $1 < j < N$. Apilando f_{V_j} , f_{n_j} , f_{p_j} , V_j , n_j , p_j y ΔV_j , Δn_j , Δp_j en tres vectores F_{bulk} , U_{bulk} y Δ_{bulk} (residuo, solución y corrección), (2.45) se puede expresar como

$$J_{bulk}(U_{bulk}^k)\Delta_{bulk}^k = -F_{bulk}(U_{bulk}^k) \quad (2.46a)$$

donde

$$U_{bulk}^k = [V_2^k, \dots, V_{N-1}^k, n_2^k, \dots, n_{N-1}^k, p_2^k, \dots, p_{N-1}^k]^T \quad (2.46b)$$

$$\Delta_{bulk}^k = [\Delta V_2^k, \dots, \Delta V_{N-1}^k, \Delta n_2^k, \dots, \Delta n_{N-1}^k, \Delta p_2^k, \dots, \Delta p_{N-1}^k]^T \quad (2.46c)$$

$$F_{bulk}(U_{bulk}^k) = [f_{V_2}(U_{bulk}^k), \dots, f_{V_{N-1}}(U_{bulk}^k), f_{n_2}(U_{bulk}^k), \dots, f_{n_{N-1}}(U_{bulk}^k), f_{p_2}(U_{bulk}^k), \dots, f_{p_{N-1}}(U_{bulk}^k)]^T \quad (2.46d)$$

y J es la matriz Jacobiana

$$J_{bulk}(U_{bulk}^k) = \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline \frac{\partial f_{V_2}}{\partial V_2} & \dots & \frac{\partial f_{V_2}}{\partial V_{N-1}} & \frac{\partial f_{V_2}}{\partial n_2} & \dots & \frac{\partial f_{V_2}}{\partial n_{N-1}} & \frac{\partial f_{V_2}}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial f_{V_2}}{\partial p_{N-1}} \\ \hline \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_{V_{N-1}}}{\partial V_2} & \dots & \frac{\partial f_{V_{N-1}}}{\partial V_{N-1}} & \frac{\partial f_{V_{N-1}}}{\partial n_2} & \dots & \frac{\partial f_{V_{N-1}}}{\partial n_{N-1}} & \frac{\partial f_{V_{N-1}}}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial f_{V_{N-1}}}{\partial p_{N-1}} \\ \hline \frac{\partial f_{n_2}}{\partial V_2} & \dots & \frac{\partial f_{n_2}}{\partial V_{N-1}} & \frac{\partial f_{n_2}}{\partial n_2} & \dots & \frac{\partial f_{n_2}}{\partial n_{N-1}} & \frac{\partial f_{n_2}}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial f_{n_2}}{\partial p_{N-1}} \\ \hline \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_{n_{N-1}}}{\partial V_2} & \dots & \frac{\partial f_{n_{N-1}}}{\partial V_{N-1}} & \frac{\partial f_{n_{N-1}}}{\partial n_2} & \dots & \frac{\partial f_{n_{N-1}}}{\partial n_{N-1}} & \frac{\partial f_{n_{N-1}}}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial f_{n_{N-1}}}{\partial p_{N-1}} \\ \hline \frac{\partial f_{p_2}}{\partial V_2} & \dots & \frac{\partial f_{p_2}}{\partial V_{N-1}} & \frac{\partial f_{p_2}}{\partial n_2} & \dots & \frac{\partial f_{p_2}}{\partial n_{N-1}} & \frac{\partial f_{p_2}}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial f_{p_2}}{\partial p_{N-1}} \\ \hline \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_{p_{N-1}}}{\partial V_2} & \dots & \frac{\partial f_{p_{N-1}}}{\partial V_{N-1}} & \frac{\partial f_{p_{N-1}}}{\partial n_2} & \dots & \frac{\partial f_{p_{N-1}}}{\partial n_{N-1}} & \frac{\partial f_{p_{N-1}}}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial f_{p_{N-1}}}{\partial p_{N-1}} \\ \hline \end{array} \quad (2.46e)$$

2. Modelización física de QDSCs

Dado el hecho que cada ecuación discretizada escrita para un nodo j depende a lo sumo de las variables y parámetros en los nodos $j-1$, j y $j+1$, pocos son los elementos distintos de cero en la matriz J_{bulk} , lo que la convierte en una matriz dispersa y reduce drásticamente el costo computacional en la resolución de (2.46). Una vez determinado Δ_{bulk}^k se actualiza el vector solución:

$$U_{bulk}^{k+1} = U_{bulk}^k + \Delta_{bulk}^k. \quad (2.46f)$$

Para los pasos 2 y 3 el procedimiento es similar. La iteración de Newton para electrones en los QDs es:

$$J_{e,QD}(U_{e,QD}^k)\Delta_{e,QD}^k = -F_{e,QD}(U_{e,QD}^k) \quad (2.47a)$$

$$U_{e,QD}^{k+1} = U_{e,QD}^k + \Delta_{e,QD}^k \quad (2.47b)$$

con

$$U_{e,QD}^k = \left[n_{WL_{j_1}}^k, \dots, n_{WL_{j_M}}^k, n_{ES_{j_1}}^k, \dots, n_{ES_{j_M}}^k, n_{GS_{j_1}}^k, \dots, n_{GS_{j_M}}^k \right]^T \quad (2.47c)$$

$$\Delta_{e,QD}^k = \left[\Delta n_{WL_{j_1}}^k, \dots, \Delta n_{WL_{j_M}}^k, \Delta n_{ES_{j_1}}^k, \dots, \Delta n_{ES_{j_M}}^k, \Delta n_{GS_{j_1}}^k, \dots, \Delta n_{GS_{j_M}}^k \right]^T \quad (2.47d)$$

$$F_{e,QD}(U_{e,QD}^k) = \left[f_{n_{WL_{j_1}}}(U_{e,QD}^k), \dots, f_{n_{WL_{j_M}}}(U_{e,QD}^k), \right. \\ \left. f_{n_{ES_{j_1}}}(U_{e,QD}^k), \dots, f_{n_{ES_{j_M}}}(U_{e,QD}^k), f_{n_{GS_{j_1}}}(U_{e,QD}^k), \dots, f_{n_{GS_{j_M}}}(U_{e,QD}^k) \right]^T, \quad (2.47e)$$

mientras que para huecos en los QDs la iteración está dada por:

$$J_{h,QD}(U_{h,QD}^k)\Delta_{h,QD}^k = -F_{h,QD}(U_{h,QD}^k) \quad (2.48a)$$

$$U_{h,QD}^{k+1} = U_{h,QD}^k + \Delta_{h,QD}^k \quad (2.48b)$$

con

$$U_{h,QD}^k = \left[p_{WL_{j_1}}^k, \dots, p_{WL_{j_M}}^k, p_{ES_{j_1}}^k, \dots, p_{ES_{j_M}}^k, p_{GS_{j_1}}^k, \dots, p_{GS_{j_M}}^k \right]^T \quad (2.48c)$$

2. Modelización física de QDSCs

$$\Delta_{h,QD}^k = \left[\Delta p_{WL_{j_1}}^k, \dots, \Delta p_{WL_{j_M}}^k, \Delta p_{ES_{j_1}}^k, \dots, \Delta p_{ES_{j_M}}^k, \Delta p_{GS_{j_1}}^k, \dots, \Delta p_{GS_{j_M}}^k \right]^T \quad (2.48d)$$

$$F_{h,QD}(U_{h,QD}^k) = \left[f_{p_{WL_{j_1}}}(U_{h,QD}^k), \dots, f_{p_{WL_{j_M}}}(U_{h,QD}^k), \right. \\ \left. f_{p_{ES_{j_1}}}(U_{h,QD}^k), \dots, f_{p_{ES_{j_M}}}(U_{h,QD}^k), f_{p_{GS_{j_1}}}(U_{h,QD}^k), \dots, f_{p_{GS_{j_M}}}(U_{h,QD}^k) \right]^T \quad (2.48e)$$

La iteración finaliza cuando el residuo del sistema no lineal cae por debajo de un parámetro de exactitud fijado apropiadamente, del orden de 10^{-10} para los factores de normalización adoptados en este trabajo [84]. Para mejorar aún más las características de convergencia del algoritmo, sobre todo cuando la solución inicial de prueba no es lo suficientemente cercana a la solución final, se introdujeron factores de damping en las ecuaciones de Newton a fines de no sobreestimar el valor de la actualización de la solución, un fenómeno comúnmente conocido como overshoot. Existen varias estrategias para elegir el valor apropiado del factor de damping en el rango $(0, 1]$ [104, 105]. En general, los factores de damping dependen de las condiciones de cada simulación y suelen determinarse en forma empírica. En el código computacional implementado se utilizaron factores de damping diferentes para las ecuaciones de la barrera y de los QDs. Valores adecuados para estos factores hacen que el algoritmo converja en pocas iteraciones.

Capítulo 3

Resultados

El modelo físico desarrollado en el capítulo 2 se aplica ahora a la simulación de QDSCs de InAs/GaAs. Se investigan en detalle distintos aspectos de estos dispositivos, a partir del análisis de su funcionamiento bajo diferentes condiciones eléctricas y ópticas de operación. Se consideran estructuras con variantes en sus características constructivas y QDs con parámetros físicos extraídos de mediciones publicadas en la literatura. En la sección 3.1 se hace una validación del modelo, como primer paso, comparando los resultados teóricos con datos experimentales. En la sección 3.2 se analiza la dependencia de la performance de las QDSCs con el confinamiento de los niveles de energía. En la sección 3.3 se investiga la eficiencia de las QDSCs en función del número de capas de QDs y de la densidad de QDs. La sección 3.4 se enfoca en la modelización de celdas solares de banda intermedia. El modelo se simplifica de acuerdo a la teoría de la IB, la cual es revisada en detalle, y se muestra que la implementación de esta teoría es un caso particular del modelo completo desarrollado. En la sección 3.5 se estudia el rol de la recombinación en los QDs sobre la degradación de la tensión de circuito abierto de las celdas. En la sección 3.6 se analiza en detalle la mejora en el desempeño de las QDSCs mediante el dopado de la región donde se apilan las capas de las nanoestructuras. En la sección 3.7 se examina en profundidad la dependencia de la fotocorriente de los QDs con la dinámica de escape de los portadores. Finalmente, en la sección 3.8 se presenta un resumen de los resultados más importantes.

3.1 Validación del modelo

Las primeras simulaciones realizadas con el modelo desarrollado fueron pensadas para comparar y validar resultados, tanto con datos experimentales

3. Resultados

como con resultados obtenidos a partir de otras herramientas computacionales comerciales o académicas, simulando en cada caso la misma estructura y teniendo en cuenta parámetros físicos similares. La comparación con mediciones experimentales de celdas solares reales es más difícil ya que requiere conocer datos del proceso de fabricación de los dispositivos, como dimensiones de capas, perfiles de dopado o tiempos de vida de portadores minoritarios, que normalmente no son proporcionados en las publicaciones. Esta sección se divide en dos partes. En la primera se simula una celda de GaAs con nuestro modelo y con el reconocido software de simulación ISE-TCAD, actualmente comercializado por Synopsys con el nombre SENTAURUS DEVICE [106]. En la segunda parte se simula con nuestro código una QDSC de InAs/GaAs con 20 capas de QDs, fabricada y probada por investigadores del U. S. Army Research Laboratory, cuyas principales características y mediciones están publicadas en [7], con resultados sumamente satisfactorios. Todas las simulaciones se realizan considerando temperatura ambiente y espectro solar AM1.5G.

3.1.1 Celdas solares de GaAs

El dispositivo de GaAs simulado consiste en una estructura *p-i-n* típica, con el emisor tipo p conformado por una capa de contacto de GaAs p^+ de 100 nm y una capa buffer de GaAs p de 300 nm, con dopados de 10^{18} cm^{-3} y 10^{16} cm^{-3} , respectivamente, una región intrínseca de 600 nm, y una capa de contacto de GaAs n^+ de 300 nm con dopado de 10^{18} cm^{-3} . La geometría es similar a la de la celda de referencia presentada en [5]. Se adoptaron valores estándar para los parámetros del GaAs, los más relevantes están listados en la Tabla 3.1a. La Figura 3.1.1a muestra la curva $J-V$ de la celda descrita simulada con el software comercial (curva roja) y con el modelo numérico desarrollado (curva negra). Como se puede ver los resultados coinciden casi perfectamente. En la Figura 3.1.1b se exhibe la eficiencia cuántica externa de la celda solar calculada con ambos códigos. Las pequeñas diferencias se atribuyen en este caso a las distribuciones del espectro de absorción del GaAs y de la irradiancia espectral solar, que están tomadas de diferentes fuentes. ISE-TCAD es una herramienta

3. Resultados

Tabla 3.1a Parámetros de simulación de las celdas solares de GaAs

Parámetro	Valor
p^+ , p , i , n^+ espesor de las regiones del GaAs [nm]	100, 300, 600, 300
p^+ , p , i , n^+ densidades de dopado del GaAs [cm^{-3}]	10^{18} , 10^{16} , 0, 10^{18}
τ_n , τ_p vidas medias SRH del GaAs [s]	10^{-9} , 2×10^{-8}
C_n^{AU} , C_p^{AU} coeficientes Auger del GaAs [$\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$]	5×10^{-30} , 10^{-31}
C^{DIR} coeficiente de recomb. directa del GaAs [$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$]	5×10^{-11}
μ_n , μ_p movilidades en el GaAs [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]	8000, 380

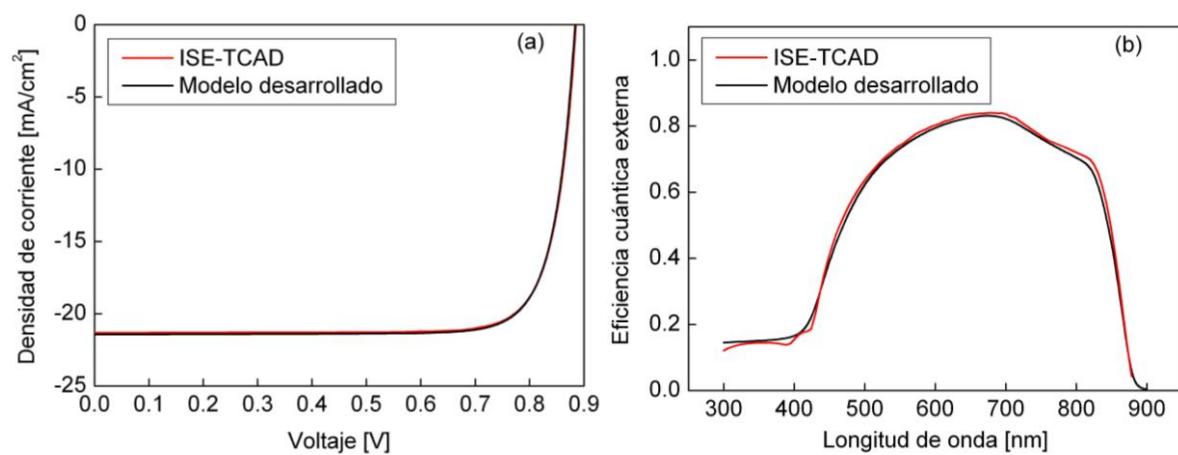


Fig. 3.1.1 Característica corriente-voltaje (a) y eficiencia cuántica externa (b) de la celda solar de GaAs simulada con un software comercial de simulación de dispositivos (curvas rojas) y con el modelo físico desarrollado (curvas negras).

de simulación de dispositivos reconocida mundialmente, cuyos resultados son altamente confiables y en este experimento numérico se imponen como aquellos a ser ajustados con nuestra herramienta. En base a esto, se puede concluir que la simulación de celdas solares convencionales de GaAs utilizando el modelo desarrollado arroja excelentes resultados.

3.1.2 QDSCs de InAs/GaAs

El objetivo principal del código de simulación desarrollado es analizar celdas solares basadas en nanoestructuras, en particular puntos cuánticos. Como primer paso el estudio de celdas sin nanoestructuras arrojó resultados

3. Resultados

Tabla 3.1b Parámetros de simulación de las QDSCs

Parámetro	Valor
p^+, p, i, n^+ espesor de las regiones del GaAs [nm]	80, 100, 1050, 300
p^+, p, i, n^+ densidades de dopado del GaAs [cm^{-3}]	5×10^{18} , 10^{18} , 0, 10^{18}
τ_n, τ_p vidas medias SRH del GaAs [s]	10^{-9} , 10^{-9}
$\Delta E_e^{B-WL}, \Delta E_e^{WL-ES}, \Delta E_e^{ES-GS}$ [meV]	140, 62, 70
$\Delta E_h^{B-WL}, \Delta E_h^{WL-ES}, \Delta E_h^{ES-GS}$ [meV]	28, 16, 16
$\tau_{nCAP}^{WL}, \tau_{nCAP}^{ES}, \tau_{nCAP}^{GS}$ [ps]	1, 1, 1
$\tau_{pCAP}^{WL}, \tau_{pCAP}^{ES}, \tau_{pCAP}^{GS}$ [ps]	0.3, 0.1, 0.1
$\tau_r^{GS}, \tau_r^{ES}, \tau_r^{WL}$ [ns]	0.08, 0.08, 0.08
Densidad de QDs [cm^{-2}]	1.2×10^{10}
Espesor de las capas de QDs [nm]	4
Número de capas de QDs	20
$R^{GaAs}(\lambda), R^{InAs}(\lambda)$	0.35, 0.3

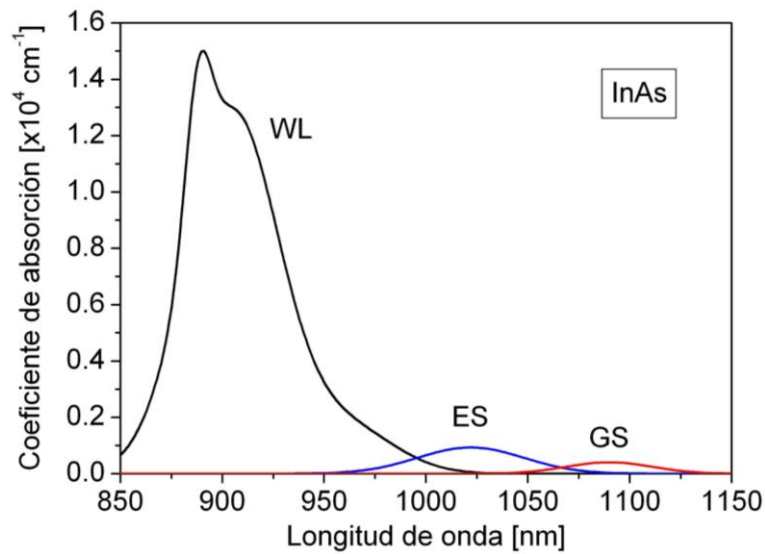


Fig. 3.1.2 Distribuciones del coeficiente de absorción adoptadas para los estados WL, ES y GS de los QDs de InAs.

sumamente satisfactorios. Ahora es el turno de probar el modelo comparando simulaciones de celdas solares con puntos cuánticos con mediciones experimentales. Para ello se optó por una QDSC de InAs/GaAs con 20 capas de QDs, cuyos detalles pueden encontrarse en [7]. La Tabla 3.1b resume las principales características y parámetros considerados en los cálculos. La

3. Resultados

estructura *p-i-n* tiene una longitud de 1530 nm, y se compone de una región de contacto de GaAs p^+ de 80 nm de espesor, una capa buffer de GaAs tipo p de 100 nm, una región intrínseca de 1050 nm y una capa de contacto de GaAs n^+ de 300 nm. Las capas de QDs de InAs se distribuyen uniformemente dentro de la región intrínseca, separadas entre sí por una distancia de 50 nm. La densidad de QDs es de $1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Contrariamente a las simulaciones presentadas en la subsección 3.1.1, en este caso los coeficientes de reflexión del GaAs (R^{GaAs}) y del InAs (R^{InAs}) se fijaron en valores mayores que cero a fines de poder ajustar los resultados experimentales (ver Tabla 3.1b). El tiempo de vida media de los portadores minoritarios en el GaAs y el tiempo de recombinación en las nanoestructuras también fueron utilizados como parámetros de ajuste. En la Figura 3.1.2 se muestran los espectros de absorción considerados en las simulaciones para WL, ES y GS, los cuales fueron estimados de manera de equiparar los cálculos con la medición de la respuesta espectral de la QDSC presentada en [7]. A lo largo de la tesis se utilizan distribuciones similares a estas para la simulación de las QDSCs, con los picos de los espectros posicionados adecuadamente en función de la ubicación de los niveles de energía. Los tiempos de captura de portadores se obtuvieron a partir de mediciones en el dominio temporal realizadas sobre muestras similares de InAs/GaAs [62, 89].

La Figura 3.1.3a muestra el diagrama de bandas de energía de la QDSC bajo iluminación solar en condición de cortocircuito ($V = 0$). Los pseudoniveles de Fermi de los portadores ocupando los estados de los QDs se indican con símbolos, color azul para electrones y rojo para huecos. Aunque no se muestran los niveles de energía de los QDs, es fácil deducir que la población de electrones en los QDs es mayor en las capas cercanas a la región n^+ y que la población de huecos es mayor cerca de la región p^+ , simplemente observando la posición de los pseudoniveles de Fermi respecto a las bandas. Esta distribución se debe a la difusión de portadores mayoritarios hacia la capa intrínseca. La Figura 3.1.3b muestra las curvas $J-V$ experimental y simulada de la QDSC bajo estudio, junto con aquellas de la celda de GaAs de referencia (celda con idéntica geometría pero sin QDs). Como se puede observar, los resultados teóricos concuerdan muy bien con las curvas experimentales publicadas en la literatura, lo que le otorga

3. Resultados

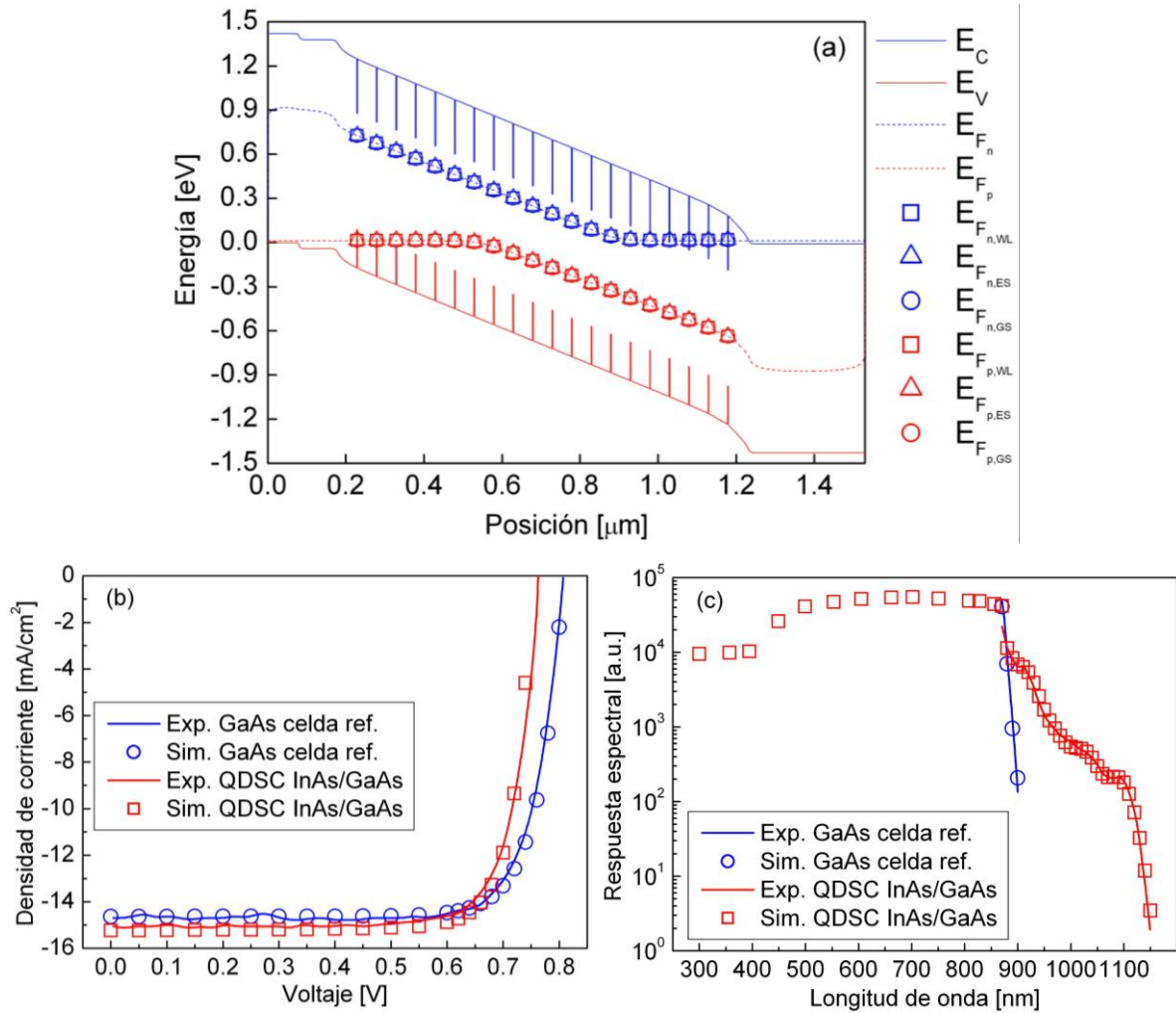


Fig. 3.1.3 Diagrama de bandas de energía de las QDSCs simuladas en cortocircuito. Las líneas de puntos son los pseudoniveles de Fermi de los portadores en el bulk. Los pseudoniveles de Fermi en los QDs están representados por símbolos; (b) característica corriente-voltaje y (c) eficiencia cuántica externa de la QDSC y de la celda de referencia de GaAs. Los símbolos representan simulaciones y las líneas sólidas mediciones experimentales, extraídas de [7].

validez al modelo propuesto. La QDSC muestra una reducción de V_{OC} desde 0.81 V a 0.76 V, y un incremento de J_{SC} desde 14.63 mA/cm² a 15.23 mA/cm², típico en estos dispositivos. La disminución de V_{OC} se debe a la pérdida de portadores por recombinación a través de los niveles de los QDs. El incremento de la corriente es un efecto deseable que resulta de la absorción de fotones de baja energía por parte de los QDs, como se puede concluir observando la respuesta espectral de la celda graficada en la Figura 3.1.3c. La fotogeneración de portadores se logra a partir de la absorción de longitudes de onda por encima de 880 nm en los QDs. Los portadores extra que escapan hacia la barrera y son recolectados en los contactos contribuyen a la fotocorriente total del dispositivo. Estos efectos se

3. Resultados

Tabla 3.2a: Configuraciones de niveles de energía de electrones y huecos

ΔE^{GS} [meV]	Separación de energía inter-subbanda [meV]					
	ΔE_e^{B-WL}	ΔE_e^{WL-ES}	ΔE_e^{ES-GS}	ΔE_h^{B-WL}	ΔE_h^{WL-ES}	ΔE_h^{ES-GS}
1110	165	72	80	23	6	6
1130	140	62	70	28	16	16
1150	115	52	60	33	26	26
1170	90	42	50	38	36	36

estudiarán con mayor detalle en las próximas secciones. Lo más importante para destacar ahora es la capacidad del modelo desarrollado para reproducir mediciones experimentales de características eléctricas y ópticas de QDSCs del estado del arte.

3.2 Funcionamiento de las QDSCs y su dependencia con el confinamiento de energía

En esta sección investigamos la dependencia del funcionamiento de las QDSCs con la configuración de los niveles de energía introducidos por los puntos cuánticos, a partir de simulaciones. Se analiza la misma estructura que en 3.1.2, aunque a fines de obtener mayores fotocorrientes, los coeficientes de reflexión tanto del GaAs como de los QDs de InAs son fijados en cero. El confinamiento de los estados de energía de electrones y huecos influye fuertemente en la extracción de los portadores fotogenerados en los QDs hacia la barrera. Esta extracción de carga es impulsada por procesos de escape térmicos, cuya tasa es directamente proporcional a la separación de energía entre los estados inicial y final. La posición relativa de los niveles de energía WL, ES y GS está asociada con el tamaño de los QDs, el strain inducido por el crecimiento de las nanoestructuras, el espesor de la WL y la temperatura del substrato durante el proceso de fabricación [43, 107]. En los siguientes experimentos numéricos los niveles de electrones y huecos son desplazados en direcciones opuestas. Se consideraron cuatro configuraciones de energía diferentes, ver Tabla 3.2a para más detalles. Los valores adoptados para ΔE^{GS} son 1110, 1130, 1150 y 1170 meV.

3. Resultados

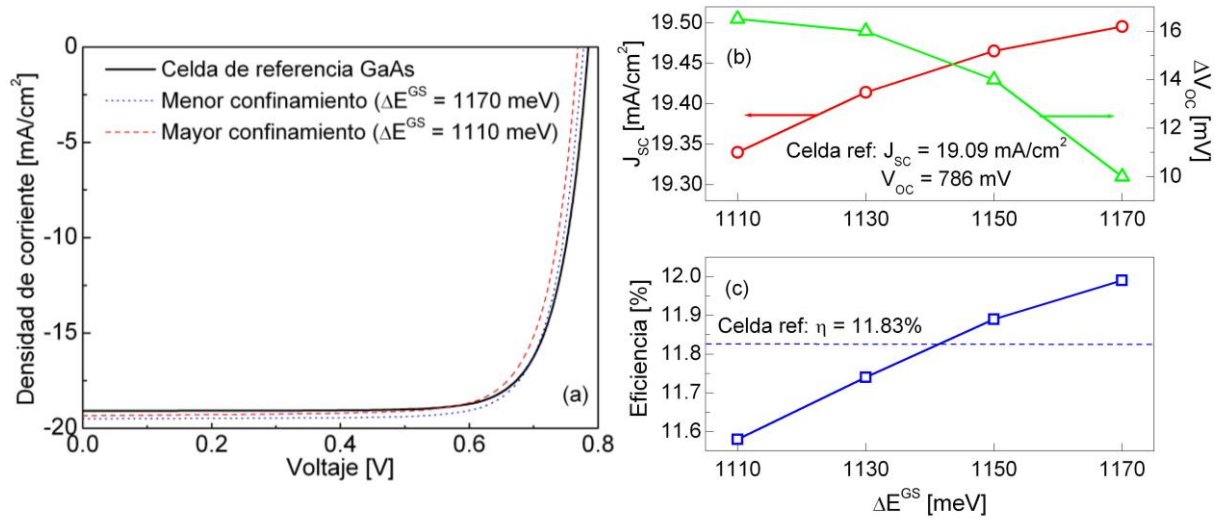


Fig. 3.2.1 Curvas de densidad de corriente versus voltaje de las QDSCs con confinamientos mínimo y máximo, y de la celda de GaAs (a); corriente de cortocircuito (círculos rojos) y diferencia entre la tensión de circuito abierto de la celda de referencia y de las QDSCs (triángulos verdes) en función del gap de energía de GS (b); eficiencia de las QDSCs para todos los confinamientos considerados (c). La línea de trazos en (c) representa la eficiencia de la celda de GaAs de referencia.

A medida que el gap de GS se incrementa, la separación en energía entre los niveles de huecos también se incrementa, a la vez que entre niveles de electrones se achica. Se ha demostrado que, para un dado tamaño de QDs, en una estructura con strain el confinamiento de electrones es más bajo y el de huecos más alto en comparación con QDs idénticos pero crecidos sin tensión [43].

La Figura 3.2.1a muestra las curvas J - V de las QDSCs con menor ($\Delta E^{GS} = 1170 \text{ meV}$) y mayor ($\Delta E^{GS} = 1110 \text{ meV}$) confinamiento de electrones, junto con la característica de la celda solar de GaAs de control. Como se puede apreciar, el comportamiento de las celdas nanoestructuradas coincide cualitativamente con la gran mayoría de los desarrollos experimentales publicados en la literatura, mostrando un incremento de J_{sc} y una disminución de V_{oc} con respecto al dispositivo de referencia. En cortocircuito, las corrientes de fotogeneración en los QDs en las celdas con confinamientos mínimo y máximo son de $436 \text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $426 \text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente, lo que representa una corriente promedio equivalente del orden de $21\text{-}22 \text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ por capa de QDs, muy similar al valor medido y publicado por Hubbard et al [108]. A pesar que las corrientes fotogeneradas en los QDs en ambos casos son prácticamente iguales, la contribución final de las nanoestructuras a la corriente de la celda solar es diferente y depende de la competición entre los procesos de escape y recombinación en los niveles de los

3. Resultados

QDs. En la celda con confinamiento más superficial la contribución de los QDs es de $409 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, mientras que en el dispositivo con confinamiento más profundo la contribución cae a $252 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. El consiguiente decaimiento de la corriente de cortocircuito de las QDSCs con el confinamiento de energía, desde $19.49 \text{ mA}/\text{cm}^2$ hasta $19.34 \text{ mA}/\text{cm}^2$, mostrado en la Figura 3.2.1b (curva de círculos rojos), se debe principalmente al comportamiento de las capas de QDs vecinas a la región p^+ , tal como será analizado más tarde. A medida que el confinamiento de energía se reduce la tensión de circuito abierto de las QDSCs se acerca a la de la celda de referencia. El valor más grande obtenido alcanzó los 776 mV. La diferencia entre V_{OC} de la celda de referencia y de las QDSCs también se muestra en la Figura 3.2.1b (curva de triángulos verdes). Los valores crecientes de J_{SC} y V_{OC} , y el buen factor de llenado del orden de 78-79% para todas las celdas simuladas, conducen a un incremento de la eficiencia de conversión de potencia con la reducción del confinamiento de 0.06% y 0.16% por encima de la eficiencia de la celda de GaAs (11.83%), para $\Delta E^{GS} = 1150 \text{ meV}$ y $\Delta E^{GS} = 1170 \text{ meV}$, respectivamente, como puede observarse en la Figura 3.2.1c. Para confinamientos más profundos los valores más bajos de V_{OC} hacen que el incremento de J_{SC} no sea lo suficientemente alto como para mejorar la eficiencia de la celda con respecto a la celda de referencia. Existen varios trabajos experimentales publicados en la literatura en los que se reportan eficiencias de QDSCs de InAs/GaAs, con 20 capas de QDs, del orden de 0.3% a 0.9% por debajo de la correspondiente celda de GaAs de control [7, 60, 109, 110].

Tal como se señaló anteriormente, el decaimiento de la fotocorriente de la celda con el incremento del confinamiento de los electrones se debe a los procesos que tienen lugar en las capas de QDs ubicadas cerca de la región p^+ , los cuales se revierten de escape a captura como consecuencia del aumento de la tasa de recombinación en los tres niveles, WL, ES y GS. La Figura 3.2.2 muestra las tasas de todos los procesos que ocurren en los niveles de energía de cada capa de QDs, para los dispositivos con menor y mayor confinamiento, en condición de cortocircuito. Los círculos azules (rojos) representan la tasa de captura de electrones (huecos) en un dado nivel de energía, desde el nivel superior, y los cuadrados azules (rojos) representan las tasas de escape de electrones (huecos)

3. Resultados

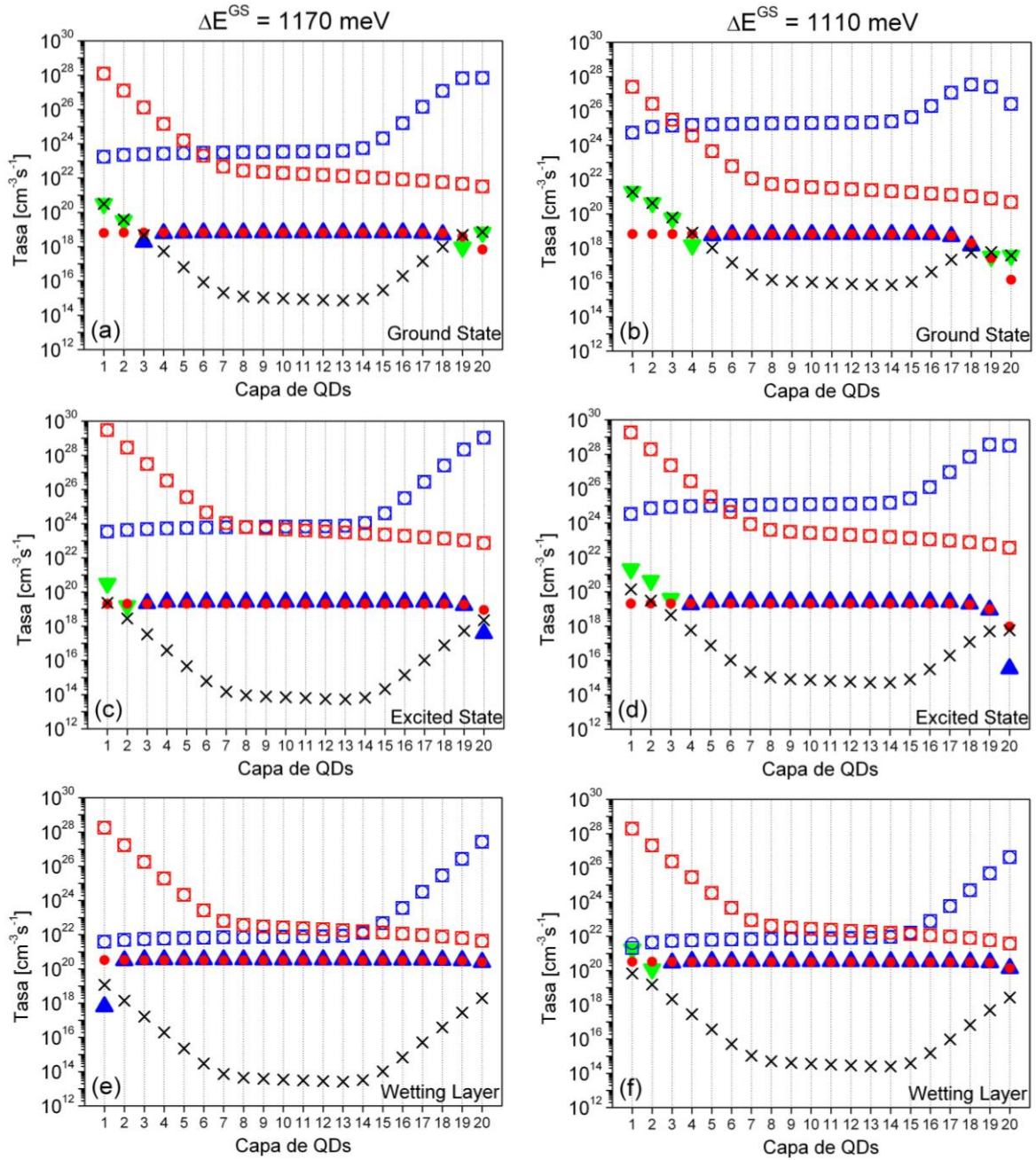


Fig. 3.2.2 Tasas de captura (círculos) y escape (cuadrados) de electrones (símbolos azules) y huecos (símbolos rojos), tasa de captura neta calculada como captura menos escape (triángulos), tasas de fotogeneración (círculos rojos rellenos) y recombinación (cruces) en GS, ES, WL, para confinamiento mínimo (a), (c), (e) y máximo (b), (d), (f), respectivamente, en cada capa de QDs, a $V=0$. Los triángulos azules apuntando hacia arriba significan escape > captura (tasa de captura neta negativa), y los triángulos verdes hacia abajo indican captura > escape (tasa de captura neta positiva).

desde un nivel de energía hacia el nivel superior. Las tasas netas de captura de electrones y huecos en un determinado nivel, calculadas como la tasa de captura menos la tasa de escape en cada capa de QDs, adquieren valores idénticos para ambos portadores y están representadas en las figuras por triángulos. Los

3. Resultados

triángulos verdes apuntando hacia abajo simbolizan tasas netas de captura positivas, es decir, procesos de captura, mientras que los triángulos azules apuntando hacia arriba simbolizan tasas netas de captura negativas, o sea procesos de escape. Las tasas de recombinación y fotogeneración se representan mediante cruces y círculos rojos rellenos, respectivamente. Todos los procesos están perfectamente balanceados en cada capa de QDs, en el sentido que la suma de las tasas de los procesos que adicionan portadores a un nivel (fotogeneración y captura) es equivalente a la suma de los procesos que extraen portadores de un nivel (recombinación y escape). Como se puede ver, en la celda con confinamiento más superficial hay escape de portadores desde WL hacia la barrera en todo el apilamiento de capas de QDs (Figura 3.2.2e). La celda con confinamiento más profundo, por otra parte, muestra escape de portadores hacia la barrera desde el estado WL de las capas 3 a la 20, pero al mismo tiempo una captura significativa de portadores desde la barrera hacia la WL de las capas 1 y 2 (Figura 3.2.2f). Es decir que la dinámica de los portadores en la primera y segunda capa se revierte de escape a captura al hacerse más profundo el confinamiento de los electrones. Esto es consecuencia de una mayor recombinación en WL, ES y GS, como se puede apreciar comparando las Figuras 3.2.2a, c, e con b, d, f. La menor contribución de los QDs a la corriente total en el dispositivo con mayor confinamiento, nace de la diferencia entre una corriente de escape de $375 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y una corriente de captura de $123 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, calculadas integrando las tasas en los dos grupos de capas mencionados anteriormente. La corriente de recombinación total alcanza los $174 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, un valor 6.5 veces mayor que en el caso de la QDSC con confinamiento más superficial. En la sección 3.7 se presenta un análisis más profundo del balance de las tasas entre todos los estados energéticos de los QDs.

En particular para la celda con $\Delta E^{GS} = 1110 \text{ meV}$ la tasa neta de captura cambia su signo en las capas 1 y 2 con respecto a la celda con $\Delta E^{GS} = 1170 \text{ meV}$, aunque en términos generales, la tasa neta de escape de portadores desde WL hacia la barrera en las capas 1, 2, 3, 19 y 20 decrece a medida que el gap de energía de GS se reduce desde 1170 a 1110 meV, en algunos casos haciéndose negativa (tasa neta de captura positiva) debido a la inversión de la dinámica de escape a captura. La Figura 3.2.3 muestra la tasa neta de escape de portadores

3. Resultados

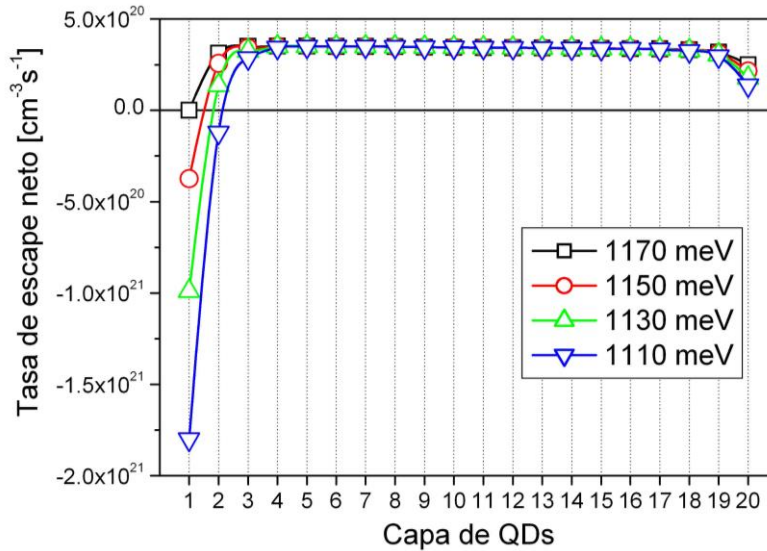


Fig. 3.2.3 Tasa de escape neto de portadores desde WL hacia la barrera en cada capa de QDs, para todos los confinamientos de energía considerados en esta sección. Se puede ver que la contribución de los QDs es constante y máxima en la región comprendida por las capas 4 a 18.

desde WL hacia la barrera en cada capa de QDs para todas las configuraciones de energía consideradas en las simulaciones, en condición de cortocircuito. Excepto para las capas 4 a 18, cuya contribución de portadores a la barrera es idéntica independientemente del confinamiento de energía, el comportamiento de las capas a ambos lados del apilamiento depende fuertemente de la profundidad de los estados energéticos. La corriente de escape contribuida por las capas 4 a 18 es en todos los casos $330 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La dinámica en el resto de las capas puede conducir a un incremento o a una reducción de la corriente total aportada por los QDs con respecto a este valor, aproximadamente en el rango de $\pm 80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dependiendo del confinamiento. Esta observación sugiere una modificación en el diseño de la celda, de manera de eliminar la captura de portadores en las capas de QDs ubicadas en ambos extremos de la región intrínseca, lo cual será abordado al final de esta sección.

La fracción de portadores fotogenerados en los QDs que alcanzan la barrera y contribuyen a la fotocorriente de la celda solar, depende no solo del confinamiento de energía de los estados de los QDs, sino también de la densidad de QDs en cada capa. Esto puede verse en la Figura 3.2.4. La corriente neta de escape, normalizada respecto a la corriente total de fotogeneración, se muestra en función del gap de energía de GS para varias densidades de QDs, en el rango

3. Resultados

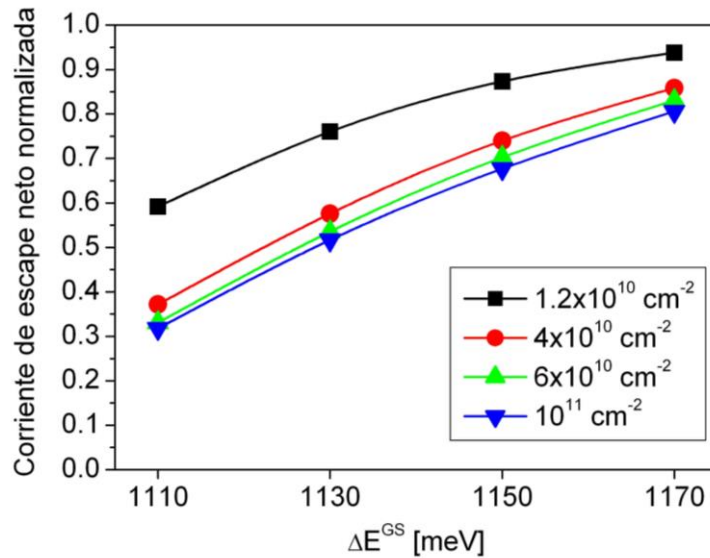


Fig. 3.2.4 Corriente de escape neto (WL hacia barrera), normalizada con respecto a la corriente de fotogeneración total, en función del confinamiento de energía, para diferentes densidades de QDs, calculadas en condición de cortocircuito.

$1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ a 10^{11} cm^{-2} . Se ve claramente la mejora en la extracción de portadores a medida que el confinamiento decrece, independientemente de la densidad de QDs. Aunque la densidad más baja es la que ofrece la mejor relación entre corriente neta de escape y corriente total de fotogeneración, alcanzando un valor de 0.94 para $\Delta E^{GS} = 1170 \text{ meV}$, la magnitud de la fotocorriente obtenida de los QDs para este confinamiento aumenta significativamente con la densidad de QDs en comparación con las otras configuraciones, como se puede ver en la Figura 3.2.5. Para $\Delta E^{GS} = 1170 \text{ meV}$ la contribución de los QDs crece prácticamente en forma lineal y adquiere un valor de $551 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la densidad máxima de 10^{11} cm^{-2} , pero para valores de ΔE^{GS} más bajos el aporte de los QDs muestra un comportamiento no monotónico, como consecuencia de la competición entre los procesos de escape y recombinación. La corriente de fotogeneración de los QDs es una función que crece linealmente con la densidad de QDs para todos los confinamientos de energía. La corriente total de recombinación, por otra parte, exhibe para $\Delta E^{GS} = 1110 \text{ meV}$ y $\Delta E^{GS} = 1130 \text{ meV}$ un aumento brusco cuando la densidad de QDs crece desde $1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ hasta $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, para luego continuar aumentando con una pendiente mucho más baja para densidades superiores. Este aumento brusco inicial desaparece a medida que el confinamiento de electrones se reduce. Como la corriente de escape

3. Resultados

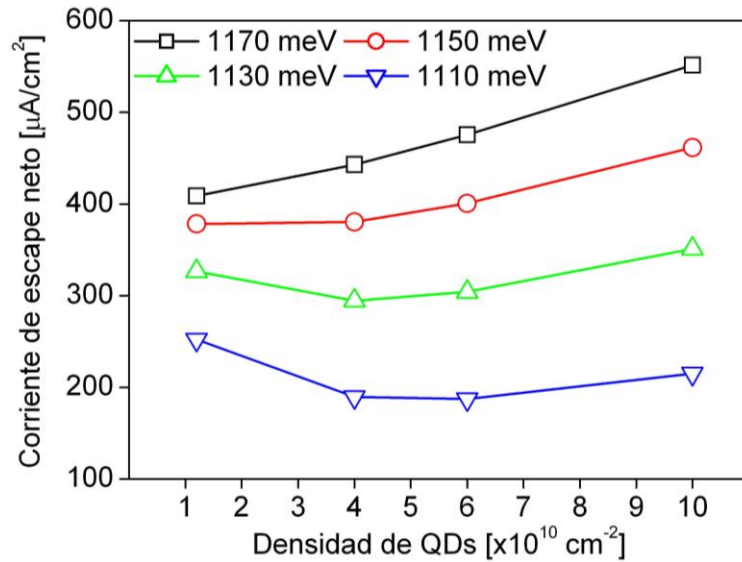


Fig. 3.2.5 Corriente de escape neto (WL hacia barrera) versus densidad de QDs para cada configuración de niveles de energía.

está dada por la diferencia entre las corrientes de fotogeneración en los QDs y la corriente total de recombinación, la evolución no monotónica de la corriente de QDs observada en la Figura 3.2.5 se atribuye a este crecimiento abrupto de la recombinación. Un comportamiento similar determinado a partir de cálculos teóricos fue reportado en [111], para tasas elevadas de recombinación no radiativa en el GaAs y densidades de QDs en el rango $10^{10} \text{ cm}^{-2} - 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 3.2.3, la disminución de la tasa neta de escape en las capas 1, 2, 3, 19 y 20 con el aumento del confinamiento de los electrones es el principal responsable de la variación de la performance de la QDSC. Las siguientes simulaciones tienen por objeto mejorar el funcionamiento de la celda desde el punto de vista del diseño, eliminando la dependencia con la energía de los niveles de los QDs. El nuevo diseño consiste en la misma estructura estudiada anteriormente, aunque ahora las 20 capas de QDs se redistribuyen uniformemente en la región originalmente cubierta por las capas 4 a 18. Esto supone un acortamiento de la separación entre capas adyacentes de QDs de 50 nm a 37 nm, y una mayor distancia desde las regiones p^+ y n^+ hasta la primera y última capa de QDs, respectivamente. Como se puede ver en la Figura 3.2.6, queda prácticamente eliminada la dependencia de J_{SC} con la configuración de los estados de energía al aplicarse este nuevo diseño, a la vez que la eficiencia de la QDSC se hace mayor que la de la celda de referencia para

3. Resultados

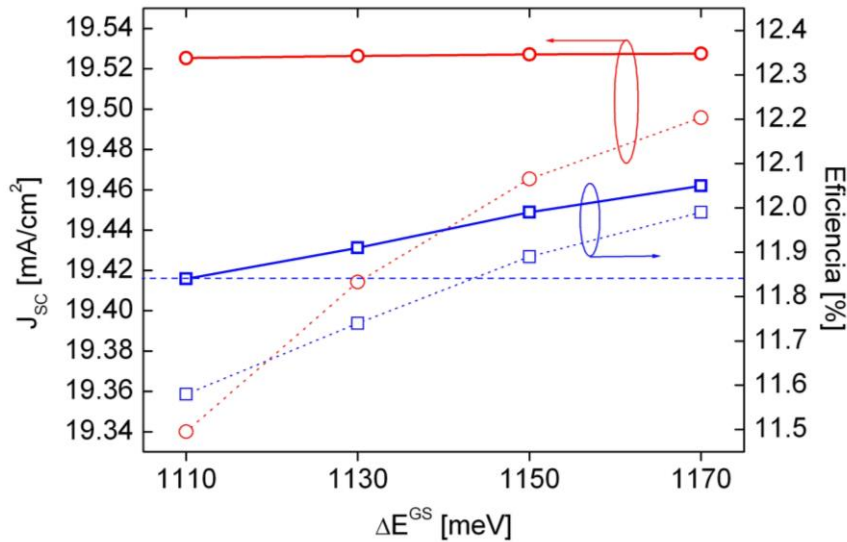


Fig. 3.2.6 Corriente de cortocircuito (círculos rojos) y eficiencia de conversión de potencia (cuadrados azules) versus confinamiento de energía para la QDSC con diseño nuevo (líneas sólidas) y la anterior (líneas de puntos, copiadas de la Figura 3.2.1).

todos los confinamientos electrónicos considerados, lográndose un valor máximo de 12.05%. Las curvas correspondientes al diseño original (líneas punteadas) se incluyen en la figura para facilitar la comparación. La corriente total de recombinación en los QDs en condiciones de cortocircuito es 120 veces más baja que la del diseño original, para idéntica configuración de energía. Sin embargo, al incrementarse la tensión las corrientes de recombinación de ambos diseños tienden a aproximarse, para finalmente coincidir en condiciones de circuito abierto. Esto hace que V_{oc} prácticamente no muestre ningún cambio. Es importante remarcar que las capas separadoras de GaAs, a pesar de ser más delgadas en el nuevo diseño, son aún lo suficientemente anchas como para evitar la acumulación de strain debido al apilamiento de las sucesivas capas de QDs durante el proceso de fabricación [112, 113]. De todas maneras se podrían incorporar capas de compensación de strain de materiales como GaP [32, 59, 114] o GaNAs [31, 47, 115] a un eventual desarrollo experimental de este diseño, y así neutralizar el strain compresivo que se acumularía si la separación entre capas de QDs se redujera aún más. Desde la perspectiva de la fabricación, otra ventaja de este diseño mejorado respecto del original es la reducción del tiempo de deposición de las capas separadoras de GaAs, y en consecuencia de la estructura completa. La gran mayoría de los desarrollos experimentales de QDSCs no

3. Resultados

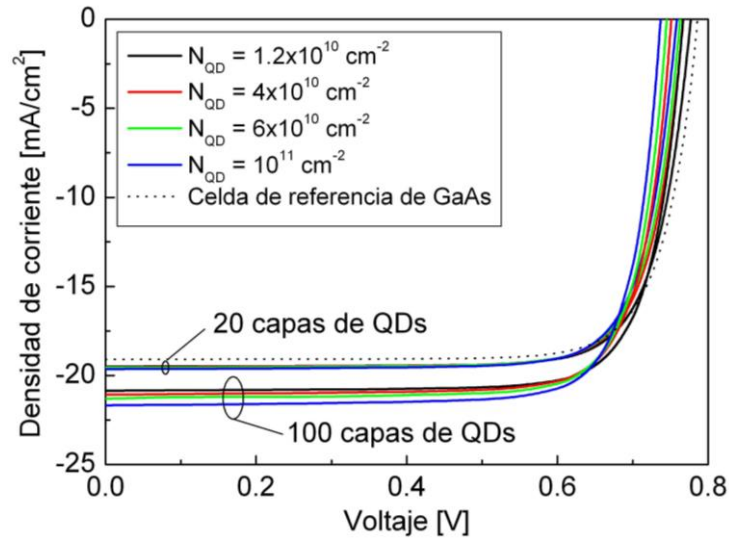


Fig. 3.3.1 Característica corriente-voltaje de las QDSCs simuladas con 20 y 100 capas de QDs. Los resultados con 50 capas se omiten para mayor claridad.

reparan en este aspecto, las capas de QDs se distribuyen uniformemente a lo largo de toda la región intrínseca de la celda, dejando en general poco espacio entre las capas y las juntas de los contactos. Las características avanzadas de este esquema de QDSC presentado dan cuenta de la importancia de la modelización y simulación numérica en el diseño de nuevos y mejores dispositivos semiconductores.

3.3 Eficiencia de las QDSCs en función de la cantidad de capas y densidad de QDs

A fines de investigar con mayor profundidad la influencia de factores tecnológicos importantes sobre la performance de las QDSCs, se simula ahora el dispositivo con menor confinamiento de energía ($\Delta E^{GS} = 1170$ meV) y mayor fotocorriente estudiado en la sección anterior, pero con diferentes números de capas y densidades de QDs. Se analizan celdas con 20, 50 y 100 capas y densidades (N_{QD}) de 1.2×10^{10} cm⁻², 4×10^{10} cm⁻², 6×10^{10} cm⁻² y 10^{11} cm⁻². En todos los casos se consideran capas uniformemente distribuidas en la región intrínseca de la geometría *p-i-n*, asumiendo que los efectos del strain no degradan significativamente la estructura cristalina. En la Figura 3.3.1 se presentan las curvas *J-V* de las celdas con cero (celda de referencia), 20 y 100 capas. Los

3. Resultados

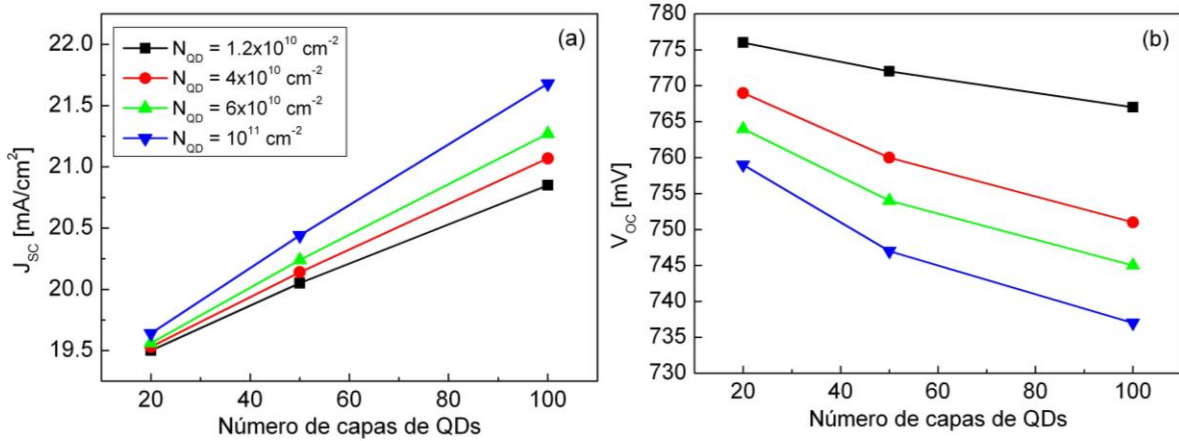


Fig. 3.3.2 Dependencia con el número de capas de QDs de la corriente de cortocircuito (a) y de la tensión de circuito abierto (b) de las QDSCs simuladas, para densidades de QDs en el rango de $1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ a 10^{11} cm^{-2} .

resultados de las simulaciones vuelven a mostrar el mismo comportamiento observado experimentalmente. Cuanto mayor es la cantidad de capas mayor es la fotocorriente, dado que las nanoestructuras ocupan un volumen más grande y en consecuencia se absorben fotones de baja energía en mayor número dentro de la región activa del dispositivo, generándose una mayor densidad de pares electrón-hueco. Por otro lado, a medida que aumenta la cantidad de capas de QDs la recombinación de portadores en los QDs aumenta también, dando lugar a una reducción de V_{OC} , que con el incremento de la densidad de QDs se hace cada vez más pronunciada. Para un determinado número de capas, de hecho, J_{SC} aumenta y V_{OC} disminuye con la densidad de QDs. Esto se puede apreciar mejor en las Figuras 3.3.2a y 3.3.2b. Cuantas más capas de QDs se introducen, los valores de J_{SC} y V_{OC} se expanden en rangos más amplios, con J_{SC} creciendo linealmente y V_{OC} decreciendo exponencialmente. Un comportamiento similar fue observado en laboratorio de acuerdo a datos experimentales publicados en [53]. La notable mejora de J_{SC} para 100 capas cuando la densidad de QDs se incrementa desde $1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ to 10^{11} cm^{-2} , es acompañada por una fuerte reducción de V_{OC} que impide un aumento significativo de la eficiencia de la celda. De hecho para las condiciones de recombinación consideradas en estas simulaciones, la QDSC con mejor performance en términos de eficiencia es aquella con la menor densidad de QDs, como se puede ver en la Figura 3.3.3. Para 100 capas y densidad 10^{11} cm^{-2} la eficiencia es de 12.69%, solo 0.03% por encima de la eficiencia para una

3. Resultados

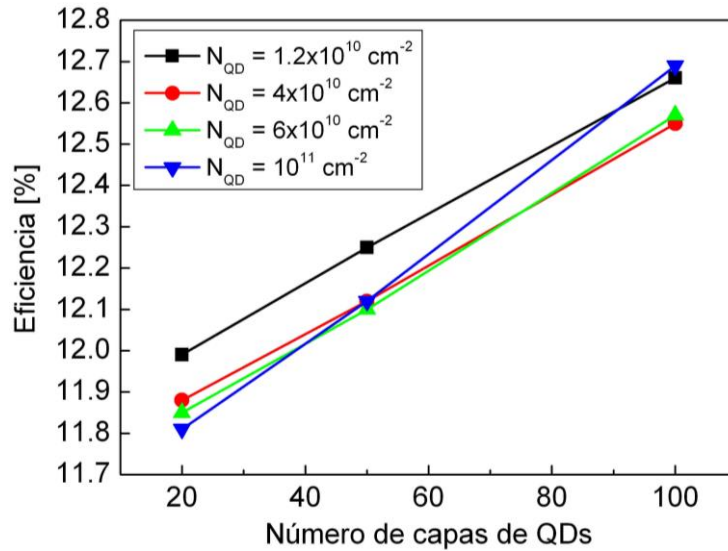


Fig. 3.3.3 Eficiencia versus número de capas de QDs para las cuatro densidades de QDs consideradas. La evolución del ratio entre escape y recombinación con el número de capas, el cual depende de la densidad de QDs, conduce a esta inversión observada en el comportamiento de la eficiencia. Los tiempos de recombinación en los QDs en estas simulaciones son de 80 ps.

densidad de $1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. A medida que la densidad de QDs se incrementa la mejora de la eficiencia en función del número de capas también se incrementa. Para $1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ la eficiencia crece 0.67% (absoluto) desde 20 a 100 capas. Para 10^{11} cm^{-2} el crecimiento es de 0.88%, aunque claramente esta mayor densidad no ofrece la mejor relación costo-beneficio. Ante este escenario las alternativas más viables son los dispositivos con densidades de QDs más bajas. Este comportamiento cambia, sin embargo, cuando los tiempos de recombinación se fijan en valores más favorables, tal como se verá en breve. A pesar de la pobre mejora en la eficiencia lograda al incrementar la densidad de QDs, la intersección entre las curvas de la Figura 3.3.3 indica una tendencia hacia una situación opuesta para una cantidad mucho mayor de capas (> 100), en comparación con aquella observada para 20 capas. Es decir, la eficiencia tiende a subir con la densidad de QDs. La razón es la siguiente. Tanto la contribución de los QDs a la fotocorriente de la celda como la corriente de recombinación aumentan con el número de capas. Pero la corriente de escape de los QDs crece más rápido que la recombinación en los QDs a medida que la densidad de QDs se incrementa. En particular, para densidades de $1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ y 10^{11} cm^{-2} , la relación entre las corrientes equivalentes de escape y recombinación disminuye 17% y crece 37%, respectivamente, al aumentar el número de capas de 20 a 100.

3. Resultados

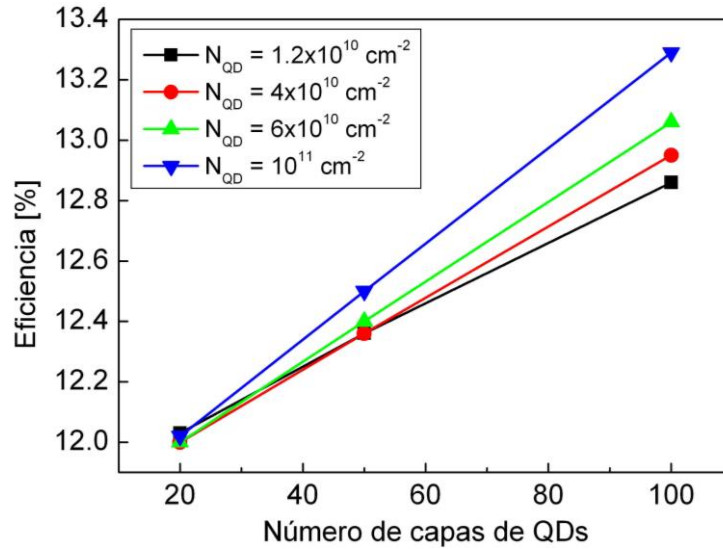


Fig. 3.3.4 Eficiencia versus número de capas de QDs para todo el rango de densidades de QDs considerado. En este estudio se redujeron las tasas de recombinación en los QDs incrementando la constante de tiempo de recombinación en WL, ES y GS de 80 ps a 1 ns.

Reduciendo la recombinación la fotocorriente aportada por los QDs se aproxima a la corriente de fotogeneración total en los QDs. Para 20 capas la relación entre las corrientes neta de escape y de fotogeneración es muy cercana a 1 para una densidad de $1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, y casi 0.8 para 10^{11} cm^{-2} , como se vio previamente en la Figura 3.2.4. Esto significa que la reducción de las tasas de recombinación tiene un impacto mayor sobre las celdas con densidades más grandes de QDs. Este planteo se puede extrapolar a cualquier número de capas. De hecho al reducirse la recombinación en los QDs, el aumento del número de capas de QDs mejora notablemente la eficiencia de las QDSCs, como se puede observar en la Figura 3.3.4. Las simulaciones mostradas fueron obtenidas luego de debilitar los procesos de recombinación en las nanoestructuras, aumentando τ_r^{WL} , τ_r^{ES} y τ_r^{GS} de 80 ps a 1 ns. En este caso sí el crecimiento de capas con altas densidades de QDs estaría completamente justificado en la práctica, siempre que la cantidad de capas a embeber sea grande. La eficiencia asciende a 13.29% para $N_{QD} = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ y 100 capas, 1.46% por encima de la eficiencia de la celda de GaAs de referencia (11.83%). Para 100 capas y $N_{QD} = 1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ la mejora de la eficiencia con respecto a la celda de control es de 1.03%. Para 20 capas la eficiencia es cercana a 12%, independientemente de la densidad de QDs. En la

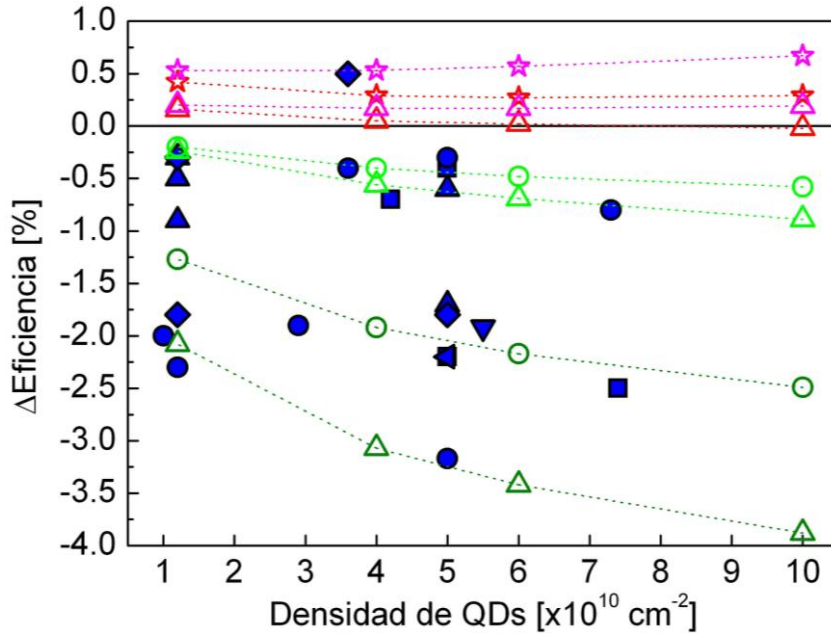
3. Resultados

sección 3.5 se desarrollarán estudios adicionales acerca del rol del tiempo de recombinación en los QDs y su efecto sobre la performance de las QDSCs.

Otra conclusión importante que puede extraerse de las Figuras 3.3.3 y 3.3.4 es la existencia de un número mínimo de capas a partir del cual la QDSC es capaz de ofrecer una eficiencia mayor que la celda de referencia, dependiendo este mínimo principalmente de la densidad de QDs, y también de otros parámetros físicos como los tiempos de recombinación y la posición de los niveles de energía. Para 20 capas el dispositivo con $N_{QD} = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ y tiempos de recombinación de 80 ps tiene una eficiencia 0.02% más baja que la celda de GaAs. Esto significa que para esta densidad de QDs, se debería apilar un número mínimo de capas por encima de 20 para lograr una ganancia en la eficiencia de la celda aportada por los QDs. En este caso el mínimo es 23 capas. Para la misma densidad pero con tiempos de recombinación de 1 ns en los QDs, este mínimo se reduce a 8 capas.

La mayoría de los trabajos experimentales publicados en la literatura presentan QDSCs con eficiencias de conversión de potencia inferiores a las correspondientes celdas de referencia. Esto ocurre en general para celdas solares sin dopado en la región de los QDs, ya sea dopado en capas delgadas tipo delta o dopado directo de los QDs. La Figura 3.3.5 es un resumen de datos experimentales relacionados con la eficiencia de QDSCs de InAs/GaAs sin dopado, en función de la densidad de QDs y del número de capas de QDs, extraídos de [5, 7, 8, 53, 59, 60, 64, 108-110, 116-119]. Lo que se representa en ordenadas es en realidad la diferencia entre la eficiencia de la celda de referencia y la de la QDSC. Los datos reportados están asociados a dispositivos con características muy disímiles en lo que respecta al confinamiento de los niveles de energía de los QDs, tiempos de recombinación, geometría, perfiles de dopado de los contactos, método de crecimiento y calidad final de la muestra, entre otras. En muchos casos esta información solo es proporcionada en forma parcial por los investigadores. La figura también muestra resultados de simulaciones obtenidas considerando valores razonables de la posición de los niveles energéticos y de la dinámica de recombinación en los QDs. Los símbolos rellenos y huecos indican valores experimentales y calculados, respectivamente. Además de los resultados

3. Resultados



Datos experimentales

- | | |
|-------------------|-------------------|
| ■ 5 Capas de QDs | ▼ 30 Capas de QDs |
| ● 10 Capas de QDs | ◆ 40 Capas de QDs |
| ▲ 20 Capas de QDs | ◄ 60 QD layers |

Resultados de simulaciones

- | | |
|--|--|
| $\Delta E^{GS} = 1170 \text{ meV}, \tau_r = 80 \text{ ps}$ | $\Delta E^{GS} = 1110 \text{ meV}, \tau_r = 80 \text{ ps}$ |
| ---△--- 20 Capas de QDs | ---○--- 10 Capas de QDs |
| ---★--- 50 Capas de QDs | ---△--- 20 Capas de QDs |
| $\Delta E^{GS} = 1170 \text{ meV}, \tau_r = 1 \text{ ns}$ | $\Delta E^{GS} = 1000 \text{ meV}, \tau_r = 80 \text{ ps}$ |
| ---△--- 20 Capas de QDs | ---○--- 10 Capas de QDs |
| ---★--- 50 Capas de QDs | ---△--- 20 Capas de QDs |

Fig. 3.3.5 Cuadro que resume datos experimentales reportados sobre la eficiencia de QDSCs de InAs/GaAs y resultados de simulaciones obtenidas aplicando los parámetros especificados en el texto. ΔEficiencia es la diferencia entre la eficiencia de una QDSC y la correspondiente celda de referencia de GaAs. Las líneas de puntos son guías para el ojo.

para 20 y 50 capas descritos más arriba en esta sección, se incluyen los cálculos de la eficiencia de celdas solares con 10 y 20 capas, y la configuración energética asociada al gap más chico de GS ($\Delta E^{GS} = 1110 \text{ meV}$), considerada en la sección 3.2. En el caso de las simulaciones con 10 capas de QDs, dichas capas fueron distribuidas uniformemente en la región intrínseca del dispositivo con una separación de 100 nm, a fines de abarcar todo el volumen con el apilamiento, en forma similar a las celdas con 20, 50 y 100 capas ya estudiadas. Como se puede ver, las eficiencias simuladas están en el mismo rango de valores que las

3. Resultados

experimentales, lo que demuestra una vez más la muy buena performance del modelo y de la herramienta computacional desarrollada, y la adecuada selección de los parámetros físicos. También se consideró $\Delta E^{GS} = 1000$ meV en los cálculos, para celdas con 10 y 20 capas, lo que arrojó resultados muy cercanos a aquellos exhibidos por los dispositivos fabricados de menor calidad. Celdas con ΔE^{GS} incluso por debajo de 1000 meV han sido reportadas en la literatura [5, 63]. En la sección 3.5 se tocará nuevamente el tema de confinamientos profundos. Las simulaciones con el gap de GS en 1110 meV y 1000 meV se corrieron con tiempos de recombinación en los QDs de 80 ps y tiempos de captura idénticos a los usados en las secciones 3.1 y 3.2. En el último caso, la separación en energía entre la barrera y WL se fijó en 235 meV (banda de conducción) y 63 meV (banda de valencia), mientras que las restantes separaciones se dejaron igual a aquellas de la configuración de 1110 meV.

Contrariamente a la tendencia exhibida por las celdas simuladas con confinamiento menos profundo, la eficiencia para $\Delta E^{GS} = 1110$ meV y $\Delta E^{GS} = 1000$ meV empeora al duplicarse el número de capas de 10 a 20. La evolución no monotónica de la corriente de los QDs con la densidad de QDs en el primer caso se estudió en la sección 3.2 (ver Figura 3.2.5). Para ambas cantidades de capas J_{SC} todavía es más grande que J_{SC} de la celda de referencia, para todas las densidades consideradas, siendo mayor la corriente en las celdas de 20 capas que en las de 10. Esto último no sucede en las celdas con $\Delta E^{GS} = 1000$ meV, como se describe a continuación. La razón por la cual la eficiencia de las celdas con 20 capas cae con una mayor pendiente es la reducción más pronunciada de V_{OC} con la densidad de QDs. Partiendo de valores muy similares para $N_{QD} = 1.2 \times 10^{10}$ cm⁻², del orden de 770 mV (eficiencia 11.6%), para $N_{QD} = 10^{11}$ cm⁻² la caída de V_{OC} de la celda con 20 capas es 50% más grande que la de la celda con 10 capas. La recombinación compite con el escape, causando que la contribución de los QDs sea muy baja. La fotogeneración en los estados ES y GS aumenta proporcionalmente a la densidad de QDs, pero este aumento es despreciable frente al de la tasa de recombinación en estos niveles, la cual crece con la cantidad de capas y conduce a la situación observada. Para $\Delta E^{GS} = 1000$ meV J_{SC} de la QDSCs es menor que J_{SC} de la celda de referencia en todos los casos, siendo

3. Resultados

significativamente más grande la corriente de las celdas con 10 capas que la de las celdas con 20 capas. Para este confinamiento tan profundo los QDs actúan como verdaderas trampas para los electrones y huecos de la barrera. Las celdas de 20 capas tienen menor corriente y menor V_{oc} que las celdas de 10 capas, lo que hace que la eficiencia de estas celdas adquiera los tan pobres valores mostrados en la figura. Para la mayor densidad de QDs la eficiencia del dispositivo de 20 capas cae por debajo de 8%.

El estudio teórico realizado constituye un enfoque sumamente útil, que puede contribuir satisfactoriamente a detectar las cuestiones más importantes a abordar a fines de mejorar la eficiencia de las QDSC. Indudablemente, la más importante de todas es la recombinación en los QDs.

3.4 Modelización de IBSCs

En esta sección comparamos nuestro modelo con otros abordajes existentes basados en la teoría de la banda intermedia (IB) [3, 120], aplicados usualmente a la modelización y simulación de las QDSCs. Demostraremos que, una vez introducidas las respectivas aproximaciones, nuestro modelo es capaz de reproducir cualitativamente los resultados arrojados por la teoría IB, convirtiéndola en un caso particular de nuestra formulación física. Se puede demostrar que las características eléctricas y ópticas de las celdas solares, calculadas aplicando el modelo IB, en general están sobredimensionadas. Este se puede verificar evaluando los resultados del modelo IB publicados en la literatura y los resultados de las simulaciones desarrolladas a lo largo de esta tesis, los cuales han demostrado ajustar muy bien mediciones experimentales. La idea no es realizar una comparación cuantitativa con cada modelo alternativo, sino simplemente identificar las principales diferencias y resaltar las características que hacen al modelo propuesto más exacto y confiable.

3.4.1 Modelos existentes de IBSCs y QDSCs

3. Resultados

La teoría de la IB establece que en una celda solar es posible generar una fotocorriente adicional a través de la absorción de fotones de baja energía (sub-bandgap), a través de una IB en un proceso de dos pasos: un primer fotón promueve la transición de un electrón desde la banda de valencia (VB) a la IB, localizada dentro de la banda prohibida del semiconductor base y aislada de las otras bandas, mientras que un segundo fotón induce la emisión de un electrón desde la IB hacia la banda de conducción (CB). El resultado neto es la inyección indirecta de un electrón desde VB a CB, que se suma a los electrones fotogenerados directamente de banda a banda. En teoría la absorción de fotones sub-bandgap incrementa la fotocorriente de la celda sin degradar V_{OC} , lo que conduce a una mayor eficiencia. Se asumen pseudoniveles de Fermi separados para VB, CB e IB, lo cual evita el flujo de portadores desde la IB hacia los contactos metálicos y preserva la V_{OC} de la celda, manteniendo su valor proporcional a la separación entre los pseudoniveles de Fermi asociados a CB e VB. La IB es tratada idealmente como un nivel discreto de energía abarcando toda la región intrínseca, con una masa efectiva alta y por consiguiente una muy baja movilidad para los electrones, implicando esto la no existencia de transporte de portadores a través de la IB. Para lograr la máxima eficiencia se requiere que la IB esté poblada en un 50%, lo que hace que el pseudonivel de Fermi de la IB esté fijo a la misma energía de la IB. Esta condición se puede cumplir mediante técnicas de dopado. Los coeficientes de absorción de los tres procesos ópticos en principio se asumen como no solapados y selectivos. Esto significa que una única transición es posible para cada fotón incidente, siendo esta transición aquella para la cual las pérdidas por termalización de los portadores son mínimas [3, 120]. Como se vió en el capítulo 1, para materializar el concepto de IB se pueden utilizar capas apiladas de puntos cuánticos embebidas dentro de la región intrínseca de una estructura $p-i-n$. Una QDSC es en consecuencia una implementación particular de una IBSC, pero esto no significa que la teoría de la IB pueda aplicarse a efectos de modelizar QDSCs.

El estudio teórico más aceptado sobre la mejora de la eficiencia de una celda solar tipo $p-i-n$, incluyendo un nivel de energía intermedio dentro de la banda prohibida del semiconductor, fue publicado por Luque et al en 1997 [3]. El

3. Resultados

estudio se basó en la teoría del balance detallado, y permitió determinar que bajo ciertas condiciones ideales, una IBSC puede alcanzar una eficiencia de conversión de potencia del orden del 63%, muy por encima del límite teórico calculado en 1961 por Shockley y Queisser para celdas solares de juntura simple [1], aún con validez en la actualidad. Posteriormente se realizaron más estudios basados en el modelo del balance detallado [121-128]. En estos trabajos se determinaron principalmente las energías óptimas de la IB y de la banda prohibida del semiconductor base, la cual en muchos casos no se corresponde con la banda prohibida de materiales existentes. La principal desventaja del enfoque del balance detallado es que en los cálculos no se incorpora información acerca de las características físicas y geometría de los dispositivos, lo que hace que no sea una herramienta útil para el diseño de estructuras optimizadas. El modelo de arrastre-difusión basado en la solución autoconsistente de la ecuación de Poisson y de las ecuaciones de continuidad de portadores es la opción más adecuada para esta clase de estudios. En general los trabajos publicados basados en esta teoría introducen aproximaciones que no permiten realizar investigaciones exhaustivas sobre las QDSCs. En el primer pseudo-modelo de arrastre-difusión que se propuso [67], se resolvían las ecuaciones de continuidad de electrones y huecos pero se omitía resolver la ecuación de Poisson, lo que introducía una seria limitación al esquema. La dependencia de los coeficientes de absorción con el nivel de ocupación de la IB era también despreciada. El mismo grupo publicó más tarde una formulación alternativa [69] en la cual la IB era tratada como un nivel de impurezas, descrita matemáticamente bajo el formalismo de SRH [129, 130], muy similar a la investigación teórica presentada algunos años antes por Keevers y Green sobre el efecto fotovoltaico de impurezas [131]. El modelo incluía la ecuación de Poisson pero no las ecuaciones de continuidad de los portadores en la barrera, cuyos pseudoniveles de Fermi se asumían planos de un extremo al otro de la región de absorción. Esto es una debilidad de aquel modelo ya que las corrientes de arrastre y difusión, que son los principales mecanismos de transporte en celdas solares de estructura $p-i-n$ como las IBSCs, no eran tenidas en cuenta. El modelo semi-analítico presentado en [70] incorpora transporte de portadores y procesos de recombinación, pero ignora la

3. Resultados

interdependencia entre las variables y el cambio en los valores de los parámetros del material con el campo eléctrico y las concentraciones de portadores, dado que las ecuaciones no son resueltas autoconsistentemente. Los mismos autores propusieron casi en simultáneo un modelo de arrastre-difusión aplicable a dispositivos fotovoltaicos basados tanto en niveles de impurezas como en banda intermedia [132]. El trabajo fue bien recibido por la comunidad y tomado como referencia por muchos investigadores, aunque presenta varias limitaciones, algunas de ellas heredadas de las referencias citadas más arriba y que se pueden encontrar reiteradamente en trabajos de simulación de QDSCs. Estas limitaciones serán enumeradas en breve. Hay además dos simplificaciones clave que vale la pena mencionar, la no consideración de recombinación no radiativa en la IB y la no dependencia de los coeficientes de absorción de la IB con el factor de ocupación de electrones. Yoshida y sus co-autores presentaron más tarde dos artículos interesantes sobre simulación de IBSCs, aplicando un modelo de arrastre-difusión autoconsistente [71, 133]. Sin embargo, a pesar del importante rol que juega la recombinación no radiativa en la degradación de V_{OC} , este efecto no se tuvo en cuenta. Recientemente se publicaron trabajos similares sobre modelización numérica de IBSCs basadas puntualmente en celdas de GaAs con QDs de InAs (QDSCs de InAs/GaAs) [73, 134-138] e IBSCs con materiales y configuración de bandas de energía hipotéticos [72, 75]. En el último caso, particularmente, se incorporaron múltiples bandas intermedias dentro de la banda prohibida del semiconductor base, aunque a diferencia de nuestro modelo, no se consideró en absoluto la interacción entre dichas bandas a través de procesos dinámicos como captura y escape de portadores.

Todos estos trabajos introducen simplificaciones al problema real que perjudican seriamente la correctitud de los resultados cuando el modelo se aplica a la simulación de QDSCs:

- En las IBSCs basadas en QDs, es el nivel GS de los electrones el que se designa como banda intermedia [139, 140]. Se asume que los estados de los huecos son muy cercanos entre sí, debido a la gran masa efectiva de los huecos, y que están ubicados en el mismo nivel de energía que la VB del material base. Esta última afirmación no es estrictamente cierta, dado que la profundidad de

3. Resultados

los niveles de energía depende del tamaño de los QDs y del strain acumulado en la fabricación (estados de energía superficiales están relacionados con QDs muy pequeños). El hecho de considerar un único nivel de energía de entre todos los niveles introducidos por los QDs en la banda prohibida de la barrera constituye una simplificación drástica, que implica la omisión de procesos de dinámica de portadores de suma importancia en el funcionamiento de las QDSCs bajo iluminación solar, tal como se verá en la sección 3.7.

- En estos modelos simples se trata a la banda intermedia como un nivel continuo abarcando toda la región de absorción de la celda solar, de manera tal que no se tiene en cuenta la separación espacial entre las capas de QDs. Por consiguiente, el volumen donde se absorben los fotones de baja energía es sobreestimado. En la fabricación de QDSCs, la separación mínima entre capas sucesivas de QDs se determina cuidadosamente a fines de evitar la acumulación de strain a medida que las capas son apiladas. El strain degrada la estructura electrónica del dispositivo y consecuentemente las propiedades de transporte de portadores [141]. Para contrarrestar este efecto no deseado se intercalan capas de compensación de strain entre las capas de QDs [142]. La simulación de una banda intermedia larga e ininterrumpida se podría comparar con la simulación de una serie de capas de QDs apiladas contiguamente a lo largo de toda la región intrínseca de la celda, sin capas separadoras entre ellas, bajo la hipótesis poco realista de que este procedimiento no estaría dañando a la estructura en absoluto.

- Adicionalmente, en el modelo de IB se asume que la transición de electrones desde IB hacia CB es asistida ópticamente, de tal manera que la contribución de la IB a la fotocorriente total del dispositivo se logra a través del mecanismo de absorción de dos fotones descrito al comienzo de la subsección 3.4.1. Se ha demostrado experimentalmente que la fotocorriente de absorción de dos fotones solo es posible a bajas temperaturas en QDs de InAs/GaAs, dado que a temperatura ambiente el proceso dominante es la emisión térmica de electrones desde los estados de los QDs hacia CB [5, 8, 122, 143-145]. Esto se opone a la hipótesis de la teoría de IB que señala que las bandas están desacopladas térmicamente. En nuestro modelo, el proceso que permite a los

3. Resultados

portadores fotogenerados en los QDs alcanzar el bulk para luego ser barridos por el campo eléctrico hacia los contactos de la celda es la emisión térmica. En la adaptación de nuestro modelo al modelo de IB, la cual será desarrollada en la próxima subsección, se conserva este mecanismo de transición sin cambios. Algunos artículos interesantes sobre absorción de dos fotones a bajas temperaturas y/o en diversos materiales se han publicado recientemente, aunque se requiere un mayor esfuerzo y continuar con las investigaciones a fines de poder aplicar las ideas expuestas a QDSCs de InAs/GaAs trabajando a temperatura ambiente [48, 146-149].

- Con respecto a los procesos de fotogeneración promovidos a través de la IB, es común que en los modelos de IBSCs existentes se asuma que los coeficientes de absorción de la emisión de electrones desde VB a IB (α_{IV}) y desde IB a CB (α_{CI}) son constantes en el rango completo de longitudes de onda absorbidas, y en muchos casos independientes de la ocupación de IB. El valor adoptado generalmente para ambas transiciones es de 10^4 cm^{-1} . Aun habiéndose determinado coeficientes de absorción comparables, tanto en forma teórica como experimental, para QDs de InAs en GaAs bajo ciertas condiciones específicas [150-152], y con distribuciones similares a las introducidas en nuestro modelo (ver Figura 3.1.2), el mantener estos valores tan elevados invariables con la longitud de onda produce tasas de fotogeneración excesivamente grandes, que a su vez pueden conducir a valores altos y ficticios de corrientes de cortocircuito y eficiencias. La Figura 3.4.1 muestra una comparación entre las distribuciones de absorción adoptadas en nuestras simulaciones y aquellas usualmente consideradas en modelos IB, para las dos transiciones detalladas arriba. Los valores de α_{IV} y α_{CI} mostrados fueron extraídos de [73]. La longitud de onda de corte de 1117 nm está asociada al gap de energía entre VB e IB, lo que sería ΔE^{GS} en nuestro modelo. El valor equivalente de energía de 1.12 eV fue usado en varios trabajos sobre QDSCs de InAs/GaAs para esta transición [69, 73, 137, 138], valor que cae dentro del rango de gaps ópticos de GS utilizados en las simulaciones practicadas en la sección 3.2 (1.11 eV - 1.17 eV). La distribución de α_{CI} en el gráfico en realidad se extiende hasta 4000 nm, siendo este límite la máxima longitud de onda que en teoría podría inducir la emisión de electrones

3. Resultados

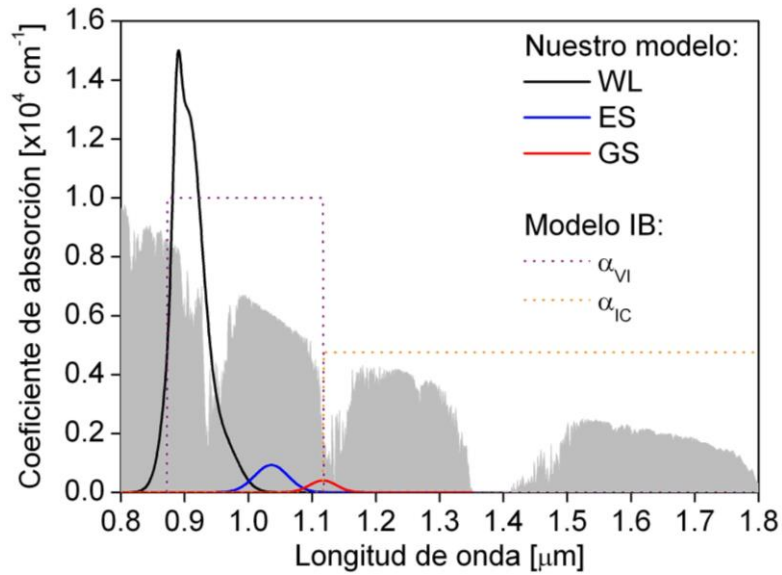


Fig. 3.4.1 Distribuciones de la absorción de los niveles de los QDs utilizadas en nuestro modelo, comparadas con los coeficientes de absorción constantes usados en los modelos IB. En el fondo se muestra el espectro solar AM1.5G, con unidades arbitrarias.

desde IB a CB en sistemas InAs/GaAs, con una separación entre esos niveles de 0.3 eV.

3.4.2 Reformulación del modelo y simulación de IBSCs basadas en QDs

A continuación se presenta una simplificación del modelo exhaustivo desarrollado con el objeto de implementar el modelo IB básico, similar al propuesto en las publicaciones citadas en 3.4.1. Este modelo simplificado se aplica a la simulación de QDSCs de InAs/GaAs con una energía para la IB de 1.11 eV, asociada al estado GS generado por los QDs. Este valor particular se eligió para poder comparar los resultados con aquellos relacionados a la QDSC con confinamiento alto estudiada en la sección 3.2, y también con resultados teóricos calculados a partir de modelos IB publicados en la literatura. En realidad, nuestra formulación considera dos niveles de energía dentro de la banda prohibida, uno para electrones (IB_n) y uno para huecos (IB_p), ocupando estos niveles la extensión completa de la región intrínseca. El estado para los huecos se supone muy próximo en energía a VB, de tal manera que los parámetros físicos que gobiernan la dinámica de portadores en este nivel no afectan significativamente el funcionamiento de la celda. Las separaciones entre

3. Resultados

Tabla 3.4a Parámetros de simulación de la IBSC

Parámetro	Valor
p^+ , p , i , n^+ espesor de las regiones del GaAs [nm]	80, 100, 1050, 300
p^+ , p , i , n^+ densidades de dopado del GaAs [cm^{-3}]	5×10^{18} , 10^{18} , 10^{13} (n^-), 10^{18}
τ_n , τ_p vidas medias SRH del GaAs [s]	10^{-9} , 10^{-9}
$IB_n - IB_p$ [meV] ($= \Delta E^{GS}$ en QDSC)	1110
ΔE^{B-IB_n} , ΔE^{B-IB_p} [meV] ($= \Delta E_n^{B-GS}$, ΔE_p^{B-GS} en QDSC)	317, 35
$\tau_{n_{CAP}}^{IB}$, $\tau_{p_{CAP}}^{IB}$ [ps]	1, 0.3
τ_r^{IB} [ns]	0.08
Densidad de estados efectiva en la IB [cm^{-3}]	6×10^{16}

bandas VB - IB_p e IB_n - CB, denominadas ΔE^{B-IB_n} y ΔE^{B-IB_p} , son 35 y 317 meV, respectivamente, y son idénticas a las separaciones en energía entre los estados GS y la barrera en las simulaciones realizadas con $\Delta E^{GS} = 1110$ meV en la sección 3.2. El coeficiente de absorción adoptado para la fotogeneración en los estados IB sigue la distribución de α_{IV} graficada en la Figura 3.4.1. El proceso de fotogeneración desde IB_n a CB, equivalente a la transición fotoinducida de electrones desde IB a CB en el modelo IB, no se incluye en este abordaje, y el único mecanismo de intercambio de portadores entre estos niveles (y también entre IB_p y VB) es térmico. Aunque la implementación de este simple modelo IB apunta a demostrar la capacidad de nuestro modelo detallado de emular dicho enfoque, esta simplificación se puede incluso interpretar como una versión más realista de los modelos existentes de IBSCs de cualquier naturaleza (no solo basadas en QDs), en el sentido que se incluyen procesos como la recombinación no radiativa y el escape térmico. Las ecuaciones de tasas para IB_n e IB_p tienen la misma forma que las expresiones (2.5) y (2.6), respectivamente. La Tabla 3.4a resume los principales parámetros de la IBSC simulada con nuestro modelo reformulado. El valor de los tiempos de captura desde la barrera hacia IB ($\tau_{n_{CAP}}^{IB}$, $\tau_{p_{CAP}}^{IB}$) y del tiempo de recombinación (τ_r^{IB}) son aquellos de WL usados en las simulaciones anteriores. Los tiempos de escape ($\tau_{n_{ESC}}^{IB}$, $\tau_{p_{ESC}}^{IB}$) se calculan usando expresiones similares a (2.10).

3. Resultados

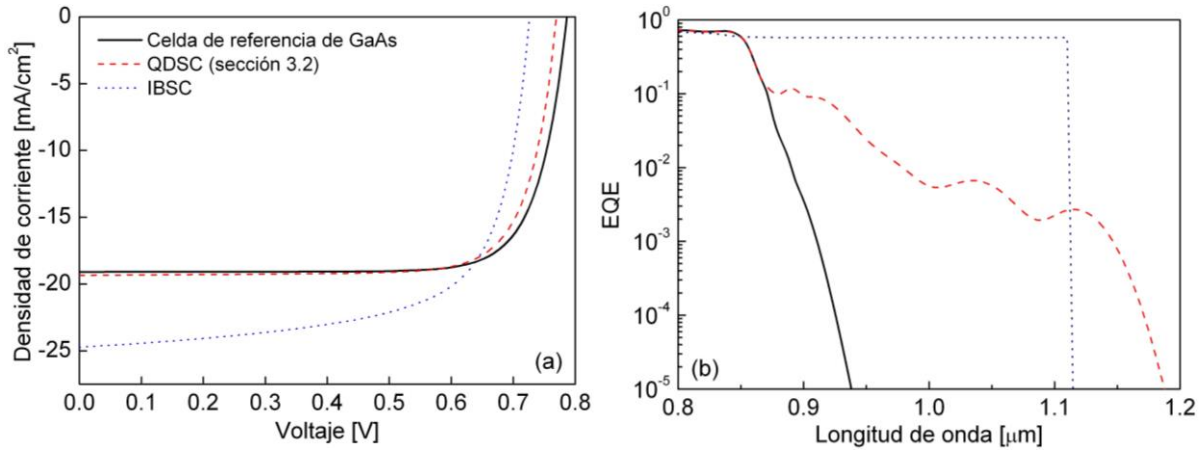


Fig. 3.4.2 Curvas corriente-voltaje (a) y eficiencia cuántica externa en el rango de longitudes de onda largas (b) de la IBSC simulada (línea punteada azul), la QDSC con $\Delta E^{GS} = 1110$ meV modelizada en la sección 3.2 (línea de trazos roja), y la celda de GaAs de referencia (línea sólida negra).

3.4.2.1 Característica corriente-voltaje

La Figura 3.4.2a muestra las curvas J - V de la IBSC y de la celda de referencia. También incluye la característica de la QDSC de mayor confinamiento extraída de la Figura 3.2.1, que tiene idéntico gap óptico que la IBSC bajo estudio. Una conclusión importante para señalar es que los resultados mostrados en la figura corresponden a la simulación de la misma celda solar aplicando dos modelos diferentes. En otras palabras, la simulación de una celda solar de GaAs con 20 capas de QDs de InAs, con una densidad superficial de QDs de 1.2×10^{10} cm⁻², $\Delta E^{GS} = 1110$ meV y la configuración de energía detallada en la Tabla 3.2a (primera fila), la geometría, las densidades de dopado y los parámetros de los semiconductores indicados en la Tabla 3.1b, operando bajo iluminación solar AM1.5G, utilizando el modelo IB, da como resultado la característica J - V (curva punteada azul) mostrada en la Figura 3.4.2a. Como se puede ver esta curva difiere substancialmente de la obtenida aplicando nuestro modelo completo de QDSCs (curva de trazos roja). J_{SC} es mucho mayor mientras que V_{OC} y el factor de llenado están visiblemente deteriorados. A pesar de ello, la IBSC tiene una eficiencia de conversión de 12.1%, levemente más grande que las eficiencias de la celda de control y de la QDSC, iguales a 11.83% y 11.58%, respectivamente. Esto significa que los dos modelos aplicados a la simulación de

3. Resultados

la misma celda solar dan como resultado eficiencias por encima y por debajo del valor obtenido para el dispositivo de referencia. Recordando los resultados experimentales recopilados en la Figura 3.3.5, no existen reportes de IBSCs de GaAs implementadas con 20 capas de QDs de InAs, con características similares a las fijadas en este estudio, con eficiencias superiores a sus correspondientes celdas de referencia. Evidentemente nuestro modelo completo de QDSCs ofrece un resultado más realista. La mejor performance de la IBSC surge a partir de la mayor fotocorriente contribuida por la IB, que en cortocircuito alcanza los 5.64 mA/cm², un valor 22.5 veces superior a la contribución de los QDs en la QDSC (0.25 mA/cm²). La mayor recolección de fotones sub-bandgap en la IBSC, que es lo que da lugar a una fotocorriente más grande, se puede observar en la Figura 3.4.2b, donde se muestra la eficiencia cuántica externa de la IBSC, de la QDSC y de la celda de referencia para longitudes de onda por arriba de los 800 nm. Corrientes de 6.9 mA/cm² y 6 mA/cm² aportadas por la IB en condición de cortocircuito fueron reportadas en [73] y [137], respectivamente, calculadas aplicando el modelo IB a IBSCs, con la banda intermedia posicionada a 1.12 eV por encima de VB. V_{OC} y el factor de llenado decrecen debido al aumento de la recombinación a través de los niveles IB.

3.4.2.2 Recombinación

Para comprobar la influencia de la recombinación es interesante analizar el funcionamiento de la IBSC en cortocircuito y en circuito abierto. La Figura 3.4.3 muestra los diagramas de bandas de energía, el balance entre los diferentes procesos de portadores que tienen lugar en las bandas y el factor de ocupación de la IB, bajo estas condiciones. Las curvas sólidas en los diagramas de bandas indican los bordes de las bandas mientras que las curvas de trazos y círculos representan los pseudoniveles de Fermi. Como se puede corroborar la IB de los huecos está casi fusionada con VB. El potencial químico para los electrones en IB cruza el nivel de la IB cerca de la juntura $i-n^+$, indicando que en esta región la IB está completamente poblada de electrones. Esta situación se observa para cortocircuito (Figura 3.4.3a) y circuito abierto (Figura 3.4.3b). Tal como era de

3. Resultados

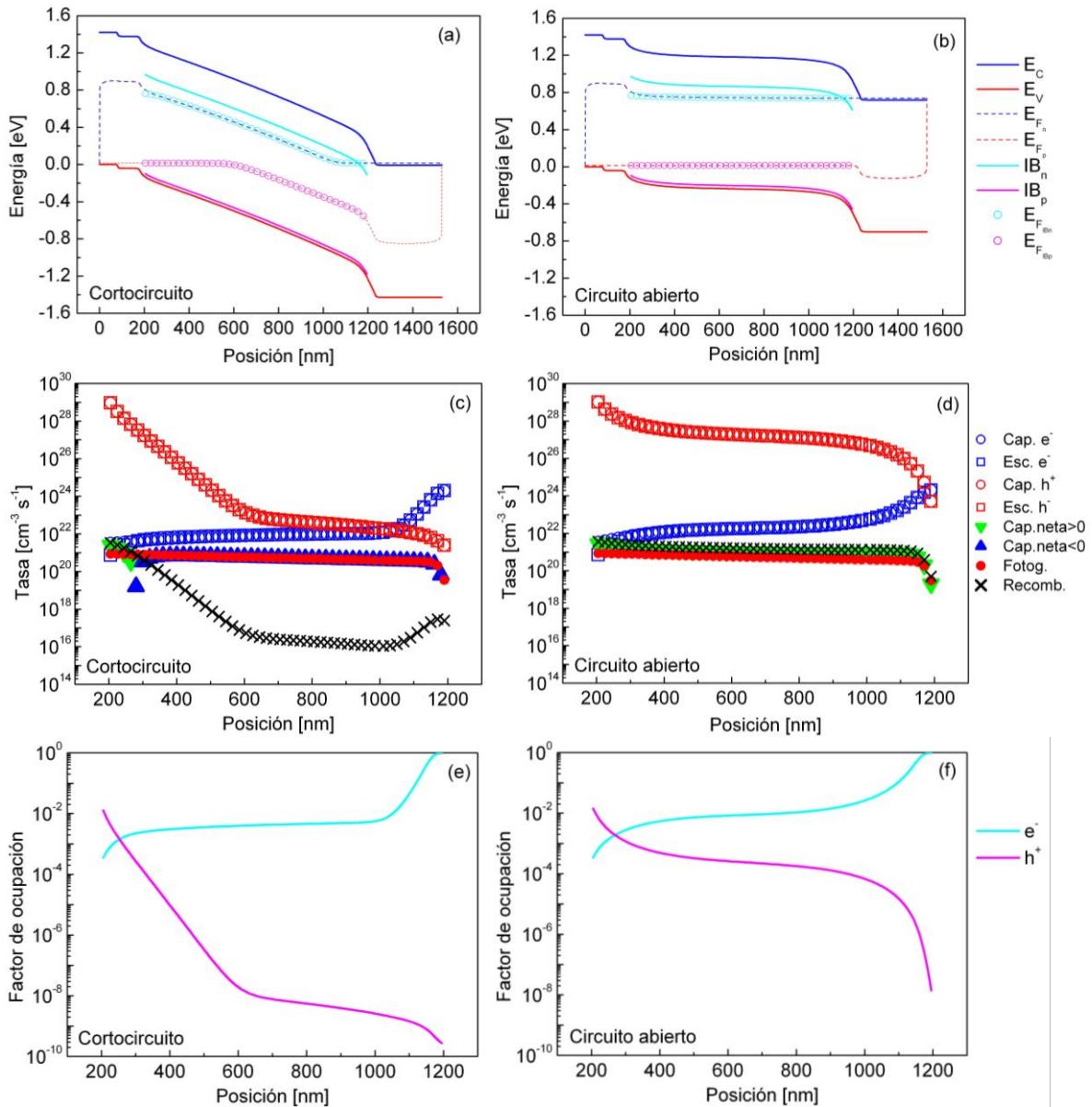


Fig. 3.4.3 Resultados de simulaciones de la IBSC en cortocircuito (a), (c), (e) y circuito abierto (b), (d), (f). Las líneas sólidas en los perfiles de bandas (a) y (b) son los niveles de energía de la barrera (E_C , E_V) y las IBs (IB_n , IB_p). Las líneas de trazos son los pseudoniveles de Fermi para electrones (E_{F_n} , azul) y huecos (E_{F_p} , rojo) en la barrera, y los círculos representan los pseudoniveles de Fermi para electrones ($E_{F_{IB_n}}$, cyan) y huecos ($E_{F_{IB_p}}$, magenta) en las IBs. En (c) y (d) las tasas de captura y escape de portadores hacia y desde los niveles IB están indicados por círculos y cuadrados sin rellenar, respectivamente. Los triángulos sólidos son las tasas de captura neta. Las tasas de fotogeneración y recombinación en IB están representadas por círculos rojos y cruces, respectivamente. Los factores de ocupación de electrones (cyan) y huecos (magenta) se dibujan en (e) y (f).

esperar, en circuito abierto los pseudoniveles de Fermi son planos. Las Figuras 3.4.3c y 3.4.3d muestran el balance entre los diferentes procesos que ocurren en la región de la IB. Los triángulos representan la tasa de captura neta, es decir captura menos escape. Los triángulos verdes apuntando hacia abajo indican la

3. Resultados

sección de la IB donde los portadores están siendo capturados desde la barrera hacia la IB (captura > escape). Por su parte los triángulos azules apuntando hacia arriba indican un escape neto de portadores hacia la barrera (escape > captura). Como se puede ver la tasa de fotogeneración decrece con las poblaciones de IB, las cuales se grafican en las Figuras 3.4.3e y 3.4.3f. En cortocircuito casi toda la IB contribuye con portadores a la barrera, excepto en un pequeño volumen cerca de la región p^+ . La tasa neta de escape coincide con la tasa de fotogeneración, lo que significa que todos los portadores fotogenerados en la IB son capaces de alcanzar la barrera, incrementando de este modo la fotocorriente de la celda. La recombinación solo es relevante en el lado izquierdo de la IB, donde la captura supera el escape para establecer el balance. En circuito abierto el escape se anula completamente. Todos los portadores capturados desde la barrera y aquellos fotogenerados en la IB se pierden por recombinación. Las curvas que representan los factores de ocupación están alineadas con los resultados mostrados en los perfiles de las bandas. La ocupación de electrones es casi uno en el extremo donde la IB cae por debajo del pseudonivel de Fermi. La ocupación de huecos aumenta hacia la región p^+ , aunque se mantiene en un valor muy bajo debido a la escasa profundidad del estado de energía.

La alta tasa de recombinación cerca de la región p^+ impide que la corriente de escape sea la máxima posible, es decir, que sea igual a la corriente total de fotogeneración en la IB. En cortocircuito, la corriente de fotogeneración equivalente es de 8.58 mA/cm^2 , mientras que la corriente de recombinación es de 2.94 mA/cm^2 . En la siguiente simulación se mejora la performance de la IBSC incrementando el tiempo de recombinación τ_r^{IB} desde 80 ps a 1 ns, reduciéndose de esta manera la magnitud de la recombinación en toda la IB. Este es un valor típico que también fue aplicado en los experimentos detallados en la sección 3.2. La Figura 3.4.4 muestra la curva $J-V$ de la IBSC con baja recombinación, junto con la característica de las celdas vistas previamente. En este caso J_{SC} es 27.07 mA/cm^2 y la contribución de la IB sube a 7.98 mA/cm^2 , muy cerca de la corriente equivalente total producida por los fotones de baja energía en la IB. La corriente de recombinación es ahora 5 veces más chica respecto a la IBSC con $\tau_r^{IB} = 80 \text{ ps}$.

3. Resultados

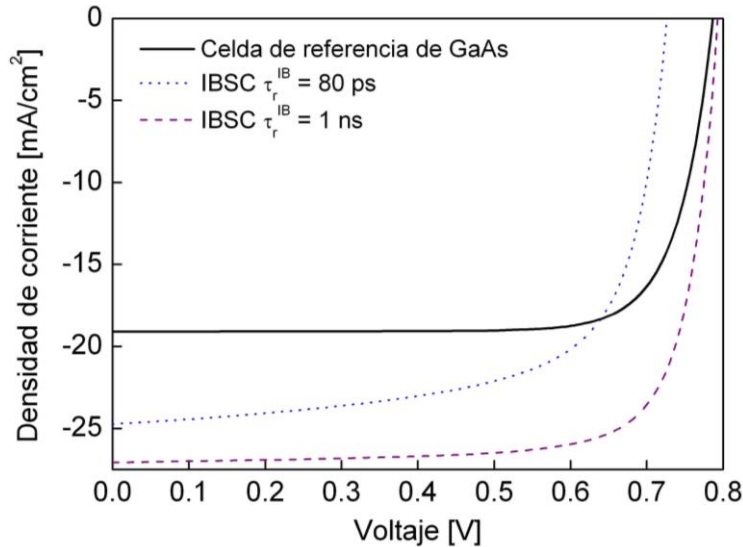


Fig. 3.4.4 Característica corriente-voltaje de la IBSC con tasa de recombinación reducida en IB ($\tau_r^{IB} = 1$ ns), comparada con la celda de referencia y la IBSC simulada previamente ($\tau_r^{IB} = 80$ ps).

Como se puede ver V_{OC} de la IBSC también aumenta, superando incluso el valor de la celda de referencia. Este mismo comportamiento se ha reportado teóricamente en la literatura, aplicando el modelo IB convencional, sin tener en cuenta la recombinación no radiativa [71, 132, 134]. La forma de obtener valores de V_{OC} superiores a la celda de control es iluminando la IBSC con luz solar concentrada [109, 153, 154]. Esto se ha verificado experimentalmente, y será corroborado al final de esta sección a través de simulaciones.

3.4.2.3 Dopado

Es bien sabido que llenar con electrones una fracción de los estados de la IB mejora la performance de las IBSCs [110]. De acuerdo a la teoría IB, este llenado parcial es necesario a fines de poder contar con estados vacíos que puedan ser ocupados por electrones emitidos ópticamente desde la VB, después de la absorción del primer fotón sub-bandgap, y también con estados llenos que provean electrones para ser promovidos ópticamente hacia la CB por el segundo fotón. En las QDSCs usualmente el llenado parcial se realiza dopando uniformemente con donores la región de los QDs [118], insertando capas de dopado tipo delta en las capas separadoras [7, 64, 155], o por dopado directo de los QDs [48, 65, 140]. Se ha demostrado que el llenado de la IB al 50% provee el

3. Resultados

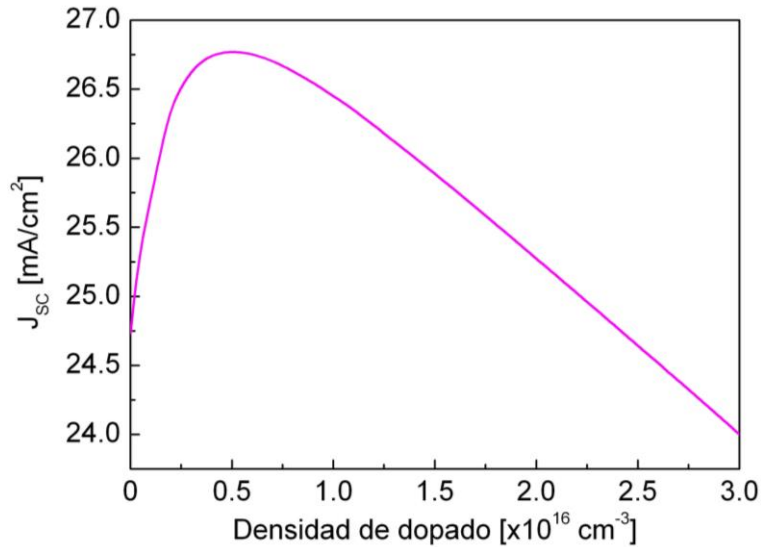


Fig. 3.4.5 Variación de la corriente de cortocircuito con el dopado de fondo, para la IBSC simulada.

escenario más favorable para el proceso de absorción de dos fotones en IBSCs ideales, siempre y cuando no exista acoplamiento térmico entre la IB y la barrera [139]. Este factor de ocupación es el que generalmente se adopta como óptimo en los estudios teóricos sobre IBSCs basados en el modelo IB. Sin embargo, cuando los pseudoniveles de Fermi y las tasas de fotogeneración varían con la posición, cuando existe intercambio térmico de portadores entre IB y barrera, y ante otras condiciones no ideales, el requerimiento del llenado al 50% deja de tener validez. El llenado óptimo de IB en realidad depende de múltiples factores, como por ejemplo los coeficientes de absorción para los fotones de baja energía, la energía de IB y la distancia desde la cara iluminada de la celda, entre otros [72, 138, 156]. En bandas acopladas térmicamente, como en nuestro caso, es posible demostrar que un factor de llenado bajo de IB puede mejorar considerablemente la performance de la celda. En las siguientes simulaciones se determina la densidad de dopado tipo n óptima de la región IB de la celda bajo estudio, entendiéndose por óptima la densidad de donores que permite alcanzar las máximas J_{sc} y eficiencia posibles. La IBSC con $\tau_r^{IB} = 80$ ps se simula para un rango de densidades de dopado de fondo que va de 10^{13} cm^{-3} to $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Esta última densidad es la que conduce a una condición de llenado del 50%, dado que la densidad efectiva de estados de IB es dos veces este valor. La Figura 3.4.5 muestra la evolución de la corriente de cortocircuito de la IBSC con el dopado. El pico se produce a una densidad de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Para este valor el ratio entre la

3. Resultados

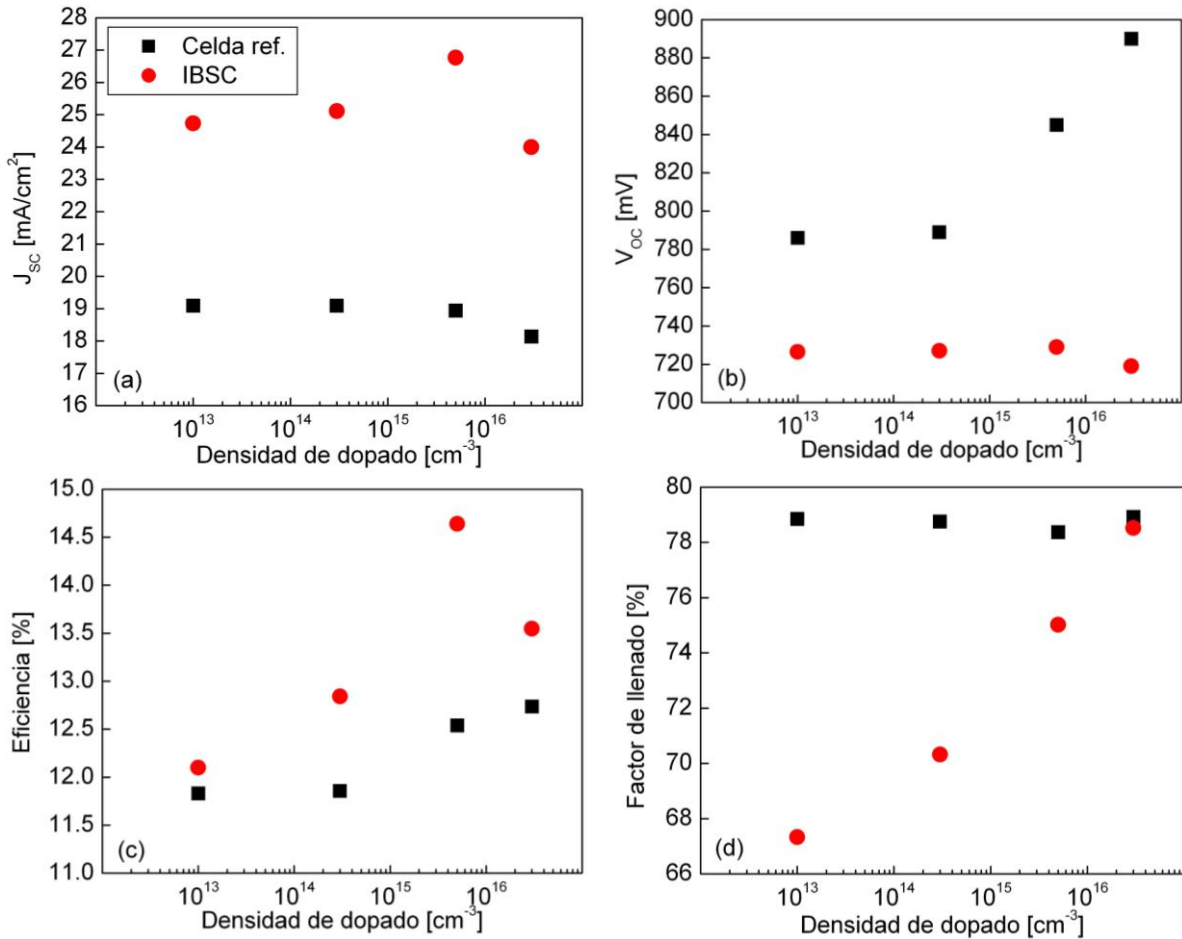


Fig. 3.4.6 Dependencia de (a) corriente de cortocircuito, (b) tensión de circuito abierto, (c) eficiencia de conversión de potencia y (d) factor de llenado, con el dopado donador de fondo, para la IBSC (círculos rojos) y la celda de referencia (cuadrados negros).

densidad de dopado y la densidad de estados de IB, que regula el llenado de dicha banda, es 0.083. En la literatura se han calculado y reportado ratios óptimos por debajo de 0.2 para IBSCs de InAs/GaAs [138]. No solo J_{sc} se hace máxima a esta concentración de dopantes, sino también la eficiencia de la IBSC. Es más, después de simular la variación con el dopado de la corriente de cortocircuito y la eficiencia de la celda de GaAs de referencia, se puede afirmar que la mejor densidad de dopado produce también la IBSC con la mayor mejora en la eficiencia con respecto al correspondiente dispositivo de referencia. La Figura 3.4.6 muestra el cambio con el dopado de la corriente de cortocircuito (a), la tensión de circuito abierto (b), la eficiencia (c) y el factor de llenado (d), tanto para la IBSC como para la celda de referencia, graficadas con círculos rojos y cuadrados negros, respectivamente. Se usaron cuatro valores particulares de

3. Resultados

dopado: 10^{13} , 3×10^{14} , 5×10^{15} y 3×10^{16} cm^{-3} . La eficiencia máxima y la corriente de cortocircuito máxima ocurren al mismo valor de densidad de dopado debido a que la tensión de circuito abierto de la IBSC no cambia significativamente con el dopado de fondo y el factor de llenado crece fuertemente con él, desde 67.3% hasta 78.5%, como puede verse en las figuras (b) y (d). Se ha encontrado que la característica J - V de la IBSC adquiere una forma más cuadrada (tipo caja) a medida que se aumenta el dopado. La eficiencia de la celda de referencia aumenta 0.91% para dopados desde 10^{13} cm^{-3} hasta 3×10^{16} cm^{-3} (un aumento relativo del 7.7%), debido al marcado incremento de V_{OC} , por encima de los 100 mV. Para un dopado de 5×10^{15} cm^{-3} la corriente de cortocircuito y la eficiencia de la IBSC son 26.76 mA/cm^2 y 14.64%, lo que representa aumentos absolutos de 7.83 mA/cm^2 y 2.1% sobre los valores de la celda de control, respectivamente, tal como se muestra en las figuras (a) y (c). En relación con la IBSC original dopada con una densidad de 10^{13} cm^{-3} , la mejora en la corriente de cortocircuito y en la eficiencia es de 2 mA/cm^2 y 2.54%, respectivamente. La celda con mayor dopado muestra la J_{SC} más baja (24 mA/cm^2) pero no así la peor eficiencia (13.55%), dado que su factor de llenado es alto y muy cercano al de la celda de referencia (78.5%). En la literatura se han publicado eficiencias óptimas de QDSCs de InAs/GaAs, calculadas aplicando el modelo IB sobre estructuras similares a la IBSC considerada en esta sección, con valores totalmente improbables del orden de 23% [73, 134] y 40% [138].

Como consecuencia del alto factor de ocupación de electrones de la IB, en la celda con mayor dopado la corriente equivalente de fotogeneración cae a 6.2 mA/cm^2 , más de 2 mA/cm^2 por debajo del valor calculado para los dispositivos con menores concentraciones de impurezas. La variación de las corrientes de fotogeneración, escape neto y recombinación con el dopado se pueden observar en la Figura 3.4.7, todas ellas calculadas en condición de cortocircuito. La dependencia de la tasa de fotogeneración con la ocupación de IB, y por ende con la posición, es una característica importante del modelo que no está presente en muchas otras implementaciones, tal como se discutió en la subsección 3.4.1. La recombinación en IB, que es proporcional al producto entre las densidades de electrones y huecos, decrece con el dopado ya que la ocupación de huecos de IB se

3. Resultados

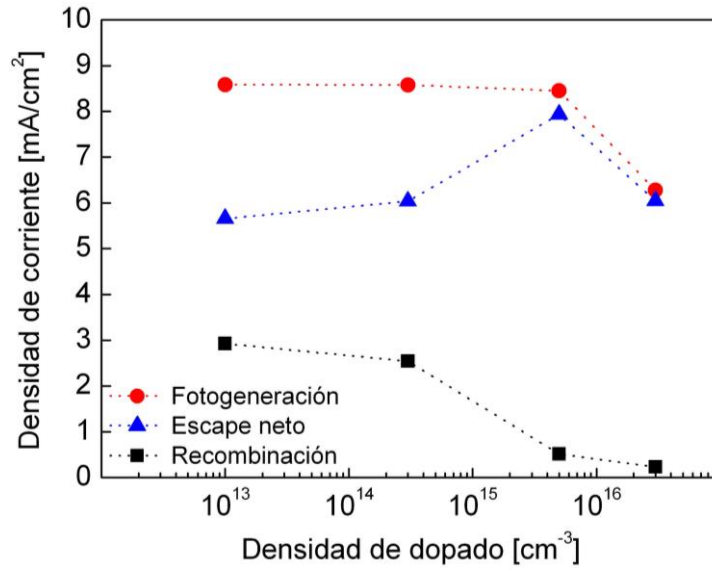


Fig. 3.4.7 Densidades de corriente equivalentes en la IBSC simulada en función de la densidad de dopado donador de fondo, en cortocircuito.

reduce fuertemente cuando se incrementa la densidad de donores en la región de la IB.

3.4.2.4 Concentración de la iluminación

La eficiencia de una IBSC ideal bajo máxima concentración de luz solar alcanza el 63% según la teoría del balance detallado [3]. Hasta el momento ha sido tecnológicamente imposible implementar un dispositivo con tales características físicas. Sin embargo, para una IBSC con una configuración de bandas de energía similar al bien conocido sistema InAs/GaAs, los cálculos basados en el balance detallado bajo una concentración viable de 1000 soles predicen una eficiencia de 51.6%, sumamente alta comparada con la eficiencia de 36.7% obtenida para una celda de gap simple con la misma banda prohibida [153]. La luz concentrada es capaz de contrarrestar el efecto perjudicial de la recombinación sobre la tensión de circuito abierto en las IBSCs [157]. De acuerdo a [4], la iluminación con luz concentrada es beneficiosa ya que el flujo de fotones que ingresa a la celda solar es multiplicado por un factor de concentración X , mientras que la recombinación a través de IB aumenta pero a una velocidad menor que la recombinación en el bulk. Existen evidencias experimentales sobre

3. Resultados

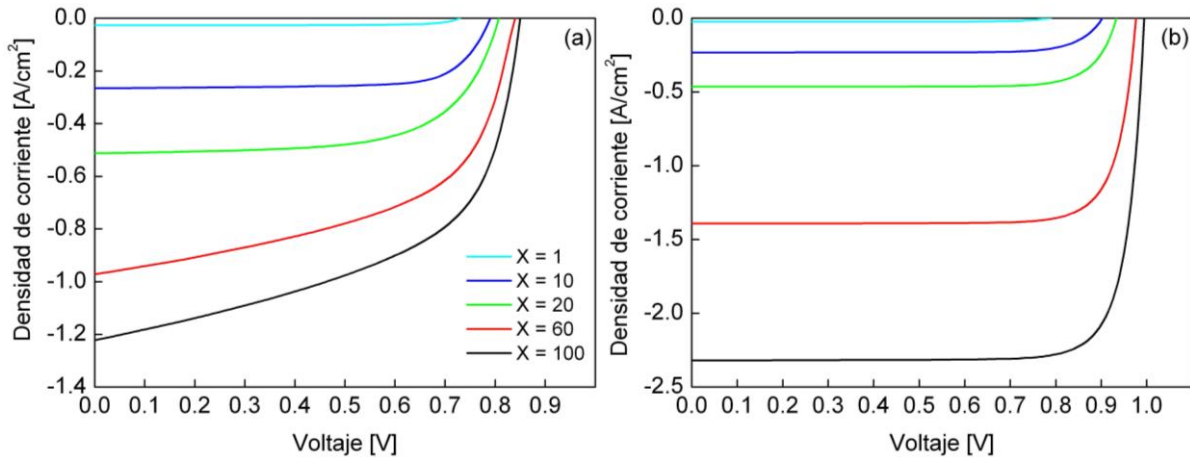


Fig. 3.4.8 Características corriente-voltaje bajo iluminación concentrada de la IBSC (a) con densidad de dopado de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y (b) con menor confinamiento de energía y menor dopado donador.

una QDSC trabajando bajo luz concentrada, con una eficiencia de conversión de potencia más elevada respecto a su celda de referencia [109]. Bajo 400 soles, la medición de la QDSC de InAs/GaAs arrojó una eficiencia de 18%, 1% arriba (absoluto) del dispositivo de GaAs de juntura simple. En las siguientes simulaciones se iluminan dos IBSCs con luz solar moderadamente concentrada, hasta un valor máximo de 100 soles. La Figura 3.4.8a muestra las curvas J - V de la IBSC dopada con densidad de donores de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ analizada más arriba, para varios valores de X . La Figura 3.4.8b, por su parte, grafica las características J - V de una IBSC modificada, con menor confinamiento de energía y densidad de donores de 10^{13} cm^{-3} , bajo idénticas condiciones de luz. Las separaciones entre niveles de energía en este caso son $\Delta E^{B-IBn} = 165 \text{ meV}$ y $\Delta E^{B-IBp} = 23 \text{ meV}$, que corresponden a la profundidad de los estados WL en la QDSC con $\Delta E^{GS} = 1110 \text{ meV}$ simulada en la sección 3.2. La energía de la IB sube aproximadamente hasta 1274 meV por encima de la VB, lo que significa que la longitud de onda de corte del coeficiente de absorción α_{IV} ahora desciende a 973 nm. Aunque la fotogeneración en esta celda se achica casi a la mitad que en el dispositivo dopado, el menor confinamiento conduce a un mejor funcionamiento. La respuesta de esta celda a la luz solar concentrada está alineada con la teoría expuesta en [4]. Sin embargo, el pronunciado aumento de la recombinación con X en la IBSC con dopado óptimo hace que este dispositivo muestre un comportamiento muy pobre bajo concentración, que puede compararse con la

3. Resultados

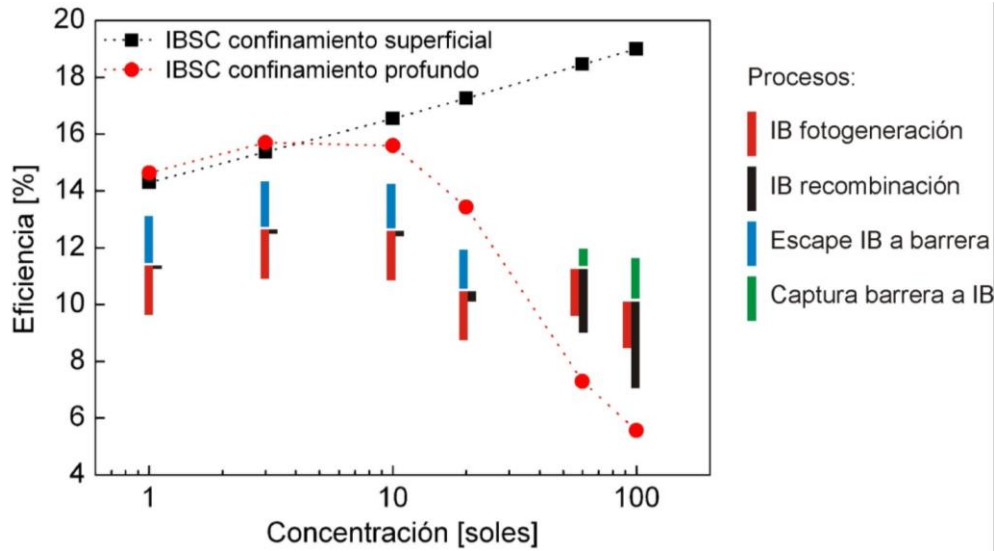


Fig. 3.4.9 Eficiencia versus factor de concentración para las dos IBSCs simuladas, una con $\Delta E^{B-IB_n} = 317$ meV, $\Delta E^{B-IB_p} = 35$ meV y densidad de dopado donador de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (círculos rojos) y la otra con $\Delta E^{B-IB_n} = 165$ meV, $\Delta E^{B-IB_p} = 23$ meV y dopado de 10^{13} cm^{-3} (cuadrados negros).

Las pequeñas barras de colores próximas a los círculos rojos indican la relación entre los procesos dinámicos de los portadores en la IBSC con confinamiento profundo para cada X , en cortocircuito: fotogeneración (rojo), recombinación (negro), escape desde IB hacia la barrera (azul), captura desde la barrera hacia IB (verde).

mala performance de la QDSC con $\Delta E^{GS} = 1110$ meV estudiada en la sección 3.3. El confinamiento profundo de IB limita el escape de electrones hacia CB. El tiempo de escape de los electrones es de 28.6 ns, mientras que el tiempo de recombinación está fijado en 80 ps ($\tau_{n_{ESC}}^{IB} / \tau_r^{IB} \gg 1$). Estos parámetros son constantes y no cambian con X , pero a medida que el flujo de fotones se incrementa la recombinación en IB crece más rápido que el escape hacia la barrera, como se puede deducir de la Figura 3.4.8a. Esto se puede comprender mejor observando la Figura 3.4.9, donde se muestra la evolución de la eficiencia de ambas celdas solares con X , junto con una representación gráfica de la relación entre las corrientes de fotogeneración (barras rojas), escape neto (azul = escape, verde = captura) y recombinación (barras negras) en el dispositivo con confinamiento profundo, en condición de cortocircuito. Estas pequeñas barras no sirven para dilucidar puntualmente la reducción del factor de llenado con X , pero sí dan una indicación de un comportamiento no apropiado de la celda ya a $V = 0$. Se puede apreciar que la corriente de escape neto se vuelve negativa para $X > 20$, siendo la creciente corriente de recombinación igual a la suma de las componentes de fotogeneración y captura. En general la variación de la eficiencia de cualquier tipo de celda solar con el factor de concentración es no monotónica.

3. Resultados

Para altas concentraciones de luz la eficiencia disminuye debido a la caída óhmica en la resistencia serie de la celda a corrientes grandes, lo que causa que el factor de llenado decaiga drásticamente [158]. En el caso del dispositivo con confinamiento profundo el pico se encuentra a una inyección muy baja ($X = 3$), mientras que la celda con IB más superficial no alcanza su eficiencia máxima para valores de X dentro del rango considerado. Las eficiencias del orden de 14% a 19% calculadas para este dispositivo son comparables con los valores publicados en [109] para QDSCs con 5, 10 y 20 capas de QDs de InAs y en [154] para celdas de InAs/GaAs con 20 capas, medidas bajo concentraciones de hasta 100 soles. Es importante destacar la capacidad de nuestro modelo de reproducir la evolución no monotónica de la eficiencia versus X , la cual no ha sido observada en simulaciones realizadas aplicando modelos IB simples, incluso para elevadas concentraciones de iluminación [133]. En [73], para una IBSC con acoplamiento térmico entre IB y barrera, se determinó una eficiencia más baja con una concentración de 1000 soles que bajo 1 sol, aunque no se especificó la variación de la eficiencia en el rango $1 < X < 1000$. En dicho trabajo, para la IBSC ideal de InAs/GaAs con IB pre-llenada al 50%, la eficiencia calculada bajo 1000 soles fue de 34%.

Si bien insistimos en cuanto a lo no adecuado del modelo IB para la simulación de QDSCs, vale también decir que nuestra implementación del modelo IB brinda resultados que no se apartan significativamente de los datos experimentales disponibles, como sí ocurre con otros modelos. Las cuatro hipótesis enunciadas en la subsección 3.4.1, que constituyen el núcleo de la teoría IB, no son apropiadas para el estudio aceptable de las QDSCs, y la mera comparación entre mediciones experimentales y los resultados obtenidos con esta teoría y con el modelo completo propuesto en esta tesis da soporte a esta afirmación. Cuando el modelo IB se aplica a la simulación de QDSCs, un parámetro constructivo tan importante como lo es la cantidad de capas de QDs no es tenido en consideración. Como se vió en la sección 3.3, el número de capas juega un rol destacado en el diseño de QDSCs, ya que la eficiencia crece linealmente con este número siempre que el strain acumulado sea despreciable. En conclusión, nuestra formulación física es capaz de ofrecer resultados más

3. Resultados

confiables y de reproducir muy bien mediciones experimentales, desde el punto de vista cualitativo.

3.5 Rol de la recombinación en la degradación de V_{OC}

En esta sección se presentan una serie de simulaciones destinadas a investigar la influencia del bandgap efectivo de los QDs y de la recombinación de los portadores sobre la magnitud de la degradación de V_{OC} . Con este fin, se analizan dos celdas solares con idéntica estructura y 10 capas de QDs de diferente tamaño, y por lo tanto diferente confinamiento de energía. Ambas celdas se pueden considerar como representativas de QDSCs típicas de InAs/GaAs reportadas en la literatura. La celda con menor confinamiento (tamaño más pequeño de QDs) presenta capas de QDs de InAs con el pico de la distribución del coeficiente de absorción de GS centrado en $\Delta E^{GS} = 1130$ meV [7, 61], mientras que la celda con mayor confinamiento (QDs más grandes) tiene una distribución de absorción de GS con pico en $\Delta E^{GS} = 970$ meV [5]. Estos últimos son crecidos apropiadamente para extender el rango de absorción de infrarrojos (IR) hasta 1300 nm. Las estructuras $p-i-n$ simuladas cuentan con capas n^+ y p^+ altamente dopadas y una capa buffer p^- que separa la capa p^+ de la región intrínseca. Los principales parámetros de simulación se resumen en la Tabla 3.5a. A menos que se indique otro valor, los cálculos se realizan siempre considerando temperatura ambiente. Las 10 capas de QDs embebidas dentro de la región intrínseca de las celdas están separadas unas de otras por capas separadoras de 54 nm. La densidad superficial de QDs es 6×10^{10} cm⁻². La distribución de los coeficientes de absorción de los QDs con menor confinamiento es similar a la reportada en la Figura 3.1.2. Para los QDs de mayor tamaño los espectros de absorción de GS y ES están desplazados hacia el rojo, mientras que la distribución de WL se ensancha a fines de adaptarse a la configuración de niveles de energía adoptada. Los picos de los coeficientes de absorción de ES y GS se derivaron a partir de mediciones realizadas sobre estructuras similares explotadas en lasers [159], con un ensanchamiento no homogéneo de la línea de absorción de 38 meV FWHM (full width half maximum) tanto para GS como para

3. Resultados

Tabla 3.5a Parámetros de simulación de las QDSCs

Parámetro	Valor
p^+, p, i, n^+ espesor de las regiones del GaAs [nm]	80, 70, 600, 300
p^+, p, i, n^+ densidades de dopado del GaAs [cm^{-3}]	10^{18} , 3×10^{17} , 10^{13} , 10^{18}
τ_n, τ_p vidas medias SRH del GaAs [s]	10^{-9} , 10^{-9}
μ_n, μ_p movilidades en el GaAs [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]	8500, 400
Celda con confinamiento bajo: $\Delta E^{GS} = 1130 \text{ meV}$	
$\Delta E_e^{B-WL}, \Delta E_e^{WL-ES}, \Delta E_e^{ES-GS}$ [meV]	140, 62, 70
$\Delta E_h^{B-WL}, \Delta E_h^{WL-ES}, \Delta E_h^{ES-GS}$ [meV]	28, 16, 16
Celda con confinamiento profundo: $\Delta E^{GS} = 970 \text{ meV}$	
$\Delta E_e^{B-WL}, \Delta E_e^{WL-ES}, \Delta E_e^{ES-GS}$ [meV]	220, 40, 30
$\Delta E_h^{B-WL}, \Delta E_h^{WL-ES}, \Delta E_h^{ES-GS}$ [meV]	140, 15, 15
$\tau_{nCAP}^{WL}, \tau_{nCAP}^{ES}, \tau_{nCAP}^{GS}$ [ps]	0.33, 1, 1
$\tau_{pCAP}^{WL}, \tau_{pCAP}^{ES}, \tau_{pCAP}^{GS}$ [ps]	0.1, 0.1, 0.1
$\tau_r^{GS}, \tau_r^{ES}, \tau_r^{WL}$ [ns]	1, 1, 1
Densidad de QDs [cm^{-2}]	6×10^{10}
Espesor de las capas de QDs [nm]	5
Número de capas de QDs	10

ES. La absorción del estado de la WL se evaluó en analogía con la absorción de un pozo cuántico equivalente [160]. La Figura 3.5.1a muestra la eficiencia cuántica externa de los dispositivos nanoestructurados simulados, y allí se puede apreciar claramente la diferencia en la absorción de ambos tipos de QDs. Los QDs no afectan la absorción de fotones con energías superiores a la banda prohibida del GaAs, lo que hace que en el rango de longitudes de onda por debajo de 870 nm las QDSCs tengan distribuciones de EQE idénticas a la celda de referencia. La EQE resalta la extensión del espectro de fotones absorbidos por encima de 870 nm producto de la incorporación de los QDs. No obstante ello, la pequeña sección transversal de absorción óptica de los estados 2D y 0D, y la limitada densidad de QDs y cobertura de la región intrínseca, solo dan lugar a

3. Resultados

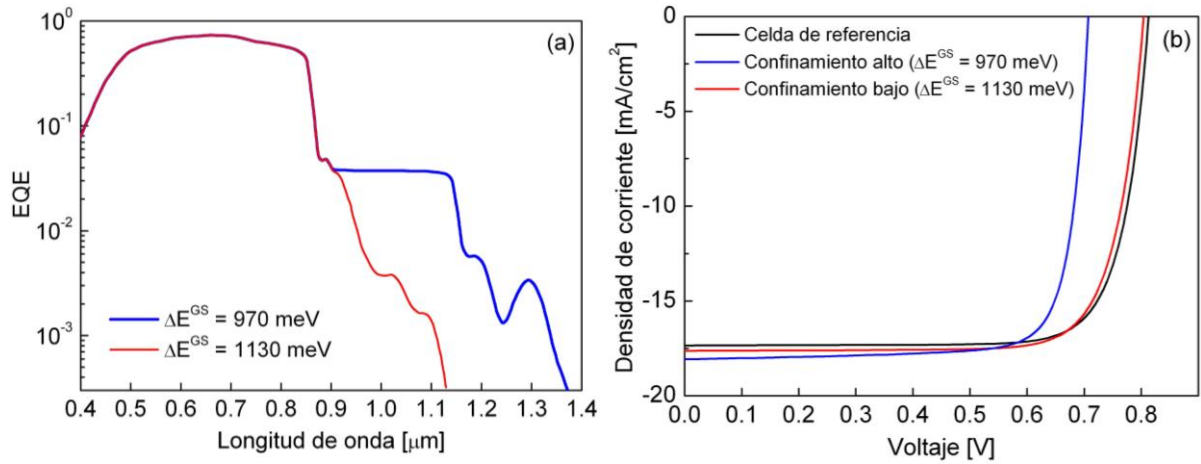


Fig. 3.5.1 Eficiencia cuántica externa de las QDSCs simuladas (a); característica corriente-voltaje de las QDSCs y de la celda de referencia bajo iluminación solar AM1.5G (b).

una ligera mejora de J_{SC} en ambas celdas. Esto se puede observar en la Figura 3.5.1b, donde se grafica la característica J - V de las dos QDSCs y de la celda de referencia. Las QDSCs presentan un leve incremento de J_{SC} y una reducción de V_{OC} con respecto a la celda de control, consistente con datos experimentales publicados en la literatura. En cortocircuito, la contribución de los QDs a la fotocorriente alcanza $280 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $730 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en las celdas con QDs pequeños y grandes, respectivamente. V_{OC} muestra una apreciable reducción en ambos casos, aunque es más significativa en la celda con QDs de mayor tamaño debido a la tasa reducida de escape térmico de los portadores desde los QDs hacia la barrera. V_{OC} decrece 105 mV en este dispositivo y 8 mV en la celda con estados de energía más superficiales. Las eficiencias son de 10.22% y 11.11% , respectivamente, 0.95% y 0.05% menores que la eficiencia de la celda solar de referencia (diferencias absolutas).

En condición de cortocircuito, la corriente total de fotogeneración en los QDs es $288 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la celda con QDs más pequeños y $1.11 \text{ mA}/\text{cm}^2$ para la celda con QDs más grandes. Esto significa que en el primer caso, la eficiencia de recolección de los portadores fotogenerados en las nanoestructuras es casi unitaria. En el segundo caso, por el contrario, existe una competencia entre escape y recombinación que conduce a una pérdida significativa de portadores fotogenerados. Tal como se verá en la sección 3.6, esta pérdida se puede reducir mediante técnicas de dopado. A través de las siguientes simulaciones se logra

3. Resultados

avanzar en la comprensión de los factores que afectan la performance de la celda con confinamiento más profundo, a partir del análisis de la distribución espacial de las tasas de fotogeneración, recombinación y transferencia de carga inter-subbanda en toda la celda. La tasa de escape neto desde WL hacia la barrera es la tasa que cuantifica la efectividad de la extracción de portadores fuera de los QDs. Tanto para electrones como para huecos esta tasa se calcula como la diferencia entre la tasa de escape desde WL hacia la barrera y la tasa de captura desde la barrera hacia la WL. En estado estacionario las tasas de escape neto de ambos portadores son idénticas, aún cuando las dos contribuciones individuales (escape y captura) son diferentes para ambas poblaciones de portadores, tal como se demostró en la sección 3.2 (Figura 3.2.2). En las capas donde la tasa de escape neto es positiva, los portadores fotogenerados escapan de los QDs y contribuyen a la corriente total de la celda. Cuando esta tasa es negativa, las capas de QDs actúan como trampas para los portadores fotogenerados en el bulk de GaAs y reducen la corriente del dispositivo. La Figura 3.5.2a muestra el balance de las tasas en cada capa de QDs para la celda con confinamiento profundo operando en cortocircuito. Los círculos y cruces de color rojo, naranja y violeta representan las tasas de fotogeneración y recombinación de los niveles WL, ES y GS, respectivamente. Como se puede observar, la contribución más significativa de portadores es provista por la WL, cuya tasa de fotogeneración integrada asciende a 1.10 mA/cm^2 , un valor consistente con la mejora reportada en la Figura 3.5.1b. La curva gris sólida indica la tasa de fotogeneración en el bulk. Si bien en algunas capas de QDs la fotogeneración en la WL se ve mayor que en el bulk, hay que tener en cuenta que esto solo ocurre en regiones muy angostas de la estructura del dispositivo. Los triángulos azules orientados hacia arriba y los verdes orientados hacia abajo indican escape desde WL hacia la barrera y captura desde la barrera hacia WL, respectivamente. Excepto para la primera capa de QDs (contando desde la izquierda), el escape térmico neto desde WL hacia la barrera iguala a la tasa de fotogeneración, lo que significa que prácticamente todos los portadores fotogenerados están escapando, al tiempo que las tasas de recombinación en los estados de los QDs se mantienen despreciables. Debido a la cercanía con el lado p de la celda, la población de huecos en los tres

3. Resultados

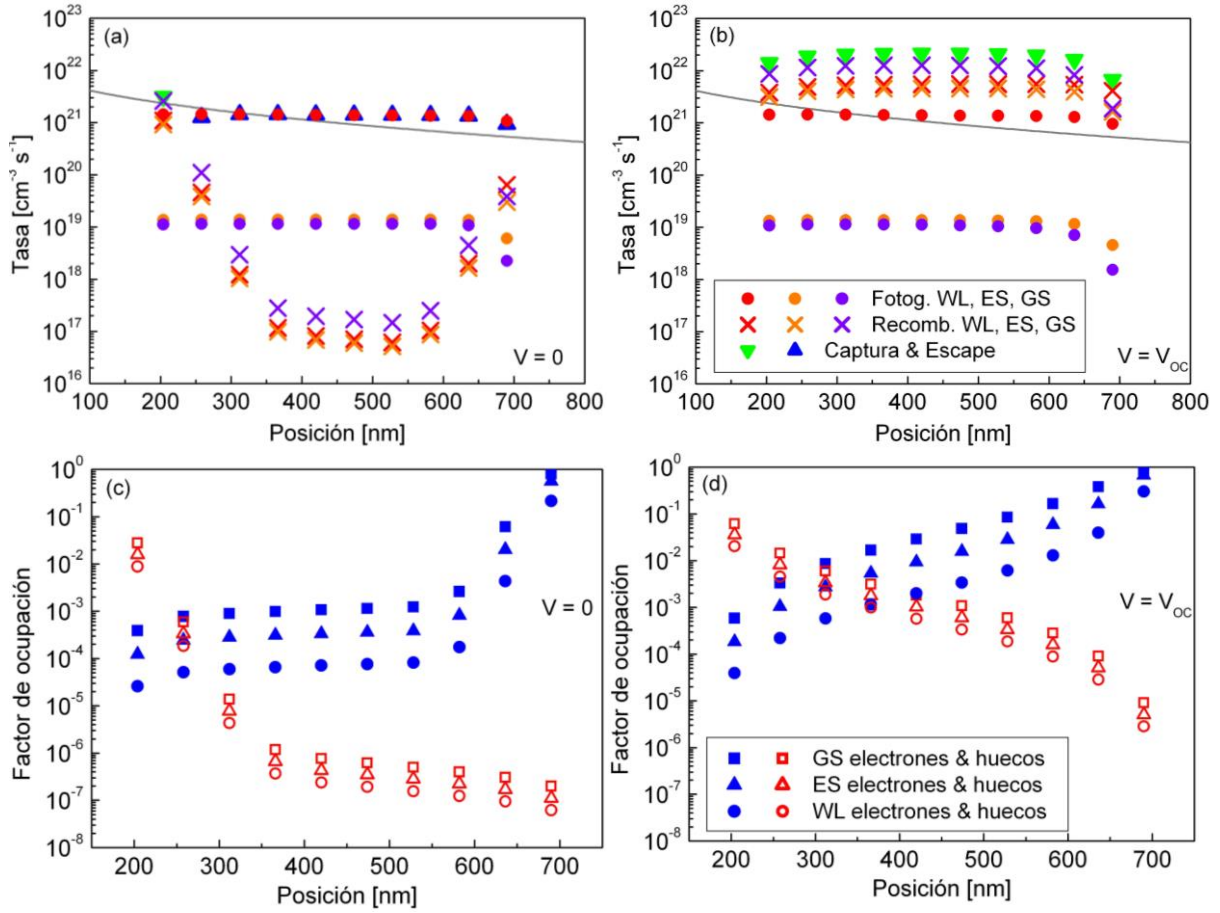


Fig. 3.5.2 Balance de tasas en cada capa de QDs de la celda con confinamiento profundo en cortocircuito (a) y en circuito abierto $V_{oc} = 0.707$ V (b). La línea gris sólida representa la tasa de fotogeneración en el GaAs. Probabilidades de ocupación de electrones y huecos en los estados de los QDs en cortocircuito (c) y circuito abierto (d).

niveles de energía de la primera capa de QDs es relativamente grande, lo que da lugar a tasas de recombinación altas y a que la captura desde la barrera hacia los QDs sea mayor que el escape desde los QDs hacia la barrera. La recombinación más alta se encuentra en GS, que es el estado con mayor ocupación de electrones y huecos de todo el apilamiento de QDs, como puede apreciarse en la Figura 3.5.2c para la condición de cortocircuito. La ocupación de huecos es mucho más baja que la de electrones en la mayoría de las capas de QDs, y esto se debe a que los huecos escapan más rápido. La baja tasa de recombinación se puede justificar de la siguiente manera: una vez que se genera el par electrón-hueco, el hueco escapa más rápido del QD que el electrón, inhibiendo así la recombinación banda a banda. Como consecuencia, para garantizar el balance con la generación, el electrón también escapa. La tasa final de escape, una vez establecido el estado

3. Resultados

estacionario, depende en definitiva de la densidad de huecos en los QDs. De hecho en la primera capa próxima al contacto tipo p, los huecos que son inyectados en los QDs desde la región dopada hacen que la recombinación banda a banda se incremente y exceda el escape térmico. Con este panorama, la desincronización entre la dinámica de los electrones y los huecos producto de la diferente separación de los niveles de energía con respecto a los bordes de las bandas del GaAs, que hace que el tiempo de escape de los huecos sea más pequeño, es una característica clave para reducir la probabilidad de encontrar un par electrón-hueco en los QDs, y a su vez para reducir la tasa de recombinación. Si los huecos tuvieran los mismos niveles de energía que los electrones, y por lo tanto la misma dinámica, la eficiencia de recolección de los portadores fotogenerados en los QDs se degradaría significativamente, causando que el incremento de J_{SC} sea casi imperceptible, tal como se demostrará en la sección 3.7.

El análisis comparativo de las características fotovoltaicas de las dos QDSCs con diferente confinamiento de energía mostrado en la Figura 3.5.1a, pone en evidencia el marcado efecto de la dinámica del escape sobre la degradación de V_{OC} . La captura en los QDs seguida de la recombinación van creciendo cada vez más con el aumento de la polarización directa. Esto es causado por la creciente inyección de portadores desde los contactos dopados, y por la desaceleración del barrido de los portadores como resultado del apantallamiento del campo eléctrico. Debido a su movilidad más baja, la probabilidad de los huecos de ser capturados en los estados de los QDs es mayor que la de los electrones. Como consecuencia, en condición de circuito abierto el factor de ocupación de huecos en las capas de QDs centrales aumenta significativamente con respecto a la condición de cortocircuito. Esto se puede verificar comparando las Figuras 3.5.2d y 3.5.2c. La ocupación de huecos muestra un incremento de tres órdenes de magnitud, mientras que la ocupación de electrones crece a lo sumo 70 veces. Esto provoca un aumento de la recombinación en los estados de los QDs, que comienza a competir gradualmente con los mecanismos de escape y barrido. La Figura 3.5.2b muestra el balance entre todas las tasas en circuito abierto. Se puede observar captura de

3. Resultados

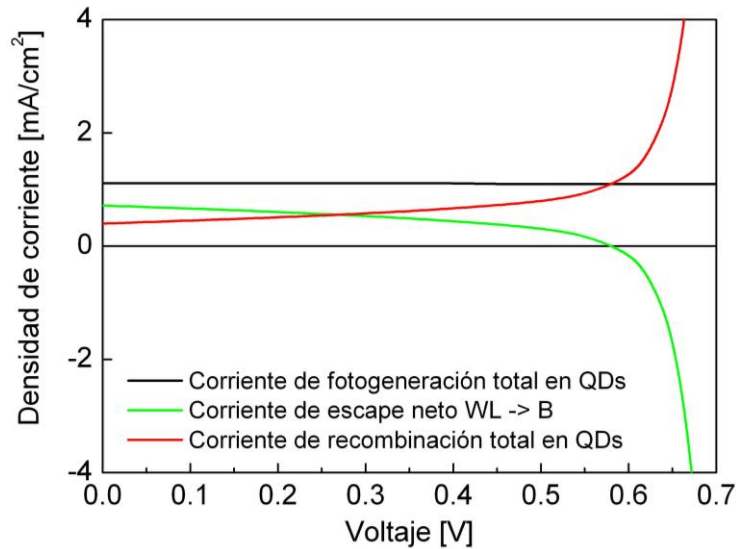


Fig. 3.5.3 Densidades de corriente equivalentes de fotogeneración, recombinación y escape neto (WL hacia la barrera) versus voltaje, para la celda con confinamiento profundo de energía.

portadores desde la barrera hacia WL a lo largo de todo el apilamiento de capas de QDs. En cada capa la suma de las tres tasas de recombinación es equivalente a la suma de la tasa de captura más las tres tasas de fotogeneración. Los portadores fotogenerados en el GaAs que no son aniquilados por ninguno de los procesos de recombinación presentes en el bulk son rápidamente capturados en los estados de WL, desde donde la mayoría de ellos se relaja hacia GS y finalmente se recombina. Solo en la capa más próxima a la región n^+ la tasa de recombinación en GS no es la máxima, como también ocurre en cortocircuito. La recombinación en WL es en este caso la dominante debido a la gran población de electrones y a la más alta densidad efectiva de estados.

La Figura 3.5.3 muestra el comportamiento de la corriente de escape neto total equivalente en función de la polarización directa (curva verde), calculada como la integral de la tasa de escape neto en todas las capas de QDs. La figura muestra también las corrientes de fotogeneración total (curva negra) y recombinación total (curva roja). Para $V < 0.58$ V, la corriente de escape neto total es positiva. Eso significa que en este rango los pares fotogenerados en los QDs que no se pierden por recombinación son extraídos fuera de las capas y contribuyen a la corriente total de la celda. Para $V = 0.58$ V la corriente de escape neto se hace cero, es decir, la tasa de captura de portadores desde el bulk

3. Resultados

hacia los QDs se equilibra exactamente con la tasa de escape, y como resultado la corriente total de la celda se debe solo al aporte del GaAs. Del mismo modo las corrientes de fotogeneración y recombinación en los QDs se neutralizan entre sí, como se puede ver en la figura. Para este valor de tensión podemos observar el cruce entre las curvas $J-V$ de la QDSC con confinamiento profundo y de la celda de referencia (ver Figura 3.5.1b). La QDSC con confinamiento superficial presenta el cruce con la celda de referencia a un voltaje más alto, alrededor de 0.67 V, debido a que sus tiempos de escape son más pequeños. Para $V > 0.58$ V, finalmente, como la tasa de escape neto se vuelve negativa, la corriente de la celda con mayor confinamiento comienza a decrecer: la tasa de captura de portadores en los QDs excede cada vez a la tasa de escape a medida que la polarización directa aumenta. La disminución del campo eléctrico a través de la región intrínseca con el incremento de la polarización, hace que el tiempo de tránsito de los huecos se vuelva comparable con (incluso mayor que) el tiempo de captura de los huecos. Los huecos comienzan a acumularse en los QDs, causando que la tasa de recombinación banda a banda se incremente con el voltaje. Se establece así una competencia entre, por un lado el escape térmico y subsiguiente arrastre a través de la región intrínseca, y por otro la captura desde el bulk hacia los estados de los QDs y subsiguiente recombinación. Para $V = V_{OC} = 0.707$ V, la corriente de fotogeneración neta en el bulk iguala a la corriente de escape neto negativa en los QDs (corriente de captura neta positiva), anulándose de esta forma la corriente total de la celda solar.

La competición entre escape térmico y subsiguiente arrastre a través de la región intrínseca por un lado, y captura desde el bulk hacia los QDs y subsiguiente recombinación por otro, se pone aún más de relieve analizando la dependencia con la temperatura de las características de la QDSC. Las Figuras 3.5.4a y 3.5.4b muestran respectivamente las curvas $J-V$ simuladas de la celda de referencia de GaAs y de la QDSC con confinamiento profundo, para tres valores de temperatura, 300K, 250K y 200K. En ambos casos los resultados de la modelización concuerdan muy bien cualitativamente con mediciones experimentales [61, 161]. La disminución de J_{SC} y el incremento de V_{OC} para temperaturas decrecientes es típica en celdas de GaAs [162, 163]. Esto se ve en

3. Resultados

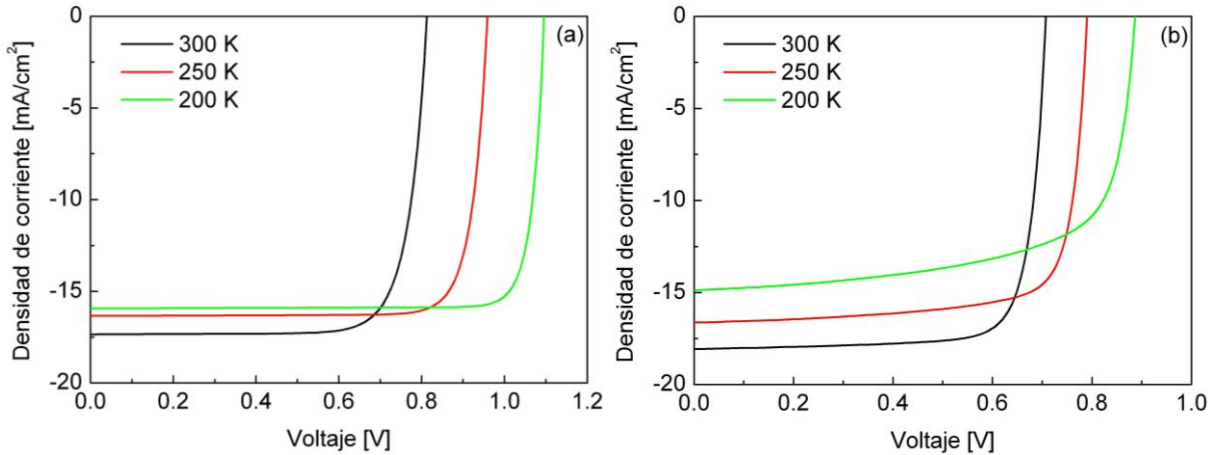


Fig. 3.5.4 Dependencia con la temperatura de la característica corriente-voltaje de la celda de referencia de GaAs (a) y de la QDSC de InAs/GaAs (b) simuladas.

la Figura 3.5.4a. V_{OC} se incrementa debido a la reducción de la corriente oscura de saturación, mientras que J_{SC} disminuye debido al crecimiento del ancho de la banda prohibida y consecuentes estrechamiento del espectro de absorción y reducción de la concentración intrínseca de portadores. La variación del coeficiente de absorción del GaAs con la temperatura se modeliza en este trabajo del mismo modo que en [164]. La Figura 3.5.4b muestra una degradación significativa del factor de llenado de la QDSC a medida que la temperatura baja de 300K a 200K, en línea con los datos experimentales publicados en [61]. Debe tenerse en cuenta que los resultados de las simulaciones son obtenidos asumiendo que las tasas de escape cambian con la temperatura de acuerdo a (2.10), a la vez que todos los demás parámetros de los QDs se mantienen inalterados. A medida que la temperatura decrece el escape térmico de los portadores desde los QDs se debilita, acentuando el rol de la competición entre el proceso de captura y el barrido de los portadores en el bulk, el cual es función del campo eléctrico. Esto conduce a una dependencia más fuerte de la corriente con el voltaje y a la degradación del factor de llenado. Es de esperarse un comportamiento similar siempre que el mecanismo de extracción de portadores desde los QDs se vea debilitado al disminuirse la temperatura. Como se puede apreciar en el gráfico, la variación simulada de J_{SC} y V_{OC} con la temperatura es aproximadamente lineal, como también se demostró en [161]. Los coeficientes de temperatura calculados para J_{SC} y V_{OC} son de $32.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2\text{-K}$ y $-1.8 \text{ mV}/\text{K}$,

3. Resultados

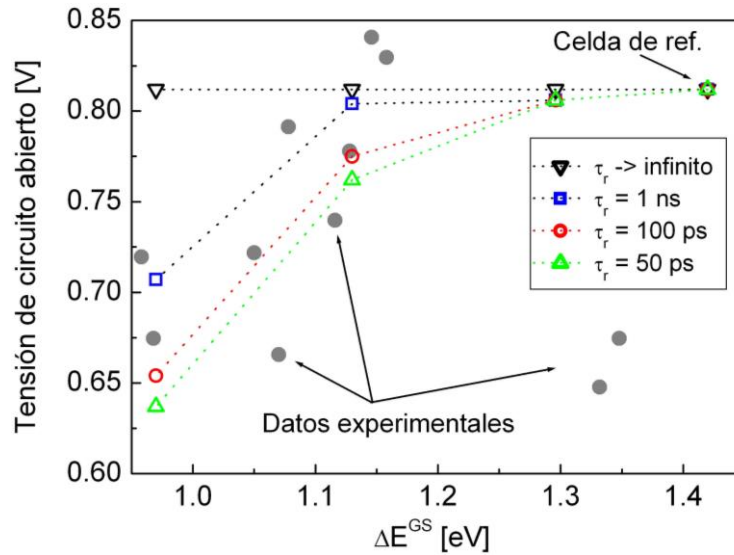


Fig. 3.5.5 Variación de la tensión de circuito abierto de QDSCs con diferentes confinamientos de energía en función del tiempo de recombinación en los QDs. Los círculos grises rellenos corresponden a datos experimentales extraídos de [63]. Las líneas punteadas son guías para el ojo.

respectivamente, muy cercanos a los valores medidos reportados. Los resultados de las simulaciones dan un mayor respaldo a la interpretación de las curvas J - V experimentales dependientes de la temperatura presentadas en [61], sugiriendo que el mecanismo de extracción de portadores es dominado por el escape térmico y no por la absorción de fotones sub-bandgap, el cual sería más efectivo a bajas temperaturas [8, 146, 147].

Como resultado final presentamos en la Figura 3.5.5 una evaluación conjunta de la dependencia de V_{OC} con el gap efectivo de GS (ΔE^{GS}) y el tiempo de vida de los portadores en los estados de los QDs, según las predicciones arrojadas por las simulaciones. Las QDSCs con confinamientos alto y bajo de energía, y una tercera con la mitad de confinamiento que esta última ($\Delta E^{GS} \sim 1300$ meV), fueron simuladas con diferentes tiempos de recombinación de portadores: 1 ns, 100 ps y 50 ps. En el gráfico también se incluyen simulaciones con tasa de recombinación nula. Se comparan los resultados con una colección de datos experimentales (círculos rellenos color gris), utilizados en [63] para correlacionar la magnitud de la degradación de V_{OC} con la extensión del rango óptico de absorción de los QDs hacia longitudes de onda más altas. Como se puede ver en la figura, teniendo en cuenta la influencia del tiempo de vida de los portadores, la tendencia de las simulaciones de V_{OC} con respecto al gap de energía de los QDs es

3. Resultados

representativa de la mayoría de los resultados experimentales disponibles en la literatura. A una determinada energía, cuanto menor es el tiempo de recombinación mayor es la degradación de V_{OC} . Esto se puede explicar de la siguiente manera: a medida que la tasa de recombinación aumenta debido a la reducción del tiempo de recombinación, la población de huecos en los QDs que se requiere para que la tasa de recombinación supere a la tasa de escape es más baja (estrictamente, la tasa de recombinación debe superar a la tasa de fotogeneración de modo de volver negativa la tasa de escape neto, como se vió en la Figura 3.5.3). Como la población de huecos es función de la polarización directa, entonces la polarización necesaria se hace también más baja. Para QDs con escape más rápido, es decir menor confinamiento de energía, V_{OC} se reduce menos debido a que se necesita una polarización directa más alta para que el tiempo de tránsito de los huecos sea mayor que el tiempo de captura, o dicho de otra manera, para que la captura de huecos sea más rápida que el barrido de los huecos hacia los contactos. Observamos también que el tiempo de vida en GS es el más relevante en la determinación de V_{OC} , como se discutió previamente, en el sentido que al reducir el tiempo de recombinación solo en el estado GS se llega aproximadamente al mismo resultado que reduciendo este parámetro en los tres estados energéticos de los QDs.

3.6 Efectos del dopado

En la sección 3.4 se anticipó que dopando la región activa de las QDSCs con impurezas donoras se mejora la recolección de portadores fotogenerados en los QDs, a raíz de la reducción de la recombinación. Aplicando el modelo reformulado se demostró teóricamente el beneficio del dopado en IBSCs. Siguiendo un procedimiento análogo, en esta sección se estudia el dopado en celdas solares de GaAs con capas de QDs de InAs, haciendo uso del modelo numérico completo. A partir de simulaciones se investigan los efectos del dopado de fondo uniforme y del dopado en capas tipo delta.

3.6.1 Dopado de fondo

3. Resultados

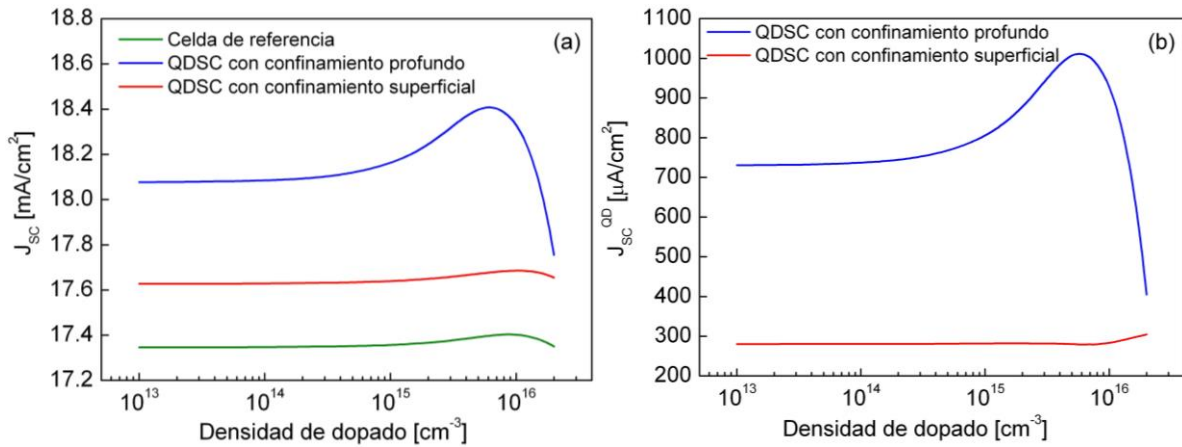


Fig. 3.6.1 Evolución con el dopado de fondo de la corriente de cortocircuito de la celda de referencia de GaAs y de las QDSCs con $\Delta E^{GS} = 970$ meV (confinamiento profundo) y $\Delta E^{GS} = 1130$ meV (confinamiento superficial) (a); contribución de los QDs a la corriente de cortocircuito versus el dopado en las dos QDSCs simuladas (b).

Se consideran dos celdas con la misma geometría conteniendo 10 capas de QDs auto-ensamblados de diferentes tamaños. Las características de ambos dispositivos son idénticas a las de aquellos analizados en la sección anterior (ver Tabla 3.5a). La diferencia en el tamaño de las nanoestructuras conduce a distintas configuraciones de energía y espectros de absorción. Cuanto mayor es el tamaño de los QDs más profundos son los estados de energía, lo que se traduce en gaps más cortos y rangos de longitudes de onda absorbidas más amplios. QDs pequeños introducen niveles más superficiales. El siguiente estudio apunta a investigar la respuesta de celdas con confinamiento de energía bajo ($\Delta E^{GS} = 1130$ meV) y alto ($\Delta E^{GS} = 970$ meV) al aumento de la población de electrones en la barrera mediante el dopado con átomos donores. En general el factor de ocupación en QDs con niveles de energía profundos es más alto que en QDs con niveles más superficiales. El confinamiento de los niveles establece diferencias significativas en la performance de los dispositivos, como se vió también en la sección 3.5. La Figura 3.6.1a muestra el cambio en J_{sc} de ambas celdas con el dopado (ND_{QD}), en el rango 10¹³ cm⁻³ a 2x10¹⁶ cm⁻³. La QDSC con niveles más profundos exhibe una fuerte dependencia con el dopado, mientras que la celda con menor confinamiento muestra una variación suave que en realidad sigue la mínima dependencia con el dopado de la J_{sc} del dispositivo de referencia,

3. Resultados

también mostrada en la figura, lo que demuestra que en este caso el dopado no afecta apreciablemente la dinámica de los QDs a $V = 0$. Los resultados son una indicación de la existencia de una concentración óptima de dopantes ND_{QD} para la cual la J_{SC} de una QDSC con niveles profundamente confinados se hace máxima. La variación con el dopado del aporte de los QDs a la J_{SC} se puede apreciar mejor en la Figura 3.6.1b. La corriente de los QDs en el dispositivo con confinamiento más profundo aumenta desde $730 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $ND_{QD} = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ hasta un máximo de $1.01 \text{ mA}/\text{cm}^2$ para $ND_{QD} = 6.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, lo que representa un incremento cercano al 40%. Dado que la corriente de fotogeneración en los QDs es del orden de $1.09 \text{ mA}/\text{cm}^2$, la muy alta recolección de portadores lograda con el dopado óptimo es algo que vale la pena remarcar. Para concentraciones de donores más elevadas la ocupación de electrones en los niveles de los QDs aumenta significativamente, causando un fuerte incremento de la tasa de recombinación. De hecho, para una densidad de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, solo 1/3 de los portadores fotogenerados en los QDs es capaz de alcanzar la barrera. Por otro lado, la celda con confinamiento de energía más superficial mantiene casi constante su corriente a lo largo de todo el rango de dopados, cerca de los $280 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La recombinación en este caso es muy baja dado que a temperatura ambiente casi todos los portadores son capaces de escapar térmicamente desde WL hacia la barrera, debido a la relativamente corta separación de energía. En comparación con la otra QDSC, la fotocorriente de los QDs es más pequeña debido a que el espectro de absorción es más angosto.

Es interesante observar el balance entre las tasas de fotogeneración, escape neto y recombinación en cada capa de QDs de la celda con confinamiento profundo, para los dopados mínimo, óptimo y máximo, a fines de visualizar el origen de la mejora de J_{SC} . Las Figuras 3.6.2a a 3.6.2c muestran las tasas para estos tres valores de ND_{QD} , a $V = 0$. Cabe aclarar que las tasas de fotogeneración y recombinación graficadas son en realidad la suma de estos procesos en los tres estados energéticos (WL, ES y GS) de cada capa, mientras que la tasa de captura neta es el resultado de restar la tasa de captura barrera-WL menos la tasa de escape WL-barrera. Cuando es positiva (triángulos verdes orientados hacia arriba en las figuras) significa que la captura excede al escape en una capa en

3. Resultados

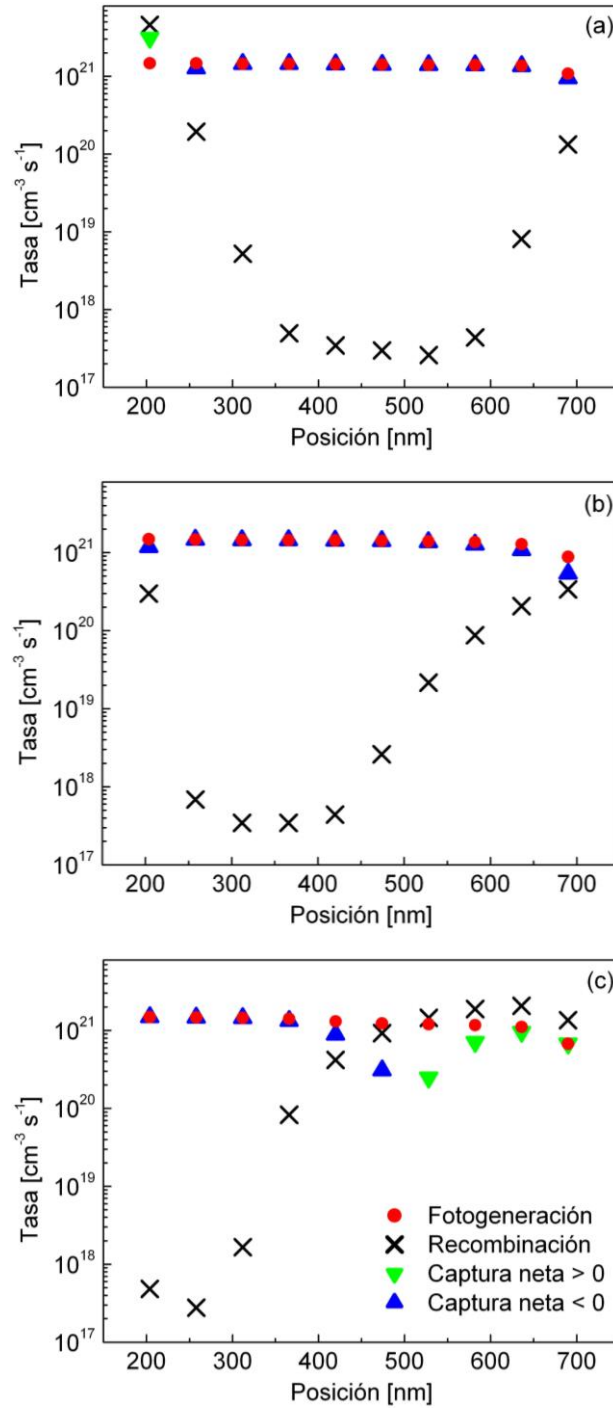


Fig. 3.6.2 Balance de tasas en cada capa de QDs para tres densidades de dopado de fondo diferentes a $V=0$: $ND_{QD} = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (a); $ND_{QD} = 6.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (b); $ND_{QD} = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (c). La suma de las tasas de fotogeneración y captura es equivalente a la suma de las tasas de recombinación y escape en cada capa.

particular. Cuando es negativa (triángulos azules hacia abajo), prevalece el escape y los QDs contribuyen con portadores a la barrera. Cuando la tasa de escape total es más alta que la tasa de captura total, tomando en cuenta todo el apilamiento de capas, es cuando se obtiene una contribución positiva de los QDs a la celda solar. Para un dopado de fondo $ND_{QD} = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (Figura 3.6.2a),

3. Resultados

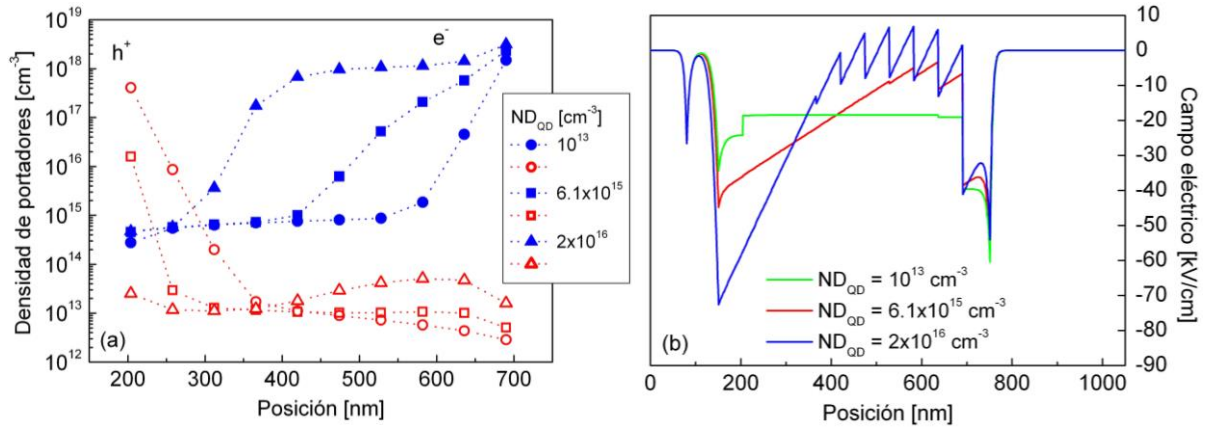


Fig. 3.6.3 Poblaciones de electrones (símbolos azules rellenos) y huecos (símbolos rojos rellenos) en cada capa de QDs (a) y distribución del campo eléctrico (b) para los tres niveles de dopado ND_{QD} considerados, en condición de cortocircuito.

equivalente a GaAs sin dopar, la recombinación en la primera capa de QDs es mayor que la fotogeneración, lo que conduce a una captura neta de portadores desde la barrera para cumplir con el balance. En el resto de las capas los portadores escapan hacia la barrera, y como la recombinación es tan baja, la tasa de escape es aproximadamente constante y muy similar a la tasa de fotogeneración total. Para el dopado óptimo (Figura 3.6.2b) la recombinación se reduce cerca de la región p^+ debido a la disminución de la población de huecos. Del otro lado la población de electrones y por ende la tasa de recombinación crecen, como consecuencia del dopado donador. Todas las capas contribuyen con portadores a la barrera. La tasa de escape es prácticamente igual a la tasa de fotogeneración, excepto en la última capa de QDs, donde es algo menor. Para un dopado $ND_{QD} = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (Figura 3.6.2c), la recombinación disminuye aún más en las primeras dos capas pero aumenta notablemente en todas las demás. De hecho en las capas 7 a 10 la recombinación excede a la fotogeneración y los QDs se comportan como trampas para los portadores en la barrera, de manera de establecer el balance.

La relación entre el cambio de las tasas con el dopado y la población de portadores en los QDs se puede dilucidar observando la Figura 3.6.3a, donde se grafican las distribuciones de electrones (símbolos azules rellenos) y huecos (símbolos rojos vacíos) en cada capa para las tres concentraciones de dopado consideradas, en condición de cortocircuito. Cada distribución de portadores es la

3. Resultados

suma de las densidades en los tres estados de energía, y se expresa en unidades de volumen luego de normalizar con respecto al espesor de cada capa de QDs, cuyo valor es 5 nm. En todos los casos las poblaciones de electrones y huecos crecen hacia lados opuestos de la región intrínseca, debido a la difusión de portadores desde los emisores n^+ y p^+ , respectivamente. La densidad de electrones (huecos) aumenta (disminuye) fuertemente con el dopado donador cerca de la región n^+ (p^+). La densidad de huecos muestra además un pequeño incremento desde la capa 5 a la 10 cuando ND_{QD} aumenta, provocado por la mayor recombinación y consecuente mayor captura de portadores desde el GaAs. La densidad de carga atrapada en los QDs le da forma al perfil del campo eléctrico mostrado en la Figura 3.6.3b. La región dopada se extiende desde los 150 nm hasta los 750 nm en la dirección de crecimiento del dispositivo. Para el dopado más bajo el campo eléctrico es aproximadamente uniforme, con un valor del orden de los 20 kV/cm, típico en dispositivos con las características consideradas [118]. Siempre es deseable una región con un campo eléctrico alto de modo de arrastrar rápidamente a los portadores fotogenerados en los QDs que saltan a la barrera. Al incrementarse el dopado de fondo el pico del campo eléctrico se desplaza hacia la región p^+ , adquiriendo valores altos del orden de 44 kV/cm y 72 kV/cm para densidades de dopado de $6.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente. La intensidad local del campo eléctrico influye en la tasa de escape de los portadores hacia la barrera. Para el dopado máximo el campo en la región localizada entre los 400 y los 700 nm es bajo, y además muestra picos locales y cruces por cero producto de la distribución de cargas en las capas de QDs. Este campo eléctrico oscilando entre valores positivos y negativos perturba la recolección de portadores a lo largo de la región de los QDs. El escape se reduce e incluso se convierte en captura dentro de este volumen, tal como se observa en la Figura 3.6.2c.

El dopado de fondo modifica no solo la corriente de cortocircuito sino también la característica $J-V$ entera de una QDSC, y en consecuencia la eficiencia de conversión de potencia. La Figura 3.6.4 muestra las curvas $J-V$ de la celda con confinamiento profundo para las tres concentraciones de dopado consideradas. Como era de esperarse a partir de los resultados de las

3. Resultados

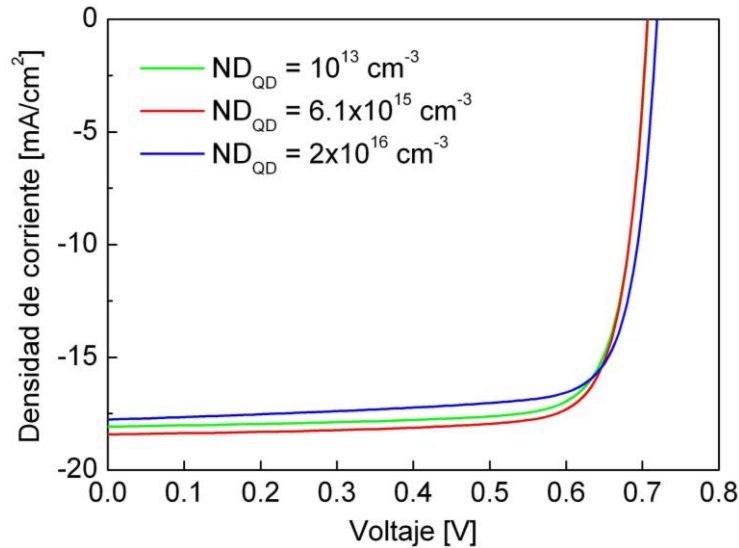


Fig. 3.6.4 Característica corriente-voltaje de las QDSCs con diferentes dopados de fondo.

simulaciones reportadas al comienzo de esta sección, la celda con $ND_{QD} = 6.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ exhibe la mayor corriente a $V = 0$. El dispositivo con menor corriente es el dopado con $ND_{QD} = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, que por otra parte muestra una pequeña recuperación de 13 mV en el voltaje con respecto a las otras celdas, que se atribuye a la mayor V_{OC} de la correspondiente celda de referencia. La eficiencia de la celda con dopado óptimo alcanza 10.43%, mientras que los valores calculados para los dispositivos con niveles de dopado mínimo y máximo son 10.22% y 10.10%, respectivamente. Esto representa una mejora relativa del 2% en la eficiencia de la QDSC con dopado óptimo con respecto a la celda sin dopar. La Tabla 3.6a resume los parámetros eléctricos extraídos de las simulaciones, incluso para la celda de control.

A continuación se evalúa la performance de la celda con dopado de fondo óptimo en función de la concentración de luz solar, y se la compara con la performance de la celda con confinamiento más bajo y $ND_{QD} = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, cuya independencia con el dopado quedó demostrada en la Figura 3.6.1. Ambas celdas se simulan para un factor de concentración de luz X en el rango de 1 a 1000 soles, junto con las respectivas celdas de referencia dopadas también con $ND_{QD} = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ y $ND_{QD} = 6.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. En las Figuras 3.6.5a y 3.6.5b se muestran los resultados. Como se puede ver las celdas de referencia exhiben una mejor performance que las celdas nanoestructuradas, con una variación casi lineal de

3. Resultados

Tabla 3.6a Características simuladas de las QDSCs y celdas de referencia a 1 sol

Dopado [cm^{-3}]	Dispositivo	J_{sc} [mA/cm^2]	V_{oc} [mV]	Eff [%]	FF [%]
10^{13}	Celda ref.	17.346	812	11.16	79.23
	QDSC	18.076	707	10.22	79.97
6.1×10^{15}	Celda ref.	17.397	847	11.68	79.27
	QDSC	18.407	706	10.43	80.26
2×10^{16}	Celda ref.	17.350	872	12.03	79.51
	QDSC	17.755	719	10.10	79.12

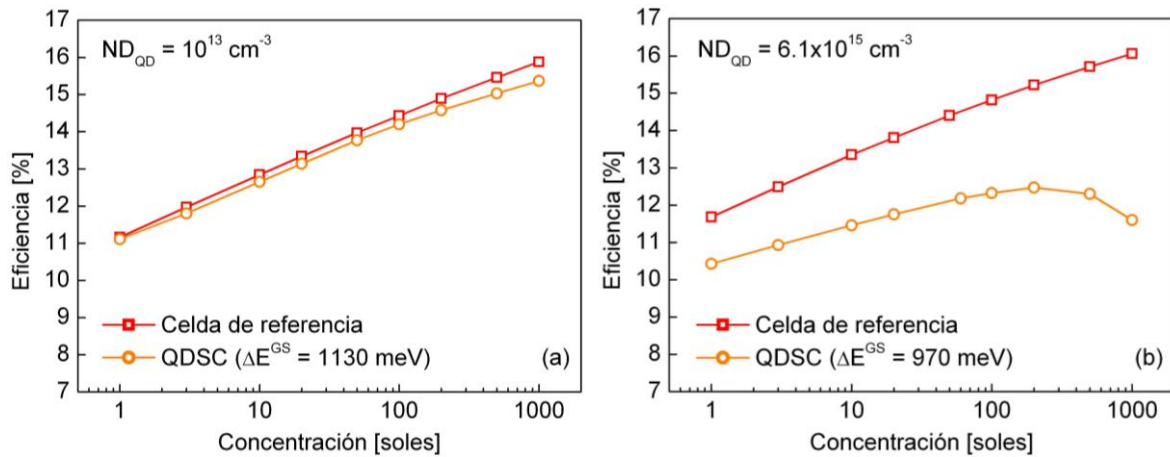


Fig. 3.6.5 Dependencia de la eficiencia de las QDSCs y de las celdas de referencia con la concentración de luz solar: (a) QDSC con confinamiento superficial y dopado de fondo 10^{13} cm^{-3} ; (b) QDSC con confinamiento profundo y dopado de $6.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

sus eficiencias con X . La celda con menor confinamiento muestra una evolución de su eficiencia muy similar a la del dispositivo de referencia, al menos dentro del rango de X considerado, con una leve aunque notable reducción para $X > 200$ soles. La QDSC con confinamiento profundo, por otra parte, exhibe una respuesta no monotónica a la concentración, creciendo con una pendiente más baja y alcanzando su punto máximo en $X = 200$ soles. Contrario a lo que sucede con la QDSC con estados más profundos, resulta evidente que la celda con menor confinamiento no mejora su performance a partir de la alteración de su perfil de dopado, pero sí responde mucho mejor al trabajar bajo luz solar concentrada.

Es posible dar forma al perfil de dopado de una QDSC con la intención de mejorar la recolección de portadores fotogenerados en los QDs, para un valor

3. Resultados

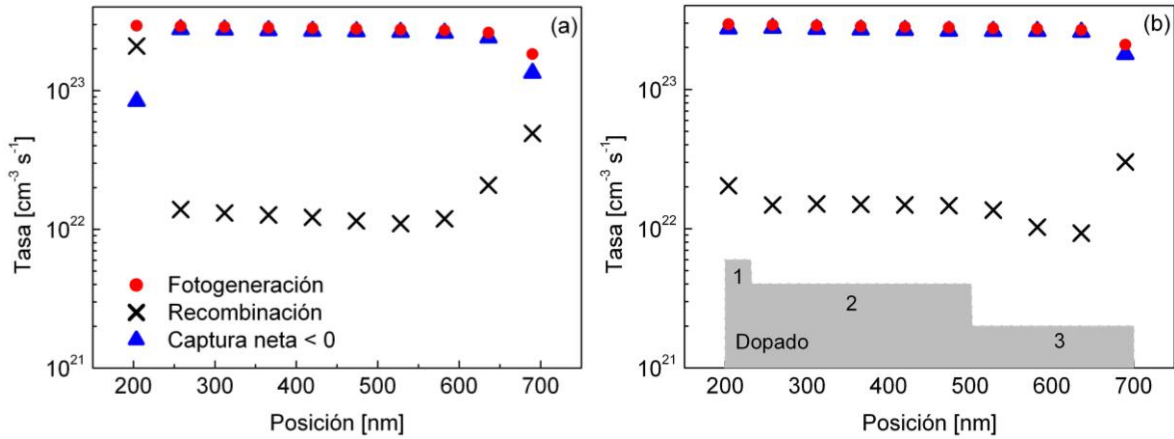


Fig. 3.6.6 Balance de tasas en cada capa de QDs para la celda solar con confinamiento profundo, en cortocircuito y bajo 200 soles, con densidad de dopado de fondo uniforme de $6.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (a) y densidades de dopado donador escalonadas, 1: $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 2: $6.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 3: 10^{14} cm^{-3} (b).

particular de la concentración de luz solar. Este estudio se realiza a partir de las siguientes simulaciones, y está alineado con los objetivos que en general se plantean los grupos de investigación experimentales en esta área, al proponer estrategias tecnológicas alternativas para obtener al menos una mínima mejora en la eficiencia de las QDSCs. Como se vió en la Figura 3.6.5b, la eficiencia de la celda con confinamiento profundo y densidad uniforme de dopado de fondo de $6.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ alcanza el valor máximo de 12.48% a 200 soles. La corriente total equivalente de fotogeneración para esta concentración es de 216 mA/cm^2 en condición de cortocircuito. La corriente de escape, es decir la contribución de los QDs a la corriente de cortocircuito de la celda solar, es de solo 187 mA/cm^2 , de manera tal que la corriente restante de 29 mA/cm^2 es la corriente que se pierde por recombinación en los QDs. La Figura 3.6.6a muestra el balance de tasas, capa por capa, para este punto de operación. Reemplazando el dopado uniforme por un perfil de dopado escalonado, con una mayor concentración de donores alrededor de la primera capa de QDs, donde la recombinación es alta debido a la gran población de huecos, y una densidad más baja a la altura de las capas de QDs 7 a 10, donde la recombinación crece debido a los electrones que se difunden desde la región n^+ , la recolección de carga se puede incrementar. La Figura 3.6.6b muestra un ejemplo de este escenario. Las concentraciones de dopantes donores numeradas 1, 2 y 3 en la figura sombreada que representa el perfil escalonado corresponden a $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $6.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y 10^{14} cm^{-3} , respectiva-

3. Resultados

mente. La apreciable reducción de la tasa de recombinación a ambos lados de la región de los QDs conduce a un incremento del 10% en la corriente de escape, desde 187 mA/cm² hasta 206 mA/cm². Pero a pesar de esta mejora, la eficiencia de la celda bajo 200 soles se reduce desde 12.48% a 12.46%, mientras que bajo 1 sol crece de 10.43% a 10.49%. En conclusión, el análisis de las tasas a una concentración moderada de luz solar finalmente llevó a una pequeña mejora de la performance de la celda bajo una concentración de 1 sol, para la que posiblemente los resultados de las simulaciones no hubieran podido evidenciar las acciones a seguir para lograr una eficiencia más alta.

3.6.2 Dopado en capas tipo delta

Se ha demostrado experimentalmente que la inserción de capas de dopado n tipo delta en las cercanías de los QDs llena parcialmente con electrones los niveles de energía confinados, lo que conduce a una reducción de la recombinación y a un aumento de la eficiencia del dispositivo [7, 64, 155]. De acuerdo a [64, 155], la más alta performance de las QDSCs con dopados tipo delta se debe a la mejora en la absorción de fotones con energías superiores al bandgap. Aumentando la densidad del dopado tipo delta, las celdas en [7, 155] mostraron un incremento de J_{SC} y prácticamente idéntico valor de V_{OC} , y una disminución de J_{SC} pero un aumento de V_{OC} en [64], en todos los casos con respecto a QDSCs similares pero sin dopado. Es decir que la eficiencia crece con el nivel de dopado según estos reportes. En las siguientes simulaciones se introducen capas de dopado tipo delta en el centro de las regiones que separan capas de QDs adyacentes, a fines de verificar teóricamente esta mejora en la performance de la celda. Para este estudio se considera la QDSC con niveles de energías profundos ($\Delta E^{GS} = 970$ meV) y $ND_{QD} = 10^{13}$ cm⁻³. Las capas de dopado delta tienen un espesor de 5 nm. Se evalúa la performance de la QDSC para diferentes concentraciones de dopado delta, analizando el balance entre las corrientes de fotogeneración, escape neto y recombinación en condición de cortocircuito. Este estudio se muestra en la Figura 3.6.7 para densidades de dopado tipo delta en el rango de 10^{13} a 6×10^{17} cm⁻³. Como se puede ver el más

3. Resultados

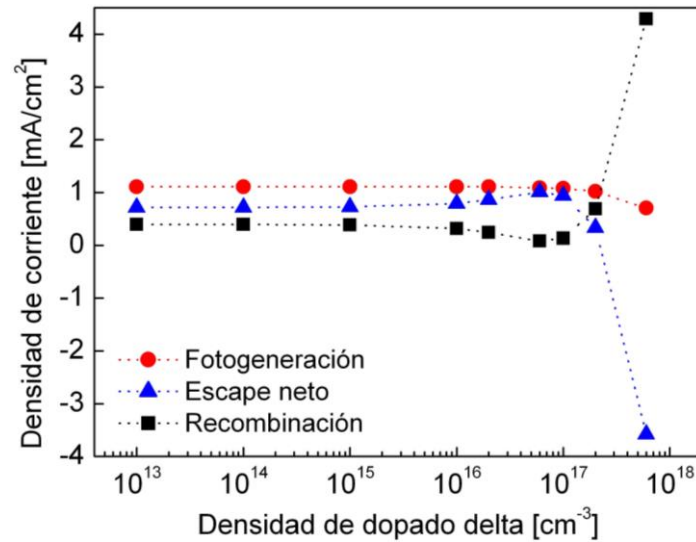


Fig. 3.6.7 Densidades de corriente equivalentes versus concentración del dopado tipo delta. Para $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ la contribución de los QDs es máxima.

alto ratio de corriente de escape a corriente de fotogeneración se obtiene a un dopado de $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, para el cual el 93% de los portadores fotogenerados en los QDs logran llegar a la barrera. La corriente de fotogeneración es prácticamente constante con el dopado, lo que corrobora que la inserción de capas de dopado tipo delta no mejora la absorción de fotones sub-bandgap, como se demostró experimentalmente en [64, 155]. Para un dopado de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ la corriente de recombinación supera a la corriente de escape. Para el dopado máximo la corriente de escape neto es negativa, lo que significa que la corriente total de captura es mayor que la corriente total de escape, teniendo en cuenta todo el apilamiento de capas de QDs. Esto se debe a que la población de electrones en los QDs se vuelve extremadamente alta, lo que hace que la tasa de recombinación sea elevada en toda la región de los QDs.

El valor de la corriente de recombinación para el dopado más conveniente de $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ es de $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Esta corriente se puede reducir aún más dándole forma a los perfiles de dopado tipo delta en la vecindad de cada capa de QDs, es decir, dopando con diferentes densidades cada capa delta según la posición de la capa de QDs asociada dentro de la estructura. La Figura 3.6.8a muestra el balance de tasas en cada capa de QDs para la QDSC con dopado $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Si la densidad de dopado delta cerca de la primera capa de QDs se incrementa hasta $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, y la densidad de las capas delta que controlan el llenado de las

3. Resultados

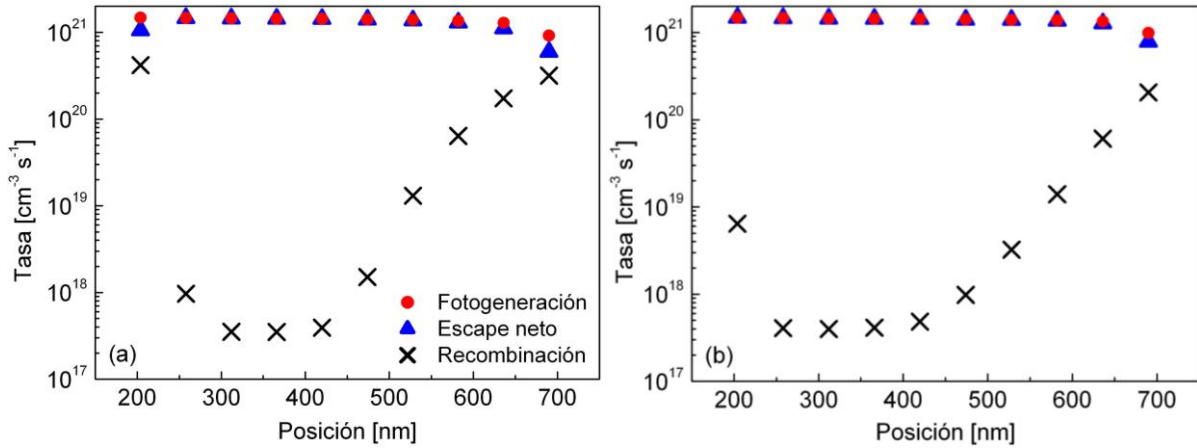


Fig. 3.6.8 Balance de tasas en cada capa de QDs para dos QDSCs con dopado delta, una con densidad de dopado de $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ en todas las capas delta (a) y la otra con concentraciones variables, como se detalla en el texto (b). Las tasas de fotogeneración y recombinación son la suma de estas tasas en WL, ES y GS. El escape neto es la tasa de escape desde WL hacia la barrera.

capas de QDs 7 a 10 se reduce a 10^{13} cm^{-3} , la corriente de recombinación decrece a un valor de $23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a la vez que el porcentaje de portadores fotogenerados que escapan desde los QDs hacia la barrera crece a 98%. La Figura 3.6.8b grafica el balance de tasas para este dispositivo modificado. La disminución de la corriente total de recombinación está relacionada principalmente con la disminución de las tasas de recombinación en las capas de QDs 1, 9 y 10, donde la tasa de escape se acerca a la tasa de fotogeneración, como se puede ver en la figura.

En general se suele contrastar la performance de una QDSC con capas de dopado delta, con otra estructura similar con QDs pero sin dichas capas de dopantes. Es importante remarcar, sin embargo, que estas capas introducen modificaciones a la performance de la celda solar, aún sin la presencia de los QDs. Para separar los efectos propios de las capas de dopado delta de los efectos de los QDs, es conveniente evaluar las características de una QDSC con dopado delta respecto a una celda sin QDs pero que incorpore capas de dopado delta con idéntica densidad y ubicación. En la Tabla 3.6b se enumeran las principales características de las celdas de referencia con diferentes configuraciones de dopado estudiadas: dopado de fondo uniforme de 10^{13} cm^{-3} (celda no dopada), el dopado tipo delta óptimo propuesto anteriormente, y dopados delta con densidades de 10^{16} cm^{-3} , $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ y $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. La Tabla 3.6c resume las

3. Resultados

Tabla 3.6b Características de las celdas de GaAs de ref. con diferente dopado

Dopado	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [mV]	Eff [%]	FF [%]
Sin dopar	17.346	812	11.16	79.23
Dopado δ óptimo	17.503	845	11.64	78.70
Dopado δ 10^{16} cm ⁻³	17.355	815	11.20	79.19
Dopado δ 6×10^{16} cm ⁻³	17.394	845	11.65	79.26
Dopado δ 2×10^{17} cm ⁻³	17.339	870	11.99	79.49

Tabla 3.6c Características de las QDSCs de InAs/GaAs con diferente dopado

Dopado	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [mV]	Eff [%]	FF [%]
Sin dopar	18.076	707	10.22	79.97
Dopado δ óptimo	18.583	702	10.52	80.63
Dopado δ 10^{16} cm ⁻³	18.157	706	10.28	80.19
Dopado δ 6×10^{16} cm ⁻³	18.407	706	10.42	80.18
Dopado δ 2×10^{17} cm ⁻³	17.730	718	10.00	78.55

mismas características para las QDSCs. Las características de las celdas de referencia muestran una variación con el dopado delta que es cualitativamente idéntica a su dependencia con el dopado de fondo uniforme, vistas en la Tabla 3.6a y en la Figura 3.4.6 (sección 3.4). La corriente de cortocircuito alcanza el pico máximo a un valor particular de dopado y luego decrece, pero la tensión de circuito abierto y la eficiencia crecen monótonamente con el dopado. La celda de referencia con densidad de dopado delta de 2×10^{17} cm⁻³ alcanza la eficiencia máxima de 11.99%, mientras que la eficiencia de la QDSC con el mismo dopaje es la más baja de todas, 10%. Esta QDSC a su vez exhibe la máxima V_{OC} , cuyo origen es claramente el voltaje alto de su dispositivo de referencia. Todas las QDSCs muestran, tal como se esperaba, una mayor J_{SC} que su contraparte sin QDs. La QDSC con dopado óptimo tiene los máximos valores de J_{SC} , eficiencia y factor de llenado de todas las QDSCs simuladas, lo que confirma el suceso del diseño a medida. La eficiencia de las QDSCs aumenta con la densidad de dopado

3. Resultados

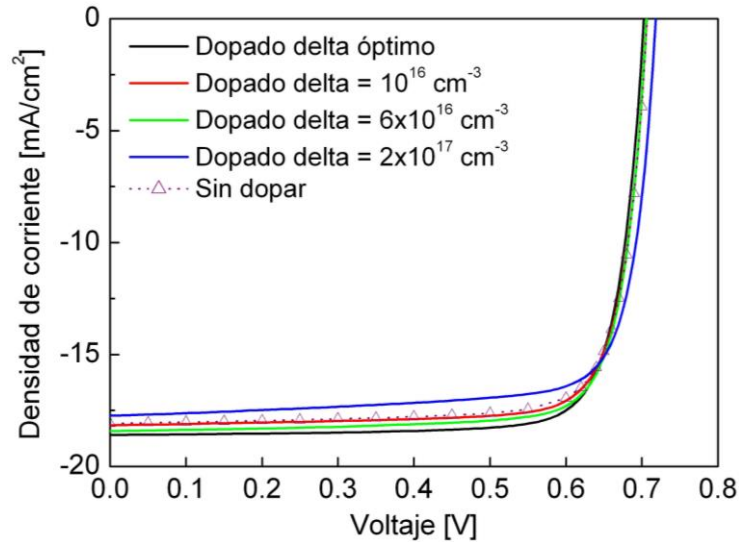


Fig. 3.6.9 Características corriente-voltaje de las QDSCs con capas de dopado tipo delta, comparadas con la QDSC sin dopar.

delta, tal como se demostró experimentalmente en [7, 64], excepto para $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. La Figura 3.6.9 muestra las curvas J - V de todas las QDSCs con dopado delta analizadas, incluyendo el dispositivo sin dopar. Este último está graficado con símbolos dado que su característica es prácticamente idéntica a la de la celda con dopado delta de 10^{16} cm^{-3} .

El bajo factor de llenado de la celda con dopado delta de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ se debe a la elevada corriente de recombinación en los QDs, que es mayor que la corriente de escape desde los QDs hacia la barrera, tal como se vio en la Figura 3.6.7. Si la ventajosa recuperación del voltaje exhibida por esta celda fuera acompañada tanto por una mayor corriente como por un mayor factor de llenado (menor recombinación), su performance mejoraría considerablemente. En el siguiente experimento numérico se simula esta celda con un tiempo de recombinación de 10 ns en los tres estados de los QDs, un valor 10 veces mayor que el usado hasta ahora. Recientemente se han reportado tiempos grandes de recombinación en QDs tipo II de InAs embebidos en GaAsSb, del orden de 100 ns - 200 ns, los cuales se obtuvieron mediante la inserción de pozos de potencial de GaAs entre los estados de los QDs y la barrera [165, 166]. La Figura 3.6.10 grafica la comparación entre las curvas J - V de la QDSC con dopado delta óptimo estudiada más arriba, y la celda con mayor densidad de dopado delta y mayor

3. Resultados

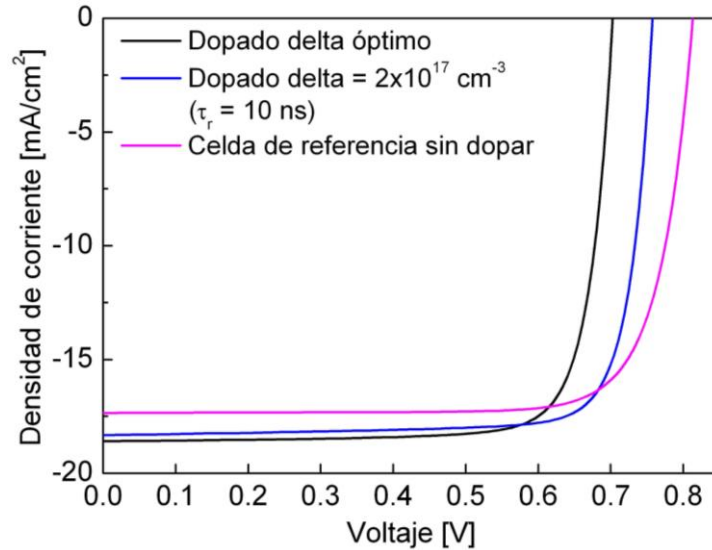


Fig. 3.6.10 Curvas corriente-voltaje de las QDSCs con densidades óptima y máxima de dopado tipo delta, comparadas con la celda de referencia sin dopar.

tiempo de recombinación. Se incluye también la característica de la celda de referencia sin dopar para poder apreciar el efecto conjunto de las dos estrategias propuestas (QDs y dopado tipo delta). Como consecuencia de la baja recombinación, para la celda dopada con $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ se obtienen una notable recuperación del voltaje y una alta corriente de cortocircuito, siendo $V_{OC} = 757 \text{ mV}$ y $J_{SC} = 18.322 \text{ mA/cm}^2$. Estos valores hacen que el dispositivo alcance una eficiencia de 11.30%, el valor más alto obtenido considerando todas las QDSCs incorporando dopado.

Para finalizar, vale la pena mencionar que las características de la QDSC con dopado delta óptimo son enteramente comparables a aquellas de la QDSC con dopado uniforme óptimo ($ND_{QD} = 6.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) simulada previamente. Estas similitudes se pueden corroborar simplemente comparando los datos en las Tablas 3.6a y 3.6c. La celda con dopado delta tiene una eficiencia de solo 0.09% (absoluto) por encima de la celda dopada uniformemente. Esto es una demostración que ambas técnicas pueden ofrecer resultados semejantes. También la respuesta a la luz solar concentrada es análoga, como se puede apreciar en la Figura 3.6.11. Ambos dispositivos muestran evoluciones no monotónicas de la eficiencia de conversión de potencia versus concentración. Para $X < 100$ el dopado tipo delta brinda una mejor performance, mientras que

3. Resultados

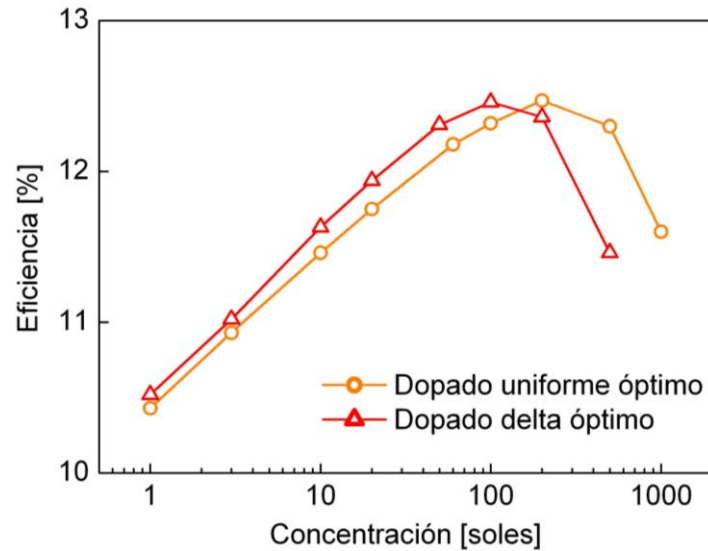


Fig. 3.6.11 Evolución con la concentración de luz solar de la eficiencia de las QDSCs óptimas, realizadas con dopado uniforme (círculos) y dopado delta (triángulos).

para $X > 100$ prevalece el comportamiento del dispositivo con dopado uniforme. Aunque la eficiencia de las QDSCs se mantiene por debajo de la eficiencia de las celdas de referencia, de acuerdo a los parámetros utilizados en las simulaciones, el estudio desarrollado en esta sección ha permitido dilucidar los efectos internos de dos estrategias diferentes de dopado sobre la operación de las QDSCs.

3.7 Dependencia de la fotocorriente aportada por los QDs con el tipo de escape de portadores

La dinámica de los portadores en los QDs juega un rol esencial en la performance de los dispositivos basados en estas nanoestructuras. En QDSCs, los procesos de captura, relajación, recombinación y escape afectan fuertemente la capacidad del dispositivo de explotar los fotones adicionales absorbidos. En particular, muchos científicos han investigado con profundidad los mecanismos de escape térmico desde los QDs hacia los estados de energía superiores, tanto desde el punto de vista teórico como del experimental [35, 37, 167-179]. El escape térmico y subsiguiente recombinación no radiativa son responsables de la dependencia con la temperatura de los QDs, de manera que para el diseño óptimo de dispositivos operados a temperatura ambiente resulta fundamental conocer a fondo esta característica. La naturaleza del proceso de escape térmico

3. Resultados

se puede inferir a partir de mediciones de fotoluminiscencia. Existen tres posibilidades: escape de pares electrón-hueco totalmente correlacionados, es decir, escape excitónico; escape independiente de portadores dominado por el portador menos confinado; y escape correlacionado, en el cual el portador más rápido induce el escape del más lento, de tal manera que electrones y huecos son emitidos térmicamente de a pares desde los QDs, de manera similar al escape excitónico [37].

En el escape excitónico, la energía de activación térmica del proceso de emisión está dada por la diferencia de las energías de transición entre los estados emisores de los QDs y la WL [37, 176]. Esto es equivalente a la suma de la energía requerida para excitar un electrón desde el estado del QD hacia la WL en la banda de conducción, es decir, la profundidad del potencial para electrones, más la energía requerida para emitir un hueco desde el estado del QD hacia la WL en la banda de valencia, es decir, la profundidad del potencial para huecos, más la energía de unión del excitón, que en comparación es muy pequeña y suele ser despreciada [167, 169]. Se ha demostrado que la dinámica excitónica de electrones y huecos podría ser responsable del comportamiento no aditivo de la fotocorriente aportada por los QDs en una QDSC [180]. Esta característica no aditiva se observa cuando la fotocorriente total de la celda es mucho menor que la suma de las fotocorrientes aportadas separadamente por la barrera y los QDs, tal como fuera reportado en [7] para celdas solares de InAs/GaAs sin dopar.

En esta sección se analiza en detalle la influencia de la naturaleza del escape de portadores desde los QDs sobre la performance de la celda solar, a partir de simulaciones numéricas. Aprovechando las capacidades del modelo desarrollado, se reproducen escenarios con escapes excitónico y no excitónico. Se realiza un estudio detallado de todos los procesos involucrados en cada caso, lo que permite revelar la física del efecto no aditivo de la fotocorriente de los QDs. Adicionalmente, se investiga el impacto de las características del escape sobre el factor de idealidad de las QDSCs, mediante la evaluación de la respuesta de la celda bajo luz solar concentrada y condiciones de oscuridad.

La estructura de la celda de GaAs simulada consiste básicamente de una región intrínseca de 1050 nm de espesor intercalada entre el emisor p⁺, a través

3. Resultados

Tabla 3.7a: Parámetros de la simulación

Parámetro	Valor
p^+ , p , i , n^+ espesor de las regiones del GaAs [nm]	50, 100, 1050, 300
p^+ , p , i , n^+ densidades de dopado del GaAs [cm^{-3}]	5×10^{18} , 10^{18} , 10^{13} (tipo n), 5×10^{18}
τ_n , τ_p vidas medias SRH del GaAs [s]	10^{-9} , 10^{-9}
ΔE_e^{B-WL} , ΔE_e^{WL-ES} , ΔE_e^{ES-GS} [meV]	140, 62, 70
ΔE_h^{B-WL} , ΔE_h^{WL-ES} , ΔE_h^{ES-GS} [meV]	28, 16, 16
τ_r^{GS} , τ_r^{ES} , τ_r^{WL} [ns]	0.1, 0.1, 0.1
Densidad de QDs [cm^{-2}]	6×10^{10}
Espectro solar	AM1.5G

del cual la luz ingresa al dispositivo, y el contacto trasero n^+ , sobre el cual se asume que la estructura ha sido crecida. El emisor p^+ está formado por una capa de contacto p^+ de 50 nm y una capa p de 100 nm, mientras que el espesor del contacto n^+ es 300 nm. Se considera una pila de 20 capas de QDs de InAs uniformemente espaciadas embebida en la región intrínseca. La distribución de los coeficientes de absorción de los QDs es aquella mostrada en la Figura 3.1.2, con el espectro de GS centrado en 1130 meV ($\Delta E^{GS} = 1130$ meV), coincidente con observaciones experimentales [7, 61]. Para el siguiente estudio se multiplica por 30 el coeficiente de absorción de WL, de modo de obtener mayores fotocorrientes, comparables a los valores medidos publicados en [7]. En la Tabla 3.7a se detallan las energías inter-subbanda, los tiempos de recombinación en los QDs, los perfiles de dopado y otros parámetros de las simulaciones.

3.7.1 Efecto no aditivo de la fotocorriente de los QDs: escape excitónico

Con el objeto de evaluar el comportamiento aditivo de la fotocorriente contribuida por los QDs, se simula la celda solar bajo estudio asumiendo diferentes características de escape de los portadores desde GS y ES: escape no excitónico y escape excitónico. El escenario no excitónico se establece considerando dinámicas separadas para electrones y huecos, es decir, diferentes

3. Resultados

tiempos de escape calculados mediante (2.10b) y (2.10c) para electrones, y expresiones similares para huecos. Por otro lado, la naturaleza excitónica del escape se modeliza forzando los tiempos de relajación y escape de los portadores menos confinados a adquirir valores idénticos a los de los portadores más confinados, en nuestro caso electrones [172]. En realidad, la energía de activación térmica del proceso de escape excitónico está dada por la suma de las discontinuidades en las bandas de conducción y de valencia entre los estados inicial y final, en otras palabras, por el gap óptico de energía ΔE entre el estado confinado de los QDs y el estado superior ($\Delta E^{ES} - \Delta E^{GS}$ y $\Delta E^{WL} - \Delta E^{ES}$, ver Figura 2.2) [167, 169]. De acuerdo a esto, para modelizar la dinámica excitónica se plantean las siguientes condiciones:

$$\tau_{h_{ESC}}^{ES \rightarrow WL} = \tau_{e_{ESC}}^{ES \rightarrow WL} = \frac{DOS^{ES}}{DOS^{WL}} \tau_{e_{CAP}}^{WL \rightarrow ES} \exp\left(\frac{\Delta E_e^{WL-ES} + \Delta E_h^{WL-ES}}{k_B T}\right),$$

$$\tau_{h_{ESC}}^{GS \rightarrow ES} = \tau_{e_{ESC}}^{GS \rightarrow ES} = \frac{DOS^{GS}}{DOS^{ES}} \tau_{e_{CAP}}^{ES \rightarrow GS} \exp\left(\frac{\Delta E_e^{ES-GS} + \Delta E_h^{ES-GS}}{k_B T}\right).$$

De esta manera los electrones y huecos se relajan y escapan juntos desde los niveles confinados, como si fueran excitones. El tamaño de los QDs, que establece la profundidad del confinamiento de los portadores, es un factor que afecta la naturaleza del escape de los portadores desde los QDs. Esta característica se puede controlar durante el proceso de fabricación variando el número de monocapas de material depositado sobre el semiconductor de la barrera. Se ha demostrado que los QDs de menor tamaño, que introducen estados de energía 0D más superficiales que los QDs grandes, exhiben características de emisión compatibles con el escape excitónico de portadores, mientras que los QDs más grandes muestran un comportamiento correlacionado, según se determinó mediante experimentos de fotoluminiscencia [175, 177, 181]. Esta última observación está alineada con trabajos anteriores, que establecen que la emisión de pares electrón-hueco correlacionados desde los QDs solo es posible en el régimen de confinamiento fuerte, donde las correlaciones electrón-hueco inducidas por la atracción coulombiana son débiles (ver por ejemplo [169]). Sin hacer hincapié en las razones físicas que podrían favorecer este

3. Resultados

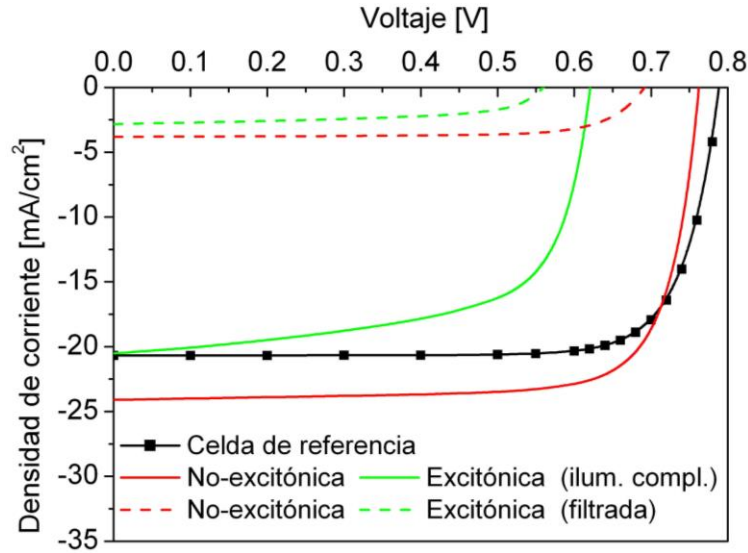


Fig. 3.7.1 Características J - V de las QDSCs no excitónica y excitónica, simuladas bajo iluminación solar AM1.5G completa (líneas sólidas) y filtrada ($\lambda > 880$ nm, líneas de trazos). La característica aditiva de la contribución de los QDs se puede inferir observando las corrientes de la celda de referencia y de las QDSCs en cortocircuito.

comportamiento de los portadores, el escape excitónico es una situación totalmente viable que se puede observar en estructuras con QDs, y cuya modelización es capaz de explicar la naturaleza no aditiva de la fotocorriente de los QDs en QDSCs, como se ilustra en la Figura 3.7.1. En este gráfico se muestran las curvas J - V simuladas de la misma QDSC pero considerando dinámica no excitónica y excitónica, junto con la característica J - V de la celda de referencia. Cualitativamente, las simulaciones de la celda de referencia y de la QDSC no excitónica están en total concordancia con mediciones experimentales [5-9], con la QDSC mostrando la reducción de V_{OC} y aumento de J_{SC} típicos. Para determinar la fotocorriente contribuida solo por los QDs en cada caso, y para establecer en qué medida esta corriente se suma linealmente a la fotocorriente del bulk, se simuló a las QDSCs bajo diferentes condiciones ópticas: iluminando con el espectro solar completo y con el espectro solar filtrado ($\lambda > \lambda_{GaAs}$). A partir del filtrado de las longitudes de onda absorbidas por el GaAs, podemos asegurar que los portadores están siendo fotogenerados solo en los QDs. Este fue el procedimiento experimental seguido en [7]. La curva de la celda de referencia da una idea de la fotocorriente suministrada solo por la barrera (J_{SC}^{bulk}). La celda no excitónica muestra claramente un comportamiento casi lineal en cortocircuito, en

3. Resultados

Tabla 3.7b. Corrientes de cortocircuito del bulk y los QDs extraídas de Fig. 3.7.1

Celda	J_{SC} [mA/cm ²]	$J_{SC} - J_{SC}^{bulk}$ [mA/cm ²]	J_{SC}^{QD} [mA/cm ²]
Modelo no excitónico	24.061	3.380	3.810
Modelo excitónico	20.536	-0.144	2.829

el sentido que la suma de las fotocorrientes de los QDs (J_{SC}^{QD}) y del bulk por separado es aproximadamente igual a la J_{SC} de la QDSC bajo iluminación con el espectro completo. Los valores de todas estas corrientes se resumen en la Tabla 3.7b. Por otro lado, la celda excitónica exhibe una marcada operación no lineal, por el hecho que la J_{SC} de esta QDSC resulta mucho más chica que el valor obtenido sumando las fotocorrientes de los QDs y la barrera calculadas de forma independiente. El comportamiento lineal de la celda no excitónica indica que prácticamente todos los portadores extra aportados por los QDs están siendo recolectados en los contactos de la celda. Por el contrario, la característica no aditiva mostrada por la corriente QD en la celda excitónica sugiere que todos los portadores fotogenerados en los QDs se están recombinando, y que esta recombinación de alguna manera es propiciada por el exceso de portadores generados en la barrera por la porción de longitudes de onda más cortas del espectro solar.

La influencia de las tasas de recombinación sobre el efecto no aditivo de la corriente, cuyo incremento es inducido por la dinámica excitónica de los portadores, se puede comprender mejor observando los factores de ocupación y las tasas en los niveles de energía de cada capa de QDs, en cortocircuito. Las Figuras 3.7.2a y 3.7.2b muestran los factores de ocupación de electrones y huecos en todo el apilamiento de capas de QDs, calculados bajo iluminación completa, para dinámica no excitónica y excitónica, respectivamente. La población de huecos (electrones) es alta en el lado izquierdo (derecho) del apilamiento debido a la proximidad con la región p⁺ (n⁺) altamente dopada, desde donde los portadores se difunden. Para la condición de escape excitónico, las poblaciones de huecos en GS y ES son dos y un órdenes de magnitud mayores en comparación con el escape no excitónico, respectivamente, lo que conduce a un significativo

3. Resultados

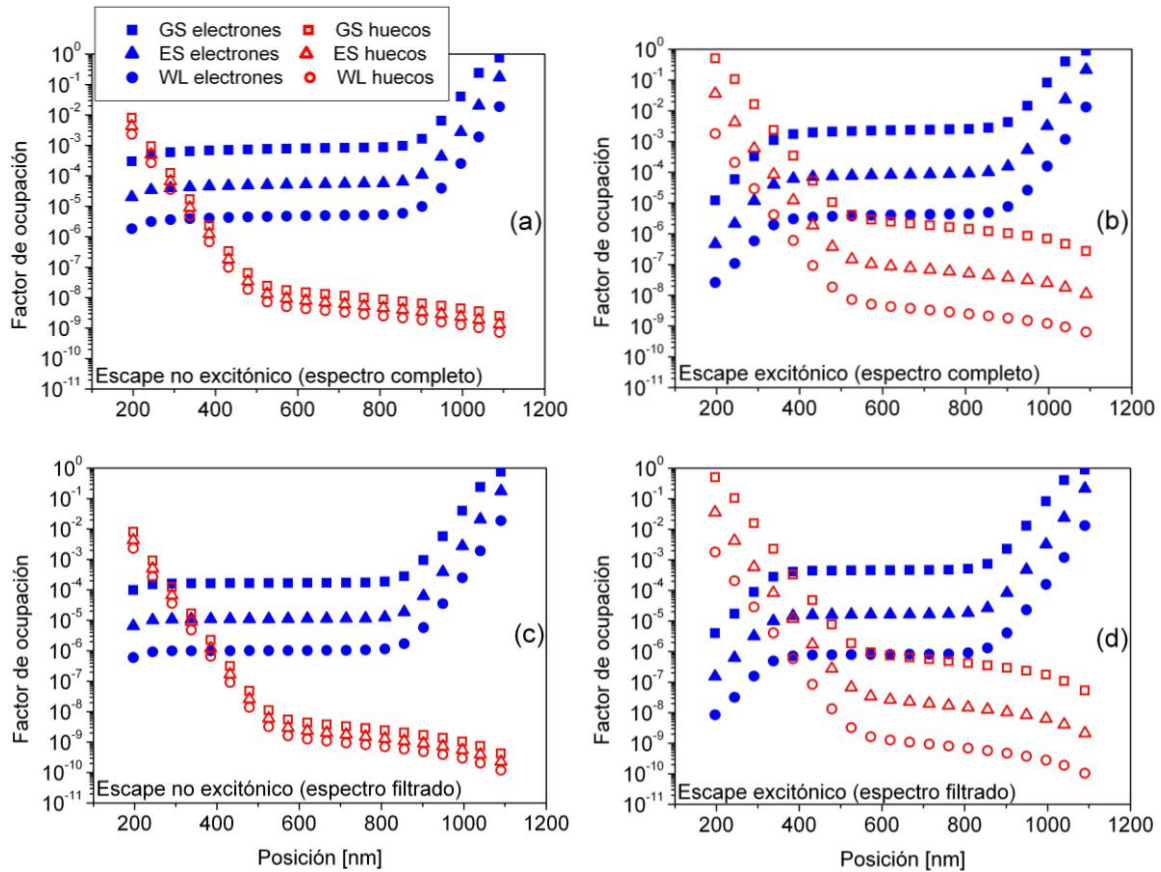


Fig. 3.7.2 Factores de ocupación de electrones (símbolos rellenos) y huecos (símbolos sin relleno) en cada capa de QDs, calculadas en cortocircuito, bajo iluminación con espectro completo y filtrado, respectivamente: (a), (c) modelo no excitónico; (b), (d) modelo excitónico.

incremento de la tasa de recombinación en estos niveles, como se mostrará más adelante. Lo que causa el incremento de estas poblaciones es el mayor tiempo de escape de los huecos, que impide el escape hacia la WL y retiene los portadores en los niveles más profundos. En las Figuras 3.7.2c y 3.7.2d se muestran los factores de ocupación para escape no excitónico y excitónico, calculados bajo iluminación filtrada. Lejos de las capas donde las densidades de portadores son establecidas por la difusión desde el contacto más cercano, las probabilidades de ocupación disminuyen en comparación con la simulación bajo espectro completo. Esto se debe a la menor tasa de captura desde la barrera hacia WL, que es directamente proporcional a la población de portadores en el bulk. Las densidades de electrones y huecos alrededor de las capas de QDs en el GaAs decrecen un máximo de tres órdenes de magnitud como consecuencia del filtrado del espectro solar, induciendo una reducción en los factores de ocupación de

3. Resultados

electrones (capas 1 a 15) y huecos (capas 8 a 20) en el rango de 3 a 6 veces. Como se puede ver en las Figuras 3.7.2b y 3.7.2d, en las capas donde la población de huecos normalmente es más alta que la de electrones, es decir cerca de la región p^+ , la población de electrones en GS, ES y WL sufre un decaimiento muy abrupto. Esta es la distribución de electrones de estado estacionario que, a raíz del fuerte incremento de la población de huecos, hace que los procesos de recombinación, fotogeneración, captura y escape alcancen el balance. Lo mismo para el factor de ocupación de huecos en WL, que decae levemente en contraposición al aumento de los niveles de ocupación de huecos en GS y ES, al pasar de escape no excitónico a excitónico. El efecto aparentemente despreciable del filtrado del espectro solar sobre los factores de ocupación mostrados en las Figuras 3.7.2b y 3.7.2d se puede apreciar mejor evaluando las tasas de los diferentes procesos que tienen lugar en cada capa de QDs, todos ellos dependientes justamente de las poblaciones de portadores.

La Figura 3.7.3 muestra el balance entre todos los procesos de electrones y huecos involucrados, calculados en condición de cortocircuito, para escape excitónico bajo espectro solar completo y filtrado. Dichos procesos son fotogeneración, recombinación, captura (en un nivel desde el nivel superior) y escape (desde un nivel hacia el nivel superior). Las simulaciones revelan que para el escape excitónico, la tasa de recombinación en GS excede a la tasa de fotogeneración en un número mayor de capas a ambos lados de la región de los QDs, comparado con el caso no excitónico. Para las capas 1 a 6 (contando desde la izquierda), la recombinación en GS se balancea con la captura desde ES, dado que la fotogeneración no es capaz de proveer la cantidad de portadores necesaria para establecer el balance entre todos los procesos (Figura 3.7.3a). La fotogeneración en el nivel ES de las capas 1 a 5 es aún menor que la tasa de captura desde ES hacia GS, de modo que en estas capas se deben capturar portadores desde WL para mantener el equilibrio dinámico (Figura 3.7.3c). De manera similar, como la fotogeneración en la WL de las capas 1 a 4 no es lo suficientemente alta, se debe establecer el mecanismo de captura desde la barrera hacia WL para proveer el balance detallado (Figura 3.7.3e). En consecuencia, los QDs de las capas 1 a 4 se comportan como trampas para los

3. Resultados

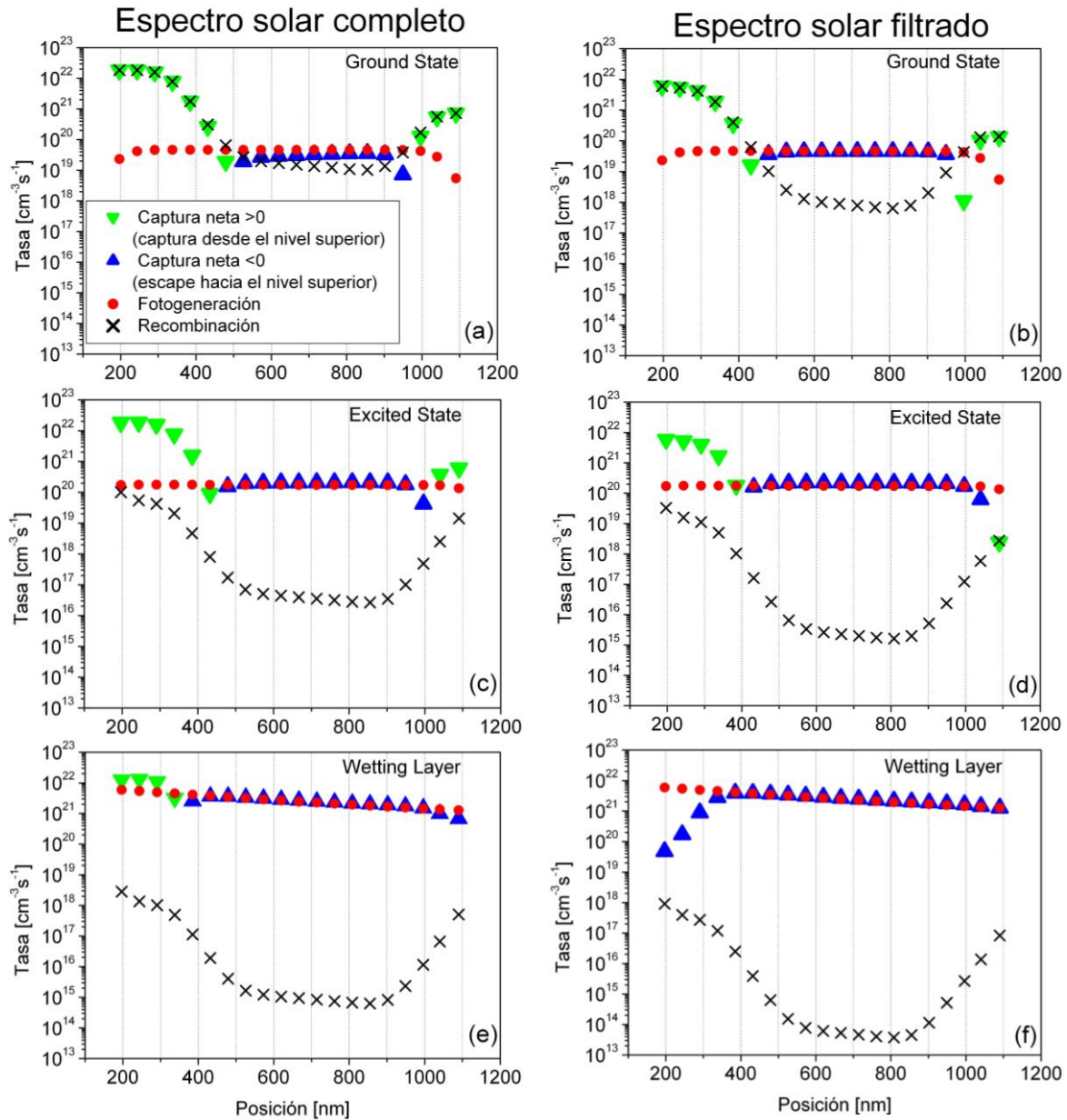


Fig. 3.7.3 Tasas de captura neta (triángulos), fotogeneración (círculos) y recombinación (cruces) en GS, ES y WL de la QDSC excitónica, respectivamente: (a), (c), (e) bajo iluminación con espectro AM1.5G completo; (b), (d), (f) bajo espectro AM1.5G filtrado. Una tasa de captura neta positiva representa un proceso de captura desde el nivel de energía superior, es decir ES, WL o barrera (triángulos verdes hacia abajo), una tasa de captura neta negativa significa escape hacia el nivel de energía superior (triángulos azules hacia arriba). Notar que en todos los casos las tasas de captura neta para ambos tipos de portadores se superponen entre sí. Para iluminación filtrada se observa escape desde WL hacia la barrera en todas las capas de QDs.

portadores fotogenerados en la barrera. Desde la capa 5 a la 20 todos los QDs contribuyen a la fotocorriente de la celda, en una proporción relativa que depende de la capacidad de los portadores fotogenerados en la WL de escapar hacia la barrera. En las capas 6 a 18, Figura 3.7.3e, la tasa de escape es lo suficientemente alta como para permitir el escape de todos los portadores

3. Resultados

fotogenerados, con lo cual la contribución de las capas de QDs a la fotocorriente de la celda es máxima. En contraste, las capas 5, 19 y 20 muestran una tasa de escape más baja que la de fotogeneración, lo que hace que la contribución de estas capas a la fotocorriente de la celda sea menor. Las tasas de fotogeneración y de escape desde WL hacia la barrera difieren debido a la captura de portadores desde ES, cuya tasa se puede observar en la Figura 3.7.3c.

Filtrando el espectro solar se reduce la población de huecos y electrones en los QDs, como se mostró anteriormente en las Figuras 3.7.2c y 3.7.2d. En realidad, la población de huecos en las capas cercanas a la región p⁺ y la de electrones cerca de la región n⁺ permanecen prácticamente inalteradas, dado que la difusión desde estas regiones fuertemente dopadas es independiente de la iluminación. La recombinación se reduce en todas las capas debido a la dependencia de este proceso con las densidades de huecos y electrones. El efecto del decaimiento de la recombinación como consecuencia del filtrado de la luz solar es más pronunciado en el caso excitónico que en el no excitónico, a punto tal que se elimina completamente la captura de portadores desde la barrera hacia WL (ver Figuras 3.7.3e y 3.7.3f). Ante este escenario, en el cual se asume que los portadores en GS y ES escapan como excitones, todas las capas de QDs pasan a contribuir a la fotocorriente de la celda solar. Integrando la tasa de transferencia de carga entre WL y la barrera sobre todo el apilamiento de QDs, logramos reproducir los valores de densidad de corriente extraídos de las curvas $J-V$ y enumerados en la Tabla 3.7b. En cortocircuito la fotocorriente de los QDs bajo iluminación solar filtrada es 2.829 mA/cm², mucho más alta que la contribución de los QDs bajo iluminación completa, cuyo valor es tan bajo como -0.144 mA/cm². Este valor negativo resulta de la diferencia entre una corriente de escape de 2.390 mA/cm² y una corriente de captura de 2.534 mA/cm². La no aditividad de la corriente de los QDs queda de esta manera demostrada bajo la hipótesis de escape excitónico. Para la condición no excitónica la no aditividad de la corriente aportada por los QDs es casi despreciable (~400 μ A/cm²), y aparece debido a la alta tasa de recombinación en las capas vecinas a la región p⁺ cuando la celda opera bajo espectro solar completo, principalmente en el nivel GS.

3. Resultados

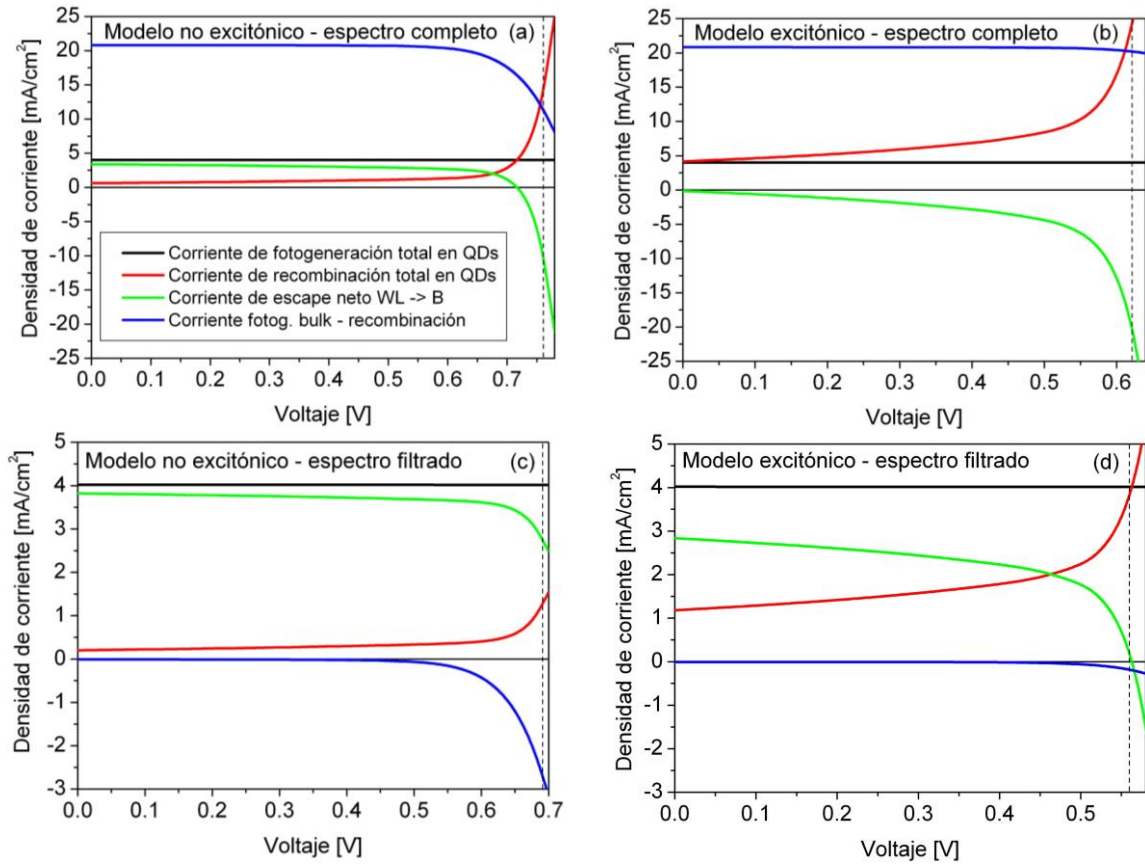


Fig. 3.7.4 Densidades de corriente equivalentes en la QDSC y su evolución con el voltaje para (a), (c) dinámica no excitónica y (b), (d) dinámica excitónica, bajo espectro solar completo y filtrado. Las curvas negras y rojas corresponden a la suma de las corrientes de fotogeneración y recombinación sobre los tres niveles de energía (WL, ES y GS), respectivamente. La curva verde representa la corriente de escape neto desde los QDs (WL) hacia la barrera. La curva azul es la corriente de generación neta en el bulk. Las líneas verticales a trazos indican V_{OC} .
Notar que las figuras (a), (b) y (c), (d) tienen diferente escala.

Es interesante visualizar la evolución con el voltaje de los procesos dinámicos de los portadores, tanto en los QDs como en la barrera, bajo la suposición de comportamiento no excitónico y excitónico. La Figura 3.7.4 muestra las densidades de corriente equivalentes versus voltaje considerando ambos comportamientos, bajo espectro solar completo y filtrado. Las corrientes se calculan integrando las correspondientes tasas. Se puede apreciar el balance entre todos los procesos involucrados para cada situación. En los QDs, la diferencia entre las corrientes de fotogeneración (curva negra) y recombinación (curva roja), es decir entre los procesos que crean y eliminan portadores en los tres niveles de los QDs, es igual a la corriente de escape neto (curva verde), que es positiva cuando el escape desde los QDs hacia la barrera excede a la captura de portadores desde la barrera hacia los QDs, y negativa en caso contrario. Por

3. Resultados

otro lado, la suma de la corriente de escape neto desde los QDs hacia la barrera y la corriente de generación neta en el bulk (curva azul) es equivalente a la densidad de corriente total (con signo negativo) a través del dispositivo. La corriente de generación neta en el bulk se calcula como la diferencia entre las corrientes de fotogeneración y recombinación total en el GaAs, incluyendo en esta última los procesos de recombinación SRH, directa y superficial. En la condición de circuito abierto de la celda solar (corriente nula), las corrientes de escape neto y generación neta se balancean perfectamente una con otra, como se puede apreciar para cada valor de V_{OC} en los gráficos, señalados con líneas de trazos. Para dinámica excitónica (Figuras 3.7.4b y 3.7.4d), los resultados en cortocircuito complementan aquellos presentados en la Figura 3.7.3. Bajo iluminación completa la recombinación en los QDs supera la fotogeneración, no solo para $V = 0$ sino para todo el rango de tensiones. La tasa de escape neto es negativa (captura > escape) y los QDs trabajan como trampas para los portadores fotogenerados en la barrera. En todos los casos la recombinación en los QDs crece a medida que el campo eléctrico disminuye. Resulta evidente que el principal objetivo para obtener tasas de escape neto optimizadas y valores mayores de V_{OC} es reducir la recombinación en los QDs a voltajes altos. Con respecto a la corriente de generación neta en el bulk, la caída abrupta observada a partir de 0.55 V indica que la recombinación dominada por el proceso SRH comienza a ser significativa para este valor reducido del campo eléctrico.

Aunque el hecho de imponer una dinámica de escape excitónica, a partir de la degradación de los tiempos de escape de los portadores menos confinados (huecos) desde GS y ES, forzando a que sean iguales a los tiempos de los portadores más confinados (electrones), es un enfoque que ya está establecido y cuenta con una base teórica sólida [172, 180], se sabe que el incremento del tiempo de escape de los huecos desde ES podría también tener su origen en la barrera de potencial lateral que se forma alrededor de los QDs inducida por el strain, tal como fue demostrado teóricamente por Grundmann [25] y luego confirmado mediante experimentos [39, 182]. Esta barrera de potencial que se forma entre WL y ES es mucho más alta para los huecos que para los electrones, que apenas son influenciados por el strain. Aunque la barrera para los huecos

3. Resultados

debería afectar tanto el escape como la captura, se ha demostrado que los huecos pueden ser igualmente capturados por los QDs a través de un proceso Auger [183]. En consecuencia, la barrera solo estaría afectando de manera efectiva al proceso de escape de los huecos. Si bien este efecto podría no tener relación con el escape excitónico de electrones y huecos desde ES, se lo podría interpretar como un mecanismo alternativo para explicar el comportamiento no aditivo de la corriente aportada por los QDs.

3.7.2 Dependencia de la no aditividad de la corriente con el confinamiento de energía

Como se mencionó al principio de la subsección anterior, el escape excitónico de portadores fue observado experimentalmente en QDs con niveles de energía poco profundos en [175, 177, 181]. En [177] se encontraron evidencias firmes sobre escape excitónico, en particular desde QDs pequeños con energías de transición $\Delta E^{WL} - \Delta E^{ES}$ entre 40 y 70 meV. Asumiendo escape excitónico, a continuación se analiza la dependencia de la característica no aditiva de la fotocorriente de los QDs con la configuración de los estados energéticos 0D, mediante simulaciones numéricas. El gap óptico entre la WL y los estados de los QDs, igual a 78 meV en los estudios anteriores, se ajusta ahora dentro del rango 40 - 70 meV cambiando la energía del pico de la distribución espectral de GS (ΔE^{GS}) y dejando constante el gap entre los estados de los QDs ($\Delta E^{ES} - \Delta E^{GS}$) [43]. La diferencia entre el aporte de los QDs a la fotocorriente de la celda bajo iluminación solar con espectro filtrado y completo, es decir la medida de la no linealidad de la corriente, inducida por la dinámica excitónica, da una idea del grado de no aditividad para cada escenario considerado. Esta diferencia (normalizada) se muestra en la Figura 3.7.5 en función de la energía de transición, en condición de cortocircuito. Para comparar se incluyen también los resultados no excitónicos. Como se puede ver, la característica no aditiva aumenta con el confinamiento de energía de los QDs, siendo muy pronunciada para la dinámica excitónica y casi despreciable para el modelo no excitónico. En el caso excitónico, aunque la contribución de los QDs es aun importante, la

3. Resultados

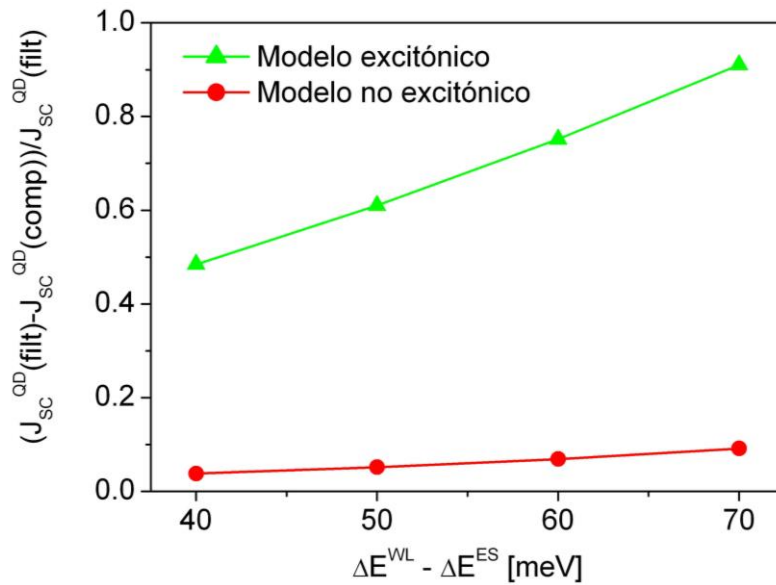


Fig. 3.7.5 Grado del efecto no aditivo de la fotocorriente de los QDs, calculado como la diferencia normalizada entre la corriente de los QDs bajo iluminación filtrada y completa, para ambas dinámicas de portadores.

mejora en la corriente de cortocircuito de la QDSC bajo iluminación con el espectro completo, respecto de la celda de referencia, es mucho menor que la fotocorriente de los QDs calculada sin la presencia de portadores fotogenerados en la barrera. De hecho para el máximo confinamiento (70 meV), la contribución de los QDs a la fotocorriente de la celda solar que puede ser aprovechada es prácticamente cero bajo condiciones normales de operación. La eficiencia de conversión de potencia de esta celda cae a 8.7%, más de 30% por debajo de la eficiencia de la celda de referencia de GaAs. Bajo la hipótesis de dinámica no excitónica, por otra parte, se concluye que variaciones leves del pico de los espectros de GS y ES no conducen a cambios significativos en la recolección de portadores fotogenerados en los QDs.

Tal como se demostró anteriormente, las tasas de recombinación en todas las capas de QDs aumentan bajo la dinámica excitónica, debido principalmente al incremento de las densidades de huecos en los estados de los QDs. La mayor recombinación limita el escape de portadores desde la WL hacia la barrera, o en otras palabras, reduce la capacidad de los QDs de proveer a la barrera con las cargas extra fotogeneradas en WL, ES y GS por las longitudes de onda largas del espectro solar. A medida que la población de electrones y huecos en la barrera

3. Resultados

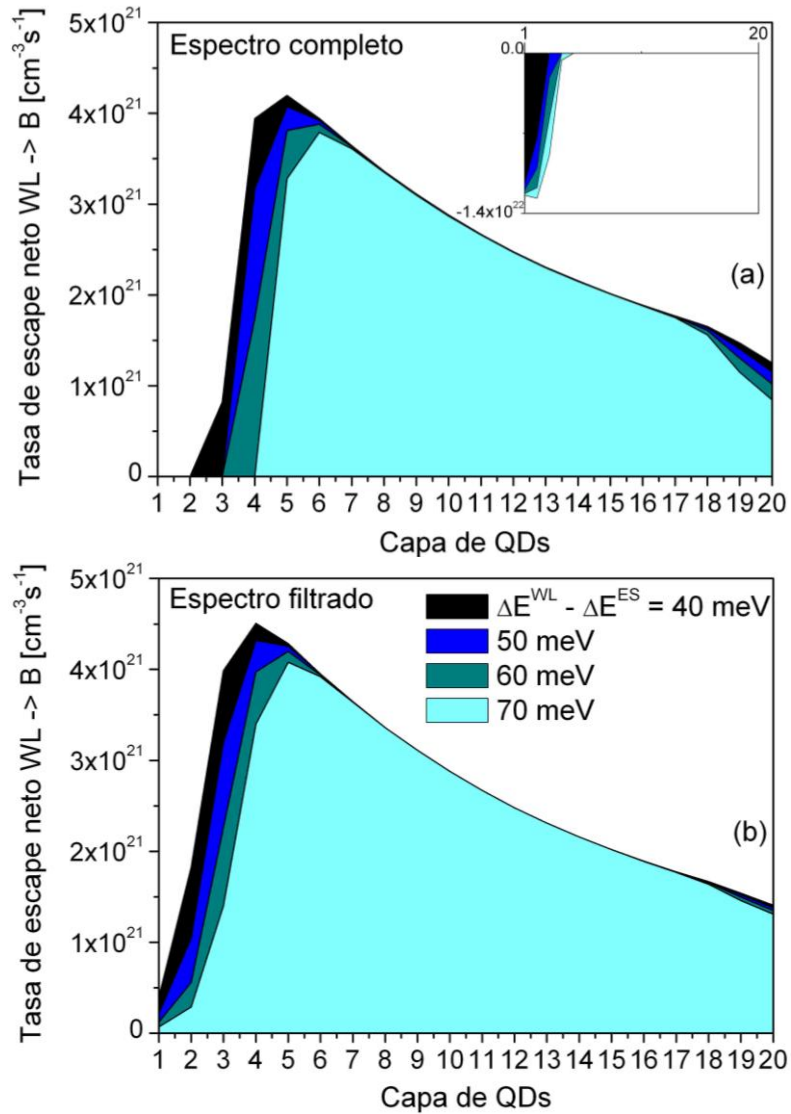


Fig. 3.7.6 Comparación entre la tasa de escape neto desde WL hacia la barrera para iluminación con espectro solar completo (a) y filtrado (b), considerando dinámica excitónica y condición de cortocircuito.

crece producto de la fotogeneración, también aumentan los factores de ocupación de los estados de los QDs, y en consecuencia las tasas de recombinación. Esto ocurre bajo iluminación con el espectro completo. Filtrando y eliminando las longitudes de onda más cortas del espectro solar, las poblaciones de portadores en la barrera se mantienen relativamente bajas, evitando que las tasas de recombinación aumenten, y dando lugar a una extracción más eficiente de los portadores desde WL. Esta situación se puede observar en las Figuras 3.7.6a y 3.7.6b, que muestran las tasas de escape neto de portadores desde WL hacia la barrera en toda la región de los QDs, simuladas bajo iluminación completa y filtrada, respectivamente, para confinamientos de energía entre 40 y 70 meV,

3. Resultados

considerando dinámica excitónica. La principal diferencia entre las dos situaciones abordadas se da en las capas de QDs cercanas a los contactos de la celda solar, donde las ocupaciones de electrones y huecos son altas debido a la difusión desde los contactos. Para espectro solar completo, la captura desde la barrera hacia WL prevalece sobre el escape hacia el GaAs en varias capas vecinas a la región p^+ , como se ve en el inset de la Figura 3.7.6a. El peor caso se observa para los QDs con confinamiento más profundo. Operando bajo espectro solar filtrado se revierte esta situación, para la cual, además, se incrementan las tasas de escape en las capas próximas al contacto n^+ . Como resultado, la contribución de los QDs a la corriente total se acerca más a la corriente total de fotogeneración, calculada integrando la suma de todas las tasas de fotogeneración en las capas de QDs, lo que conduce a eficiencias de extracción en el rango 73% - 83%.

Es interesante visualizar la variación en la intensidad de los procesos de los portadores con el confinamiento de energía, bajo iluminación con el espectro solar completo, la cual es opuesta según la dinámica de los electrones y huecos. La Figura 3.7.7 muestra el balance entre los tres mecanismos que definen la performance de la QDSC, fotogeneración, recombinación y escape neto desde WL hacia la barrera, en función de $\Delta E^{WL} - \Delta E^{ES}$, en condición de cortocircuito y bajo iluminación con todo el espectro, tanto para transiciones no excitónicas como excitónicas. Tal como se verificó también en la Figura 3.7.4, la suma de las corrientes de escape neto y de recombinación se balancea perfectamente con la corriente de fotogeneración en todos los casos. Para dinámica excitónica, la fracción de portadores que se recombinan es mayor que la de portadores que escapan, y esta fracción aumenta con el confinamiento de energía, al punto tal que para $\Delta E^{WL} - \Delta E^{ES} = 70$ meV prácticamente todos los electrones y huecos fotogenerados en los QDs se pierden por recombinación. Para el modelo no excitónico el escenario es totalmente opuesto. La corriente de escape neto se aproxima a la corriente de fotogeneración total, y para confinamientos más superficiales la recombinación se vuelve despreciable, con lo cual prácticamente todos los electrones y huecos fotogenerados son capaces de alcanzar la barrera, mejorando la respuesta del dispositivo.

3. Resultados

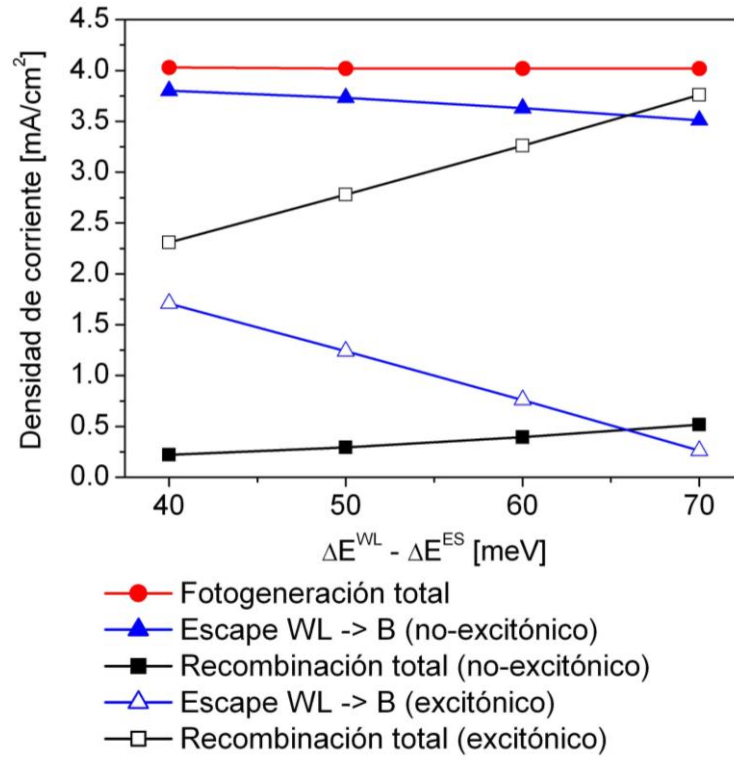


Fig. 3.7.7 Densidades de corriente equivalentes obtenidas después de integrar las tasas de los procesos involucrados (fotogeneración, recombinación y escape desde WL hacia la barrera), tanto para dinámica separada como para excitónica, simuladas a $V=0$ bajo iluminación completa.

3.7.3 Escape no excitónico

En esta sub-sección estudiamos el escape térmico de portadores bajo condición no excitónica. Según se ha demostrado experimentalmente, el escape no excitónico puede ser correlacionado o independiente [175, 177, 184]. La idea ahora es demostrar mediante simulaciones que un modelo no excitónico puede brindar características macroscópicas de las celdas, que se pueden interpretar como propias de una dinámica electrón-hueco correlacionada. En realidad la interpretación de una dinámica correlacionada o no correlacionada puede ser consecuencia de la intensidad del proceso de recombinación respecto al proceso de escape, tal como se mostrará a continuación. La naturaleza del escape de los portadores se investiga aprovechando las posibilidades que ofrece el modelo físico desarrollado. La Figura 3.7.8 muestra cómo varía la fotocorriente aportada por los QDs en cortocircuito, iluminada con el espectro solar completo, en función del ratio entre los tiempos de escape de electrones y huecos desde ES hacia WL, es

3. Resultados

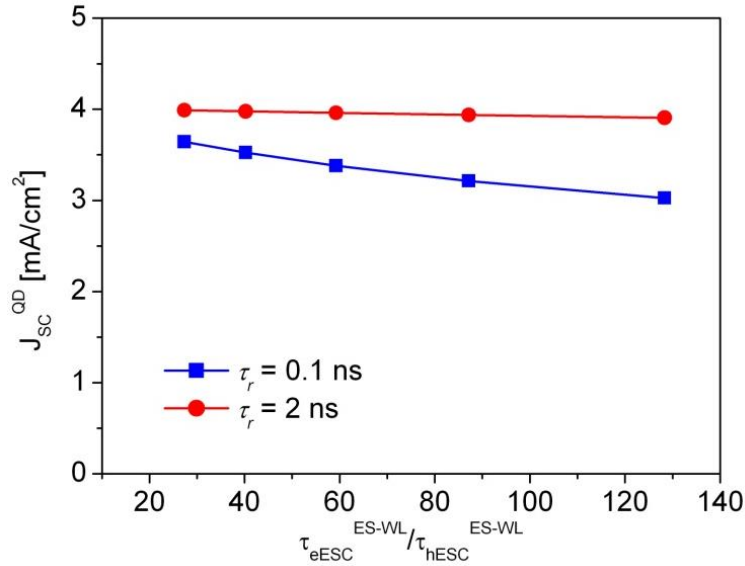


Fig. 3.7.8 Fotocorriente de los QDs en función del ratio entre tiempos de escape de electrones y huecos desde ES hacia WL, para dos QDSCs no excitónicas con diferentes tiempos de recombinación en los QDs, simuladas en cortocircuito bajo iluminación completa. El cambio de la corriente debido a la desviación de τ_{eESC}^{ES-WL} por encima y por debajo de su valor inicial ($\tau_{eESC}^{ES-WL} \cong 60 \tau_{hESC}^{ES-WL}$) se puede leer como una medida de cuán correlacionado es el escape de electrones y huecos.

decir $\tau_{eESC}^{ES-WL} / \tau_{hESC}^{ES-WL}$, para dos valores del tiempo de recombinación. Los tiempos de escape desde GS se mantienen constantes, siendo $\tau_{eESC}^{GS \rightarrow ES} = 7.49$ ps y $\tau_{hESC}^{GS \rightarrow ES} = 0.092$ ps. La curva de cuadrados azules corresponde a la QDSC no excitónica analizada previamente, con tiempo de recombinación radiativa $\tau_r = 0.1$ ns, mientras que la curva con círculos rojos corresponde a una celda con un tiempo de recombinación 20 veces mayor en los tres niveles (GS, ES y WL). La fotocorriente se calcula después de desplazar juntos los niveles ES y GS de electrones unos pocos meV hacia arriba y hacia abajo, lo que equivale a hacer un barrido del tiempo de escape de los electrones desde 0.5 ps hasta 2.38 ps. A partir de la curva de círculos rojos podemos observar que la disminución de la recombinación da lugar a una tendencia que podría interpretarse como un escape correlacionado entre huecos y electrones: los huecos escapan rápido, y como la tasa de recombinación no es lo suficientemente alta para establecer el balance entre todos los procesos, los electrones deben eventualmente escapar siguiendo la dinámica de los huecos. Se arriba a esta conclusión porque a pesar del cambio en τ_{eESC}^{ES-WL} , la fotocorriente de los QDs permanece prácticamente inalterada. Con

3. Resultados

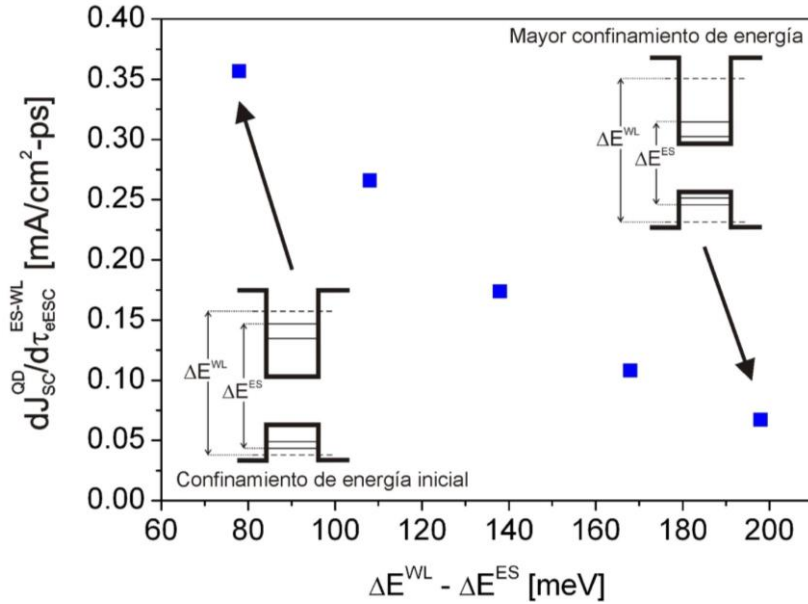


Fig. 3.7.9 Pendiente de la variación lineal de J_{SC}^{QD} con $\tau_{eESC}^{ES \rightarrow WL}$ para QDSCs no excitónicas con confinamiento creciente de los estados de energía. El decrecimiento monotónico de la dependencia de J_{SC}^{QD} con el tiempo de escape es una consecuencia de un proceso de recombinación crecientemente dominante sobre el escape de portadores hacia la barrera.

respecto a la curva de cuadrados azules, por su parte, se desprende que cuanto menor es la tasa de escape de electrones mayor es la probabilidad de recombinación de un par electrón-hueco fotogenerado, lo que hace que la fotocorriente de los QDs disminuya. Recientemente se demostró el escape independiente de portadores dominado por huecos en puntos cuánticos de InGaSb/AlGaSb, a partir de mediciones y cálculos teóricos [184]. Este sistema se caracteriza por un offset de energía localizado principalmente en la banda de conducción, lo que conduce a un confinamiento mucho mayor para electrones que para huecos, un caso similar al de nuestras simulaciones.

Ambas curvas en la Figura 3.7.8 muestran un comportamiento aproximadamente lineal. Las pendientes de estas curvas son representativas en cierta medida del grado de correlación entre electrones y huecos, es decir, cuanto menor es la derivada de J_{SC}^{QD} con respecto a $\tau_{eESC}^{ES \rightarrow WL}$, mayor es la correlación del escape de electrones. La Figura 3.7.9 muestra la tendencia hacia un escape aparentemente correlacionado a medida que el confinamiento de los niveles de los QDs se incrementa, partiendo desde $\Delta E^{WL} - \Delta E^{ES} = 78$ meV. El confinamiento de GS y ES aumenta con el tamaño de los QDs, la energía de estos estados baja a

3. Resultados

niveles más profundos en el pozo de potencial, y la cantidad de energía que los estados se desplazan con el tamaño depende fuertemente del strain compresivo inducido por el desajuste entre las constantes de red [43]. En las simulaciones cuyos resultados se grafican en la Figura 3.7.9, el confinamiento adicional de energía asociado a un aumento hipotético de las dimensiones de los QDs se dividió en partes iguales entre las bandas de conducción y de valencia. El pico del espectro de absorción de GS se redujo desde 1130 meV hasta 1010 meV en pasos de 30 meV, manteniendo sin cambios la separación entre ES y GS. Para cada energía de recombinación de GS se calculó la variación de J_{SC}^{QD} con $\tau_{e_{ESC}}^{ES \rightarrow WL}$, bajo las mismas condiciones de voltaje aplicado e iluminación. Como se puede ver, esta variación se reduce 4 veces y se vuelve prácticamente despreciable a medida que la separación entre WL y ES se acerca a 200 meV. Esta pendiente casi nula se podría interpretar como la consecuencia de un creciente comportamiento correlacionado del escape. En [175], por ejemplo, a partir de mediciones experimentales se infirió que en una distribución bimodal de tamaños de QDs, el escape de portadores desde los QDs más grandes era justamente correlacionado. En realidad, la pendiente nula describe un escenario en el cual el escape reducido de portadores desde los QDs hace que la recombinación se vuelva dominante, de manera tal que cualquier modificación en $\tau_{e_{ESC}}^{ES \rightarrow WL}$ deja de tener influencia sobre la fotocorriente de los QDs. La corriente integrada de recombinación en los QDs crece desde 0.18 a 4.76 veces la corriente integrada de escape, a medida que el confinamiento de energía se incrementa desde 78 a 198 meV.

3.7.4 Respuesta de las QDSCs a la luz solar concentrada: factor de idealidad

La celda de referencia y las QDSCs con diferentes características de escape analizadas previamente, son simuladas ahora bajo iluminación solar concentrada, con el objeto de hallar una relación entre el escape y el factor de idealidad. Se determinan en primer lugar las curvas J - V para concentraciones hasta un máximo de $X = 5$, y se extraen a partir de ellas las corrientes de

3. Resultados

cortocircuito y los voltajes de circuito abierto dependientes de la concentración. Dado que J_{SC} aumenta linealmente con X , y considerando un modelo de diodo con una única exponencial para describir a las celdas, se puede escribir la siguiente expresión para el voltaje de circuito abierto a X soles (V_{OCX}) [185]

$$V_{OCX} = V_{OC1} + n \frac{k_B T}{q} \ln X, \quad (3.7.1)$$

donde V_{OC1} es el voltaje de circuito abierto para 1 sol, n es el factor de idealidad y q es la carga del electrón. El factor de idealidad da una medida de qué tan lejos trabaja un dispositivo tipo diodo del comportamiento de un diodo ideal. El factor n en principio varía en el rango desde 1 (caso ideal) hasta 2, aunque se han reportado celdas solares con valores por encima de este límite, dando cuenta de estructuras de baja calidad [186, 187]. El factor de idealidad es indicativo de los principales procesos de recombinación que tienen lugar en un dispositivo. Un valor de $n = 1$ se asocia con recombinación banda a banda en las áreas neutrales, mientras que $n = 2$ se relaciona con la recombinación a través de defectos en la región de vaciamiento, proceso descrito por la teoría de SRH. De acuerdo a (3.7.1), el factor de idealidad de cada celda solar se puede derivar a partir de un ajuste lineal de V_{OCX} versus $\ln X$. Los resultados de la simulación se muestran en la Figura 3.7.10, y los parámetros de ajuste se enumeran en la Tabla 3.7c.

Es importante notar que el factor de idealidad de la celda de referencia es mayor que todos los valores obtenidos para las celdas con puntos cuánticos. Existen varios trabajos experimentales en la literatura que reportaron factores de idealidad de celdas solares de GaAs del orden de 1.6 [188-191]. Es más, se han caracterizado y presentado recientemente QDSCs con factores de idealidad por debajo de los valores de sus respectivas celdas de GaAs de control [118, 189, 191]. Esto puede estar asociado con diferentes mecanismos de recombinación que ocurren en las capas de QDs, dependiendo de su ubicación dentro del apilamiento. En las capas cerca de los contactos, los estados de los QDs están ocupados por portadores mayoritarios capaces de inducir la captura, relajación y subsiguiente recombinación de portadores minoritarios inyectados a través de la

3. Resultados

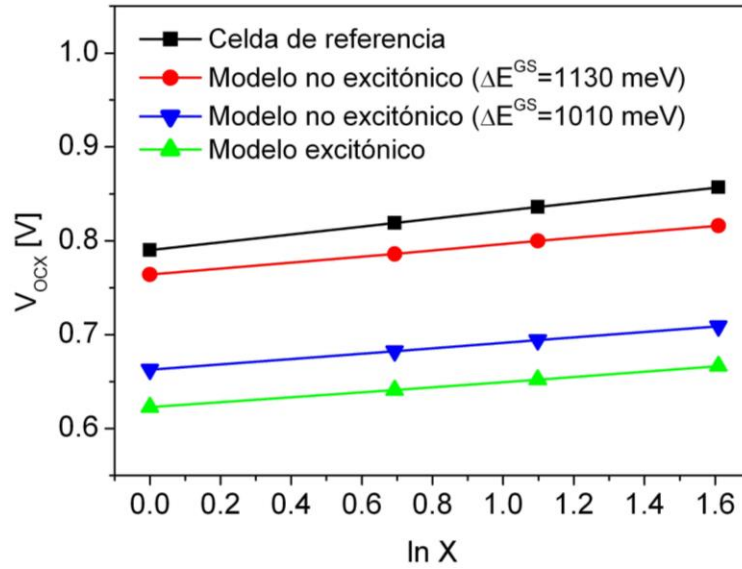


Fig. 3.7.10 Tensión de circuito abierto de las celdas no excitónica, excitónica y de referencia, en función del factor de concentración de luz solar X . Ajustando estas funciones lineales con (3.7.1), se calcula el factor de idealidad de cada celda. La tensión de circuito abierto y el factor de idealidad decrecen con el grado de correlación de electrones y huecos, ya sea porque el escape es correlacionado o excitónico (ver Tabla 3.7c).

Tabla 3.7c Tensión de circuito abierto (1 sol) y factor de idealidad de las celdas bajo estudio, calculadas a partir de los resultados presentados en la Fig. 3.7.10.

Celda	V_{oc1} [mV]	n
Celda de referencia	790	1.6
Modelo no excitónico ($\Delta E^{GS} = 1130$ meV)	764	1.24
Modelo no excitónico ($\Delta E^{GS} = 1010$ meV)	662	1.1
Modelo excitónico	622	1.04

región de carga espacial. Este es un proceso similar a la recombinación banda a banda de portadores minoritarios en el bulk, que conduce a valores de n cercanos a 1. En las capas con bajos factores de ocupación, la probable captura, relajación y recombinación de electrones y huecos se puede comparar con la recombinación de dos portadores minoritarios a través de defectos en la región de carga espacial de una celda convencional. La dinámica de este procesos está estrechamente ligada con las características de captura y emisión de ambos portadores en los QDs, y conduce a valores de n cercanos a 2 [189]. Para la QDSC con escape

3. Resultados

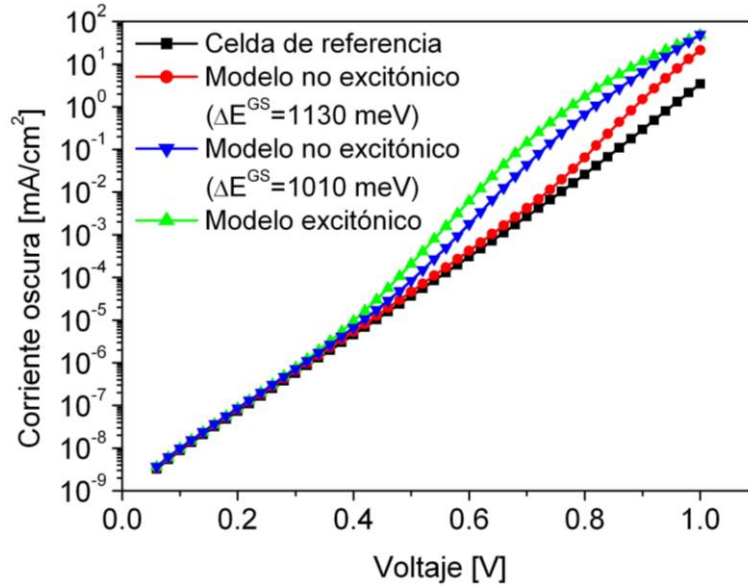


Fig. 3.7.11 Curvas corriente oscura-voltaje de las celdas no excitónica, excitónica y de referencia. Como se puede apreciar las celdas con escape correlacionado y excitónico de portadores tienden a mostrar características corriente-voltaje similares.

excitónico, la alta tasa de recombinación en los QDs provoca una gran disminución de V_{OC1} . Dado que esta recombinación en las capas próximas a los contactos es mucho mayor que la recombinación SRH en el bulk, puntualmente en las áreas que rodean estas capas (hasta tres órdenes de magnitud mayor), esta celda exhibe un factor de idealidad muy cercano a la unidad. La recombinación en las capas de QDs decrece gradualmente y tanto V_{OC} como el factor de idealidad aumentan a medida que la naturaleza del escape de los portadores evoluciona desde excitónica y correlacionada hacia una característica más independiente. A fines de investigar en mayor detalle el rol de la recombinación en la operación de las celdas, se calcula el factor de idealidad local dependiente del voltaje usando la expresión [192]

$$n(V) = \frac{d(V/V_t)}{d(\ln(J))}, \quad (3.7.2)$$

en la cual J es la densidad de corriente oscura, V es el voltaje de polarización y V_t es el voltaje térmico. Las Figuras 3.7.11 y 3.7.12 muestran las curvas corriente oscura-voltaje y las distribuciones del factor de idealidad local de las celdas bajo estudio, respectivamente.

3. Resultados

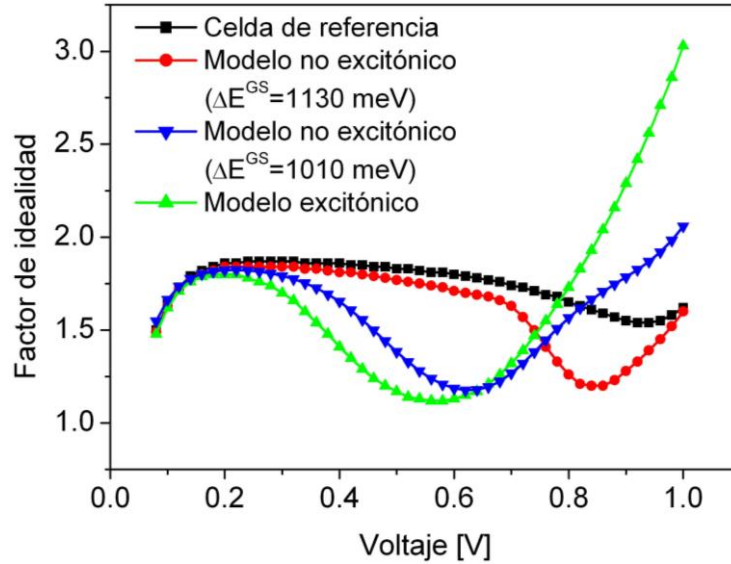


Fig. 3.7.12 Factor de idealidad dependiente del voltaje de las celdas solares analizadas, calculados a partir de las características corriente oscura-voltaje presentadas en la Fig. 3.7.11. La característica correlacionada del escape de portadores en la QDSC no excitónica con mayor confinamiento conduce a una distribución del factor de idealidad local que se aproxima a la del dispositivo excitónico.

Como se puede ver en la Figura 3.7.11, la alta tasa de recombinación en las capas cercanas a las regiones de los contactos contribuye a incrementar significativamente la corriente oscura de la QDSC excitónica. Como se discutió anteriormente, esta recombinación está asociada con un factor de idealidad pequeño, y por esa razón el escape excitónico conduce a un factor de idealidad local aún menor que el de la celda de referencia, como se ve en la Figura 3.7.12. La curva presenta un valle alrededor de los 0.56 V y luego crece abruptamente para voltajes más altos. Las distribuciones del factor de idealidad local de las tres QDSCs mostradas en la Figura 3.7.12 son consistentes entre sí. La polarización a la cual se observan los valores mínimos dependen de la intensidad de los procesos de recombinación. Esto se pudo corroborar repitiendo las simulaciones tras achicar las tasas de recombinación en los QDs. Por ejemplo, incrementando un orden de magnitud los tiempos de recombinación en los QDs de la QDSC no excitónica con $\Delta E^{GS} = 1130$ meV, el mínimo de la curva $n(\bar{V})$ se desplazó 80 mV hacia un valor de voltaje más alto. La relación entre la corriente equivalente de recombinación en el bulk, que es dominada por procesos SRH, y la corriente equivalente de recombinación en los QDs, cae por debajo de uno a un voltaje determinado. Ambas corrientes aumentan con la polarización, aunque la

3. Resultados

corriente de recombinación en los QDs lo hace más abruptamente, dependiendo de la posición de los estados de energía y de las características del escape. El voltaje al cual la corriente de recombinación en los QDs sobrepasa la corriente de recombinación en el bulk crece a medida que se incrementa la constante de tiempo de los procesos de recombinación en GS, ES y WL. En términos generales, el campo eléctrico necesario para que la corriente de recombinación en los QDs supere a la corriente de recombinación con la que compite, decrece a medida que la recombinación de portadores en los QDs ocurre a tasas relativamente más bajas. De acuerdo a las conclusiones extraídas de estas simulaciones, en condiciones de oscuridad la recombinación en los QDs crece con el voltaje de polarización. Esta mayor recombinación primero reduce el factor de idealidad local, siempre que la recombinación radiativa a través de GS sea dominante, y luego produce un incremento de dicho factor a voltajes más altos [188], lo que indica un comportamiento similar al de trampas múltiples [193] que se puede asociar con el aporte creciente de los estados de mayor energía de los QDs a la recombinación.

3. Resultados

3.8 Resumen de los resultados más importantes

Las siguientes Tablas resumen los resultados de mayor relevancia obtenidos a lo largo de este capítulo.

InAs/GaAs QDSCs: Sección 3.2			
20 capas QDs $\tau_r=80$ ps $ND_{QD}=10^{13}$ cm ⁻³	$\Delta E^{GS}: 1110-1170$ meV $N_{QD}=1.2 \times 10^{10}$ cm ⁻²	GaAs SL 50 nm	$J_{SC}: 19.34-19.49$ mA/cm ² ^a $\eta: 11.58\%-11.99\%$ Ratio escape/fotog: 0.59-0.94 ^b
		GaAs SL 37 nm (diseño mejorado ^c)	$J_{SC}=19.52$ mA/cm ² ^a $\eta: 11.84\%-12.05\%$
	$\Delta E^{GS}=1170$ meV $N_{QD}: 1.2 \times 10^{10}-10^{11}$ cm ⁻²	GaAs SL 50 nm	Corr. de escape: 409-551 μ A/cm ² ^d $\eta: 11.99\%-11.81\%$
Observaciones:			
^a J_{SC} y η de la celda de referencia son 19.09 mA/cm ² y 11.83%, respectivamente.			
^b Este ratio empeora a medida que se incrementa N_{QD} .			
^c En la QDSC con "diseño mejorado", las capas de QDs se alejan de las regiones de los contactos.			
^d Para confinamientos más profundos ($\Delta E^{GS} < 1150$ meV) la corriente de escape decrece no monótonicamente con N_{QD} .			

InAs/GaAs QDSCs: Sección 3.3			
$ND_{QD}=10^{13}$ cm ⁻³ $\Delta E^{GS}=1170$ meV 20-100 capas QDs	$\tau_r=80$ ps	$N_{QD}=1.2 \times 10^{10}$ cm ⁻²	$\eta: 11.99\%-12.66\%$ ^a
		$N_{QD}=10^{11}$ cm ⁻²	$\eta: 11.81\%-12.69\%$ ^{a, b}
	$\tau_r=1$ ns	$N_{QD}=1.2 \times 10^{10}$ cm ⁻²	$\eta: 12.03\%-12.86\%$ ^a
		$N_{QD}=10^{11}$ cm ⁻²	$\eta: 12.02\%-13.29\%$ ^a
Observaciones:			
^a η de la celda de referencia es 11.83%.			
^b Para confinamientos más profundos ($\Delta E^{GS} \leq 1110$ meV) la eficiencia decrece tanto con la densidad de QDs como con el número de capas de QDs.			

InAs/GaAs IBSC: Sección 3.4			
$\Delta E^{B-IBn}=317$ meV	$\tau_r=80$ ps	$ND_{QD}=10^{13}$ cm ⁻³	$J_{SC}=24.73$ mA/cm ² ^a $V_{OC}=726$ mV $\eta=12.10\%$
		$ND_{QD}=5 \times 10^{15}$ cm ⁻³ (óptimo)	$J_{SC}=26.76$ mA/cm ² ^b $V_{OC}=729$ mV $\eta=14.64\%$
	$\tau_r=1$ ns	$ND_{QD}=10^{13}$ cm ⁻³	$J_{SC}=27.07$ mA/cm ² ^a $V_{OC}=792$ mV $\eta=16.65\%$
Observaciones:			
^a J_{SC} , V_{OC} y η de la celda de referencia son 19.09 mA/cm ² , 786 mV y 11.83%, respectivamente.			
^b J_{SC} , V_{OC} y η de la celda de referencia con este dopado son 18.93 mA/cm ² , 845 mV y 12.54%, respectivamente.			
X: 1-100 $\tau_r=80$ ps	$\Delta E^{B-IBn}=317$ meV $ND_{QD}=5 \times 10^{15}$ cm ⁻³		$\eta: 14.64\%-5.57\%$ $\eta(X=3)=15.73\%$ (máximo)
	$\Delta E^{B-IBn}=165$ meV $ND_{QD}=10^{13}$ cm ⁻³		$\eta: 14.30\%-19.00\%$

3. Resultados

InAs/GaAs QDSCs: Sección 3.5			
10 capas QDs $N_{QD}=6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$	$\Delta E^{GS}=970 \text{ meV}$	$\tau_r=50 \text{ ps}$	$V_{OC}=637 \text{ mV}$
		$\tau_r=100 \text{ ps}$	$V_{OC}=654 \text{ mV}$
		$\tau_r=1 \text{ ns}$	$V_{OC}=707 \text{ mV}$
	$\Delta E^{GS}=1130 \text{ meV}$	$\tau_r=50 \text{ ps}$	$V_{OC}=762 \text{ mV}$
		$\tau_r=100 \text{ ps}$	$V_{OC}=775 \text{ mV}$
		$\tau_r=1 \text{ ns}$	$V_{OC}=804 \text{ mV}$
	$\Delta E^{GS}=1296 \text{ meV}$	$\tau_r: 50 \text{ ps} - 1 \text{ ns}$	$V_{OC}=806 \text{ mV}$
$\Delta E^{GS}=1420 \text{ meV}$	$\tau_r: 50 \text{ ps} - 1 \text{ ns}$	$V_{OC}=812 \text{ mV}^a$	
Observaciones: ^a Este valor corresponde al voltaje de circuito abierto de la celda de referencia.			

InAs/GaAs QDSCs: Sección 3.6				
10 capas QDs $N_{QD}=6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ $\Delta E^{GS}=970 \text{ meV}$	$\tau_r=1 \text{ ns}$	Dopado uniforme	$ND_{QD}=10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (sin dopar)	$J_{SC}^{QD}=730 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ $\eta=10.22\% (-0.94\%)^a$
			$ND_{QD}=6.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (óptimo)	$J_{SC}^{QD}=1012 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ $\eta=10.43\% (+0.21\%)^b$ $\eta(X=200)=12.47\% \text{ (máximo)}$
			$ND_{QD}=2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$J_{SC}^{QD}=405 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ $\eta=10.10\% (-0.12\%)^b$
		Dopado tipo-delta (δ -doping)	δ -doping= 10^{16} cm^{-3}	$J_{SC}^{QD}=802 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ $\eta=10.28\% (+0.06\%)^b$
			δ -doping= $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}^c$	$J_{SC}^{QD}=1013 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ $\eta=10.42\% (+0.2\%)^b$
			δ -doping= $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$J_{SC}^{QD}=391 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ $\eta=10.00\% (-0.22\%)^b$
	$\tau_r=10 \text{ ns}$	δ -doping a medida (óptimo)	δ -doping a medida (óptimo)	$J_{SC}^{QD}=1080 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ $\eta=10.52\% (+0.3\%)^b$ $\eta(X=100)=12.46\% \text{ (máximo)}$
			δ -doping= $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$J_{SC}^{QD}=983 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ $\eta=11.30\% (+1.08\%)^b$
	Observaciones: ^a Diferencia con respecto a la celda de referencia correspondiente. ^b Diferencia con respecto a la QDSC sin dopar. ^c Cuando la densidad de δ -doping es la misma en todas las capas tipo delta, esta es la densidad que da la mayor eficiencia.			

InAs/GaAs QDSCs: Sección 3.7					
20 capas QDs $N_{QD}=6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ $ND_{QD}=10^{13} \text{ cm}^{-3}$	Dinámica no excitónica	$\Delta E^{WL} - \Delta E^{ES}=78 \text{ meV}$ $\Delta E^{GS}=1130 \text{ meV}$	$\tau_r=0.1 \text{ ns}$	$J_{SC}=24.061 \text{ mA/cm}^2$ $J_{SC} - J_{SC}^{bulk}=3.38 \text{ mA/cm}^2^a$ $dJ_{SC}^{QD}/d\tau_{e_{ESC}}^{ES \rightarrow WL}=0.35$	
			$\tau_r=2 \text{ ns}$	$J_{SC}=24.642 \text{ mA/cm}^2$ $J_{SC} - J_{SC}^{bulk}=3.96 \text{ mA/cm}^2^a$ $dJ_{SC}^{QD}/d\tau_{e_{ESC}}^{ES \rightarrow WL} \sim 0$	
	Dinámica excitónica		$\Delta E^{WL} - \Delta E^{ES}=40 \text{ meV}$ $\Delta E^{GS}=1168 \text{ meV}$	$\tau_r=0.1 \text{ ns}$	$J_{SC}=20.536 \text{ mA/cm}^2$ $J_{SC} - J_{SC}^{bulk}=-0.144 \text{ mA/cm}^2^a$
					$J_{SC}=22.391 \text{ mA/cm}^2$ $J_{SC} - J_{SC}^{bulk}=1.710 \text{ mA/cm}^2^a$
Observaciones: ^a La fotocorriente generada en los QDs bajo iluminación completa es 4.02 mA/cm^2 .					

Capítulo 4

Conclusiones

El trabajo presentado en esta tesis consiste en el desarrollo de un modelo físico exhaustivo para la simulación autoconsistente de celdas solares de puntos cuánticos (QDSCs), y en su aplicación al análisis del impacto de un amplio rango de procesos físicos, parámetros y condiciones de operación sobre la performance de estos dispositivos. El trabajo se focalizó en el estudio de QDSCs de InAs/GaAs, aunque el código computacional implementado ofrece la flexibilidad necesaria para permitir su aplicación a dispositivos basados en otros materiales.

El modelo, que combina ecuaciones de arrastre-difusión para el transporte de portadores en el bulk, y ecuaciones fenomenológicas de tasas para la dinámica de portadores en los estados energéticos subbanda introducidos por los puntos cuánticos (QDs), es un enfoque novedoso capaz de brindar resultados sumamente realistas, tal como se pudo concluir a partir de la muy buena concordancia cualitativa entre las simulaciones y mediciones experimentales publicadas en la literatura.

El objetivo de las simulaciones realizadas fue evaluar la dependencia del funcionamiento de las QDSC con parámetros como el confinamiento de energía de los estados de los QDs, el número de capas de QDs, la densidad de QDs en cada capa, la ubicación de las capas dentro de la estructura de la celda solar, el tiempo de recombinación, el dopado de la región de los QDs, la concentración de luz solar, la naturaleza del escape de portadores desde los QDs y el tiempo de escape de los electrones, entre otros.

La configuración de los niveles de energía de los QDs está asociada con el tamaño de las nanoestructuras, el cual depende del proceso de fabricación empleado. A medida que aumenta el tamaño de los QDs los estados se confinan más profundamente y los portadores necesitan mayor energía térmica para escapar, lo que conduce a un incremento de la ocupación de los niveles de los QDs

4. Conclusiones

y en consecuencia de la recombinación. Se ha demostrado que en las capas cercanas a las regiones de los contactos donde la recombinación es más alta, un incremento adicional de la recombinación invierte la dinámica de los portadores de escape a captura, que reduce la fotocorriente y la eficiencia de la celda. Hemos demostrado que se puede lograr una mejor performance cuando los estados de energía de los QDs son más superficiales, ya que esto mejora la extracción de portadores desde los QDs. Sin embargo, dado que el rango de longitudes de onda absorbidas por los QDs, y por ende la fotocorriente que aportan, aumenta significativamente para confinamientos de energía más profundos, se establece una relación de compromiso entre fotocorriente y recombinación. El aumento de la recombinación reduce además el voltaje de circuito abierto (V_{OC}) de la celda, lo que finalmente puede conducir a eficiencias más bajas.

A fines de reducir la recombinación total en las nanoestructuras, en este trabajo se propuso un diseño mejorado de una QDSC en la cual se acortó la separación uniforme entre capas de QDs, de forma tal que la distancia entre la primera y la última capa a las regiones p^+ y n^+ vecinas sea mayor. Esta nueva disposición reduce considerablemente la recombinación en los QDs cercanos a los contactos, lo que hace que la corriente de la celda solar sea prácticamente independiente del confinamiento de energía. La herramienta de simulación nos permitió encontrar la posición óptima de las capas de QDs y así obtener eficiencias por encima de la eficiencia de la celda solar de referencia.

Se demostró también que la corriente de cortocircuito (J_{SC}) de una QDSC aumenta y el voltaje de circuito abierto disminuye con el número de capas y la densidad (N_{QD}) de QDs. La evolución de la eficiencia de conversión de potencia depende de la recombinación de los portadores, que es el proceso que gobierna la tasa de variación de J_{SC} y V_{OC} con estas dos cantidades. Para tasas altas de recombinación el aumento de la densidad de QDs reduce la eficiencia de la celda, para cualquier número de capas. Demostramos que, incrementando el tiempo de recombinación (τ_r) en las nanoestructuras, la eficiencia de una celda con densidad creciente de QDs mejora enormemente a medida que se incrementa el número de capas de QDs. Para $\tau_r = 1$ ns, 100 capas de QDs y $N_{QD} = 10^{11}$ cm⁻², se obtuvo una eficiencia 1.46% mayor que la de la celda de control. Encontramos

4. Conclusiones

también que el mínimo número de capas a ser embebido en una estructura *p-i-n* a fines de lograr una mejor eficiencia aumenta con la tasa de recombinación. Este número de capas depende a su vez de la densidad de QDs, y el modelo desarrollado resulta extremadamente útil para determinarlo.

Con respecto a otros modelos existentes, demostramos que el modelo simple de arrastre-difusión basado en la teoría de la banda intermedia (IB) no ofrece resultados confiables cuando se lo aplica a la simulación de QDSCs, contrariamente a lo que ocurre con el modelo propuesto en esta tesis. De hecho para una misma QDSC, obtuvimos eficiencias por debajo y por encima del valor calculado para la celda de referencia aplicando respectivamente nuestro modelo y el modelo IB. De acuerdo a las comparaciones hechas con mediciones, los resultados arrojados por nuestro modelo están en total sintonía con datos experimentales relacionados con estructuras similares. Por otro lado, creemos que el modelo IB presentado en este trabajo, formulado como un caso particular de nuestro modelo más sofisticado, brinda resultados más exactos con respecto a otros abordajes similares cuando se lo aplica al estudio de IBSCs en general, en las cuales el proceso de absorción de dos fotones no está presente. Esto se debe principalmente a la incorporación del proceso de escape térmico en lugar del escape inducido por fotones desde la IB hacia la banda de conducción que, tal como se ha demostrado, ocurre solo en materiales específicos bajo condiciones controladas.

En este trabajo se ha puesto especial énfasis en la influencia del tiempo de recombinación en los QDs sobre las características de la celda solar. Se adoptaron una serie de valores para τ_r en las simulaciones, en el rango de 80 ps a 10 ns. Aunque 80 ps es un tiempo corto que eventualmente podría conducir a un escenario pesimista, es un valor totalmente viable que incluso nos permitió ajustar muy bien mediciones experimentales reportadas por otros investigadores. Con respecto a este parámetro, una de las conclusiones más relevantes a las que se pudo arribar es que el aumento del tiempo de recombinación reduce la degradación de V_{OC} causada por los QDs, siendo esta degradación más pronunciada a medida que el confinamiento de energía de los estados de los QDs se hace más profundo.

4. Conclusiones

Hemos verificado también que dopando la región de los QDs con impurezas donoras, ya sea uniformemente o insertando capas tipo delta, la contribución de los QDs a la fotocorriente de la celda solar cambia no monotónicamente, mostrando un máximo a una densidad de dopado particular. El modelo desarrollado nos permitió determinar, para las estructuras simuladas, las concentraciones de dopado óptimas que maximizan la corriente de escape y por ende la eficiencia de la celda. Analizando las diferentes tasas en cada capa de QDs, fuimos capaces también de perfilar a medida los dopados de modo de reducir aún más la recombinación e incrementar la eficiencia. La mejor performance se logró para la QDSC con dopado delta a medida y $\tau_r = 10$ ns, para la cual las simulaciones arrojaron una eficiencia 1.08% superior a la celda de referencia sin dopar. A partir de las simulaciones de las celdas con dopado delta y uniforme óptimos bajo iluminación solar concentrada, podemos concluir que existe un factor de concentración (X) por debajo del cual la QDSC con dopado delta óptimo ofrece una mejor eficiencia, y por encima del cual la celda con dopado uniforme óptimo muestra una mejor performance.

Otro importante hallazgo para destacar es la influencia positiva de la desincronización entre la dinámica de electrones y huecos sobre los valores de J_{SC} y V_{OC} de la QDSC. Cuando la naturaleza del escape de portadores desde los QDs es no excitónica, los tiempos de escape de los huecos son más cortos y esto conduce al incremento usual de la fotocorriente de la celda, gracias a la contribución de los QDs, y también a la no deseada reducción de V_{OC} . Se puede concluir a partir de nuestras simulaciones que la dinámica del escape de los portadores, dependiente de la configuración de los niveles de energía, afecta fuertemente tanto a J_{SC} como a V_{OC} . Cuando el escape es excitónico, por otro lado, hemos demostrado que un efecto no aditivo de la corriente aportada por los QDs degrada la fotocorriente total de la celda. Esto constituye una explicación teórica sólida sobre mediciones experimentales publicadas en la literatura exhibiendo este comportamiento. El efecto no aditivo disminuye a medida que el confinamiento de energía también disminuye. Para el caso no excitónico, las simulaciones realizadas introduciendo perturbaciones en el tiempo de escape de los electrones desde ES hacia WL, nos permitieron establecer que la no variación

4. Conclusiones

de la fotocorriente de los QDs podría ser una señal de escape correlacionado de electrones y huecos, siempre que la relación entre las corrientes de recombinación y escape permanezca por debajo de uno.

Las simulaciones realizadas a lo largo de esta tesis han dilucidado satisfactoriamente numerosos aspectos físicos de la operación de las QDSCs. Los resultados obtenidos respecto a la operación fotovoltaica de las celdas de InAs/GaAs concuerdan muy bien, desde el punto de vista cualitativo, con evidencias experimentales disponibles en la literatura reciente, que hasta el momento se mantienen muy alejadas de las predicciones tan prometedoras de la teoría del balance detallado. A partir de las simulaciones podemos concluir que los principales desafíos en el desarrollo de QDSCs de alta eficiencia son: la promoción a temperatura ambiente de la absorción de fotones en dos pasos, acompañada por el desacoplamiento térmico entre los QDs y la banda de conducción de la barrera de modo de preservar V_{OC} ; la ampliación del espectro de absorción; y la reducción de la recombinación, lo que se podría llevar a cabo a partir de la introducción de QDs con alineamiento de bandas tipo II en el GaAs, como sucede por ejemplo con los QDs de GaSb. El modelo desarrollado constituye una herramienta extremadamente útil para el abordaje de estos estudios, que serán parte de las actividades de investigación a desarrollar próximamente.

Referencias

- [1] W. Shockley, H. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510-519.
- [2] M. A. Green, Third generation photovoltaics: ultra-high conversion efficiency at low cost, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 9 (2001) 123-135.
- [3] A. Luque, A. Martí, Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 5014-5017.
- [4] A. Luque, A. Martí, The intermediate band solar cell: progress toward the realization of an attractive concept, *Adv. Mater.* 22 (2010) 160-174.
- [5] D. Guimard, R. Morihara, D. Bordel, K. Tanabe, Y. Wakayama, M. Nishioka, Y. Arakawa, Fabrication of InAs/GaAs quantum dot solar cells with enhanced photocurrent and without degradation of open circuit voltage, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) (203507-1-203507- 3).
- [6] X. J. Shang, J. F. He, H. L. Wang, M. F. Li, Y. Zhu, Z. C. Niu, Y. Fu, Effect of built-in electric field in photovoltaic InAs quantum dot embedded GaAs solar cell, *Appl. Phys. A* 103 (2011) pp. 335-341.
- [7] K. Sablon, J. W. Little, V. Mitin, A. Sergeev, N. Vagidov, K. Reinhardt, Strong enhancement of solar cell efficiency due to quantum dots with built-in charge, *Nano Lett.* 11 (2011) 2311-2317.
- [8] G. Jolley, L. Fu, H. F. Lu, H. H. Tan, C. Jagadish, The role of intersubband optical transitions on the electrical properties of InGaAs/GaAs quantum dot solar cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 21 (2013) 736-746.
- [9] S. Hubbard, D. Wilt, S. Bailey, D. Byrnes, R. Raffaele, OMVPE grown InAs quantum dots for application in nanostructured photovoltaics, in: *Proceedings of 4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion 2006* , 118-121.
- [10] COM(2011) 808 - Horizon 2020 - The Framework Programme for Research and Innovation, European Commission, 2011.
- [11] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. Magorian Friedlmeier and M. Powalla, Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%, *phys. stat. sol. (RRL)* 9, 1 (2015) 28-31.

Referencias

- [12] L. Tsakalacos, Nanostructures for photovoltaics, *Mater. Sci. Eng. R* 62 (2008) 175-189.
- [13] A. Luque, A. Martí and C. Stanley, Understanding intermediate-band solar cells, *Nature Photonics* 6 (2012) pp. 146–152.
- [14] T. Stelzner, M. Pietsch, G. Andra, F. Falk, E. Ose, S. Christiansen, Silicon nanowire-based solar cells, *Nanotechnology* 19 (2008) (295203-1-295203-4).
- [15] K. Sun, A. Kargar, N. Park, K. N. Madsen, P. W. Naughton, T. Bright, Y. Jing, D. Wang, Compound semiconductor nanowire solar cells, *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* 17 (2011) 1033-1049.
- [16] R. R. LaPierre, A. C. E. Chia, S. J. Gibson, C. M. Haapamaki, J. Boulanger, R. Yee, P. Kuyanov, J. Zhang, N. Tajik, N. Jewell, K. M. A. Rahman, III–V nanowire photovoltaics: review of design for high efficiency, *Phys. Status Solidi RRL* 7 (2013) 815-830.
- [17] K.W.J. Barnham, I. Ballard, J.P. Connolly, N.J. Ekins-Daukes, B.G. Klufftinger, J. Nelson, C. Rohr, Quantum well solar cells, *Physica E* (2002) 27-36.
- [18] M. Mazzer, K.W.J. Barnham, I.M. Ballard, A. Bessiere, A. Ioannides, D.C. Johnson, M.C. Lynch, T.N.D. Tibbits, J.S. Roberts, G. Hill, C. Calder, Progress in quantum well solar cells, *Thin Solid Films* 511-512 (2006) 76-83.
- [19] V. Aroutiounian, S. Petrosyan, A. Khachatryan, and K. Touryan, Quantum dot solar cells, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 2268-2271.
- [20] A.J. Nozik, Quantum dot solar cells, *Physica E* (2002) 115-120.
- [21] A. Martí, E. Antolín, C. R. Stanley, C. D. Farmer, N. López, P. Díaz, E. Cánovas, P. G. Linares, A. Luque, Production of photocurrent due to intermediate-to-conduction-band transitions: a demonstration of a key operating principle of the intermediate-band solar cell, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) (247701-1-247701-4).
- [22] D. Bimberg, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, Wiley, New York, 1999.
- [23] S. Franchi, G. Trevisi, L. Seravalli, and P. Frigeri, Quantum dot nanostructures and molecular beam epitaxy, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 47, no. 23, pp. 166–195, 2003.

Referencias

- [24] L. Goldstein, F. Glas, J.Y. Marzin, M.N. Charasse, G. Le Roux, Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained layer superlattices, *Appl. Phys. Lett.*, 47, (1985) 1099.
- [25] M. Grundmann, O. Stier, D. Bimberg, InAs-GaAs pyramidal QDs: strain distribution, optical phonons and electronic structure, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 11969-11981.
- [26] Z.R. Wasilewski, S. Fafard, J.P. McCaffrey, Size and shape engineering of vertically stacked self-assembled quantum dots, *Journal of Crystal Growth*, Volumes 201–202, (1999) pp. 1131-1135.
- [27] Shoji, Yasushi and Narahara, Kohei and Tanaka, Hideharu and Kita, Takashi and Akimoto, Katsuhiko and Okada, Yoshitaka, Effect of spacer layer thickness on multi-stacked InGaAs quantum dots grown on GaAs (311)B substrate for application to intermediate band solar cells, *Journal of Applied Physics*, 111 (2012) 074305.
- [28] S. Tomic, T. S. Jones, and N. M. Harrison, Absorption characteristics of a quantum dot array induced intermediate band: Implications for solar cell design, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 263105.
- [29] Kim, N. H. and Ramamurthy, P. and Mawst, L. J. and Kuech, T. F. and Modak, P. and Goodnough, T. J. and Forbes, D. V. and Kanskar, M., Characteristics of InGaAs quantum dots grown on tensile-strained GaAs_{1-x}P_x, *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 093518.
- [30] Zhang, Wei and Uesugi, Katsuhiko and Suemune, Ikuo, The application of an InGaAs/GaAsN strain-compensated superlattice to InAs quantum dots, *Journal of Applied Physics* 99 (2006) 103103.
- [31] Oshima, Ryuji and Hashimoto, Takayuki and Shigekawa, Hidemi and Okada, Yoshitaka, Multiple stacking of self-assembled InAs quantum dots embedded by GaNAs strain compensating layers, *Journal of Applied Physics* 100 (2006) 083110.
- [32] Laghumavarapu, R. B. and El-Emawy, M. and Nuntawong, N. and Moscho, A. and Lester, L. F. and Huffaker, D. L., Improved device performance of InAs/GaAs quantum dot solar cells with GaP strain compensation layers, *Applied Physics Letters* 91 (2007) 243115.

Referencias

- [33] M. A. Cusack, P. R. Briddon, and M. Jaros, Electronic structure of InAs/GaAs self-assembled quantum dots, *Phys. Rev. B* 54, 4 (1996) p. 2300.
- [34] C. Pryor, Eight-band calculations of strained InAs/GaAs quantum dots compared with one-, four-, and six-band approximations, *Phys. Rev. B*, 57, 12 (1998) pp. 7190-7195.
- [35] R. Heitz, I. Mukhametzhanov, A. Madhukar, A. Hoffmann and D. Bimberg, Temperature dependent optical properties of self-organized InAs/GaAs quantum dots, *Journal of Electronic Materials* 28, 5 (1999) pp. 520-527.
- [36] R. Heitz, I. Mukhametzhanov, O. Stier, A. Hoffmann, A. Madhukar and D. Bimberg, Electronic Properties of InAs/GaAs Quantum Dots, in *Physics and Applications of Semiconductor Quantum Structures*, ed. J.-C. Woo and T. Yao, IOP Publishing, Bristol (2001) pp. 1-20.
- [37] W. Yang, R. R. Lowe-Webb, H. Lee and P. C. Sercel, Effect of carrier emission and retrapping on luminescence time decays in InAs/GaAs quantum dots, *Phys. Rev. B* 56, 20 (1997) pp. 13314-13320.
- [38] P. N. Brounkov, A. A. Suvorova, M. V. Maximov, A. F. Tsatsul'nikov, A. E. Zhukov, A. Yu. Egorov, A. R. Kovsh, S. G. Konnikov, T. Ihn, S. T. Stoddart, L. Eaves, P. C. Main, Electron escape from self-assembled InAs/GaAs quantum dot stacks, *Physica B* 249-251 (1998) pp. 267-270.
- [39] D. A. Yarotski, R. D. Averitt, N. Negre, S. A. Crooker, A. J. Taylor, G. P. Donati, A. Stintz, L. F. Lester, and K. J. Malloy, Ultrafast carrier relaxation dynamics in self-assembled InAs/GaAs quantum dots, *J. Opt. Soc. Am. B* 19 (2002) pp. 1480-1484.
- [40] W. -H. Chang, W. Y. Chen, T. M. Hsu, N. -T. Yeh, and J. -I. Chyi, Hole emission processes in InAs/GaAs self-assembled quantum dots, *Phys. Rev. B* 66, 19 (2002) p. 195337.
- [41] T. Piwonski, I. O'Driscoll, J. Houlihan, G. Huyet, R. J. Manning and A. V. Uskov, Carrier capture dynamics of InAs/GaAs quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) p. 122108.
- [42] V. N. Nevedomskii, N. A. Berta, V. V. Chaldysheva, V. V. Preobrazhenskiib, M. A. Putyatob, and B. R. Semyagin, Electron microscopy of

Referencias

GaAs structures with InAs and As quantum dots, *Semiconductors* 45, 12 (2011) pp. 1580–1582.

[43] I. Saidi, K. Sellami, M. Yahyaoui, C. Testelin and K. Boujdaria, Electron and hole energy levels in InAs/GaAs quantum dots: Size and magnetic field effects, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) p. 033703.

[44] M. Califano and P. Harrison, Presentation and experimental validation of a single-band, constant-potential model for self-assembled InAs/GaAs quantum dots, *Phys. Rev. B*, 61, 16 (2000) pp. 10959-10965.

[45] R. Wetzler, A. Wacker, E. Schöll, C. M. A. Kapteyn, R. Heitz, and D. Bimberg, Capacitance–voltage characteristics of InAs/GaAs quantum dots embedded in a pn structure, *Applied Physics Letters* 77, 11 (2000) p. 1671.

[46] A. Sellai, P. Kruszewski, A. Mesli, A. R. Peaker and M. Missous, Electrical characteristics of InAs self-assembled quantum dots embedded in GaAs using admittance spectroscopy, *Journal of Nanophotonics* 6, 1 (2012) p. 063502.

[47] R. Oshima, A. Takata, and Y. Okada, Strain-compensated InAs/GaNAs quantum dots for use in high-efficiency solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 083111.

[48] Yoshitaka Okada, Takayuki Morioka, Katsuhisa Yoshida, Ryuji Oshima, Yasushi Shoji, Tomoya Inoue and Takashi Kita, Increase in photocurrent by optical transitions via intermediate quantum states in direct-doped InAs/GaNAs strain-compensated quantum dot solar cell, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 024301.

[49] H.Y. Liu, M.J. Steer, T.J. Badcock, D.J. Mowbray, M.S. Skolnick, P. Navaretti, K.M. Groom, M. Hopkinson, R.A. Hogg, Long-wavelength light emission and lasing from InAs/GaAs quantum dots covered by a GaAsSb strain-reducing layer, *Applied Physics Letters* 86 (2005) 143108-1–143108-3.

[50] Yu-An Liao, Wei-Ting Hsu, Pei-Chin Chiu, Jen-Inn Chyi, and Wen-Hao Chang, Effects of thermal annealing on the emission properties of type-II InAs/GaAsSb quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 053101.

[51] D. Guimard, M. Nishioka, S. Tsukamoto, Y. Arakawa, Effect of antimony on the density of InAs/Sb:GaAs(1 0 0) quantum dots grown by metalorganic chemical–vapor deposition, *Journal of Crystal Growth* 298 (2007) 548–552.

- [52] Wei-Sheng Liu, Hong-Ming Wu, Fu-Hsiang Tsao, Tsan-Lin Hsu, Jen-Inn Chyi, Improving the characteristics of intermediate-band solar cell devices using a vertically aligned InAs/GaAsSb quantum dot structure, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol 105 (2012) pp. 237-241.
- [53] C. G. Bailey, D. V. Forbes, S. J. Polly, Z. S. Bittner, Y. Dai, Ch. Mackos, R. P. Raffaele, S. M. Hubbard, Open-circuit voltage improvement of InAs/GaAs quantum-dot solar cells using reduced InAs coverage, *IEEE J. Photovolt.* 4 (2012) 269-275.
- [54] A. Markus, J. X. Chen, O. Gauthier-Lafaye, J. -G. Provost, C. Paranthoën, A. Fiore, Impact of intraband relaxation on the performance of a quantum-dot laser, *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* 9 (2003) 1308-1314.
- [55] I. O'Driscoll, T. Piwonski, C.-F. Schleussner, J. Houlihan, G. Huyet, and R. Manning, Electron and hole dynamics of InAs/GaAs quantum dot semiconductor optical amplifiers, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91 (2007.) p. 071111.
- [56] I. Magnusdottir, A. V. Uskov, S. Bischoff, B. Tromborg, and J. Mørk, One- and two-phonon capture processes in quantum dots, *J. Appl. Phys.*, vol. 92 (2002) pp. 59821-1–59821-9.
- [57] N. Majer, K. Ludge, J. Gomis-Bresco, S. Dommers-Volkel, U. Woggon and E. Scholl, Impact of carrier–carrier scattering and carrier heating on pulse train dynamics of quantum dot semiconductor optical amplifiers, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99 (2011) pp. 131102-1–131102-3.
- [58] S. Birner, T. Zibold, T. Andlauer, T. Kubis, M. Sabathil, A. Trellakis and P. Vogl, Nextnano: general purpose 3-D simulations, *IEEE Trans. Electron Devices*, 54 (2007) pp. 2137–2142.
- [59] Ch. G. Bailey, D. V. Forbes, R. P. Raffaele and S. M. Hubbard, Near 1 V open circuit voltage InAs/GaAs quantum dot solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) p. 163105.
- [60] K. Sablon, J. Little, N. Vagidov, Y. Li, V. Mitin, A. Sergeev, Conversion of above- and below-bandgap photons via InAs quantum dot media embedded into GaAs solar cell, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) (253904-1-253904-5).

Referencias

- [61] G. Jolley, H. F. Lu, L. Fu, H. H. Tan, Ch. Jagadish, Electron-hole recombination properties of In_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs quantum dot solar cells and the influence on the open circuit voltage, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) p. 123505.
- [62] M. Gioannini, A. Cedola, N. Di Santo, F. Bertazzi, F. Cappelluti, Simulation of quantum dot solar cells including carrier intersubband dynamics and transport, *IEEE J. Photovolt.* 3 (2013) 1271-1278.
- [63] K. Tanabe, D. Guimard, D. Bordel and Y. Arakawa, High-efficiency InAs/GaAs quantum dot solar cells by metalorganic chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters*, 100 (2012) p. 193905.
- [64] S. J. Polly, D. V. Forbes, K. Driscoll, S. Hellstrom, S. M. Hubbard, Delta-doping effects on quantum-dot solar cells, *IEEE J. Photovolt.* 4 (2014) 1079-1085.
- [65] X. Yang, K. Wang, Y. Gu, H. Ni, X. Wang, T. Yang, Z. Wang, Improved efficiency of InAs/GaAs quantum dots solar cells by Si-doping, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 113 (2013) 144-147.
- [66] N. J. Ekins-Daukes, K. W. J. Barnham, J. P. Connolly, J. S. Roberts, J. C. Clark, G. Hill, M. Mazzer, Strain-balanced GaAsP/InGaAs quantum well solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 4195–4197.
- [67] A. Martí, L. Cuadra, A. Luque, Quasi drift-diffusion model for the quantum dot intermediate band solar cell, *IEEE Trans. Electron Devices*, 49 (2002) 1632-1639.
- [68] V. Aroutiounian, S. Petrosyan, A. Khachatryan, Studies of the photocurrent in quantum dot solar cells by the application of a new theoretical model, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 89 (2005) 165-173.
- [69] A. Luque, A. Martí, N. López, E. Antolín, E. Cánovas, C. Stanley, C. Farmer, P. Díaz, Operation of the intermediate band solar cell under non-ideal space charge region conditions and half filling of the intermediate band, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) (094503-1-094503-9).
- [70] A. S. Lin, W. Wang, J. D. Phillips, Model for intermediate band solar cells incorporating carrier transport and recombination, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) (064512-1-064512-8).

Referencias

- [71] K. Yoshida, Y. Okada, N. Sano, Self-consistent simulation of intermediate band solar cells: effect of occupation rates on device characteristics, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) (133503-1-133503-3).
- [72] R. Strandberg, T. Reenaas, Drift-diffusion model for intermediate band solar cells including photofilling effects, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 19 (2011) 19-32.
- [73] I. Tobías, A. Luque, A. Martí, Numerical modeling of intermediate band solar cells, *Semicond. Sci. Technol.* 26 (2011) (014031-1-014031-8).
- [74] Ch. Ch. Lin, M. H. Tan, Ch. P. Tsai, K. Y. Chuang, T. S. Lay, Numerical study of quantum-dot-embedded solar cells, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 19 (2013) (4000110-1-4000110-10).
- [75] T. Nozawa, Y. Arakawa, Theoretical analysis of multilevel intermediate band solar cells using drift-diffusion model, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) (243102-1-243102-8).
- [76] N. Tessler and G. Eisenstein, On carrier injection and gain dynamics in quantum well lasers, *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 29, no. 6 (1993) pp. 1586--1594.
- [77] D. Gready and G. Eisenstein, Carrier dynamics in tunneling injection quantum dot lasers, *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 46, no. 11 (2010) pp. 1611--1618.
- [78] B. K. Ridley, Hot electrons in low dimensional structures, *Rep. Prog. Phys.*.. vol. 54 (1991) pp. 169-256.
- [79] P.-F. Xu, T. Yang, H.-M. Ji, Y.-L. Cao, Y.-X. Gu, Y. Liu, W.-Q. Ma, Z.-G. Wang, Temperature-dependent modulation characteristics for 1.3 μm InAs/GaAs quantum dot lasers, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) (013102-1-013102-5).
- [80] M. Gioannini, Analysis of the optical gain characteristics of semiconductor quantum-dash materials including the band structure modifications due to the wetting layer, *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 42, no. 3 (2006) pp. 331-340.
- [81] T. W. Berg, S. Bischoff, I. Magnusdottir, and J. Mork, Ultrafast gain recovery and modulation limitations in self-assembled quantum-dot devices, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 13, no. 6 (2001) pp. 541--543.

Referencias

- [82] T. R. Nielsen, P. Gartner and F. Jahnke, Many-body theory of carrier capture and relaxation in semiconductor quantum-dot lasers, *Phys. Rev. B*, vol. 69 (2004) p. 235314.
- [83] Y. Dai, S. Polly, S. Hellström, K. Driscoll, D. V. Forbes, S. M. Hubbard, P. J. Rolland, R. J. Ellingson, Effects of electric field on thermal and tunneling carrier escape in InAs/GaAs quantum dot solar cells, *Proc. of SPIE 8981* (2014) (898106-1-898106-6).
- [84] S. Selberherr, Analysis and simulation of semiconductor devices, Springer-Verlag (1984).
- [85] S. Højfeldt and J. Mørk, Modeling of Carrier Dynamics in Quantum-Well Electroabsorption Modulators, *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.*, vol.8, no.6 (2002) pp.1265-1276.
- [86] D. M. Caughey and R. E. Thomas, Carrier mobilities in silicon empirically related to doping and field, *Proc. IEEE*, vol. 55 (1967) pp.2192-2193.
- [87] V. Palankovski and R. Quay, Analysis and simulation of heterostructure devices, Springer-Verlag (2004).
- [88] K. Lüdge and E. Schöll, Quantum-Dot Lasers - Desynchronized Nonlinear Dynamics of Electrons and Holes, *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 45, no. 11 (2009) pp. 1396-1403.
- [89] T. Muller, F. F. Schrey, G. Strasser and K. Unterrainer, Ultrafast intraband spectroscopy of electron capture and relaxation in InAs/GaAs quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) pp. 3572-3574.
- [90] H. Jiang and J. Singh, Nonequilibrium distribution in quantum dots lasers and influence on laser spectral output, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) pp. 7438-7442.
- [91] A. Markus, M. Rossetti, V. Calligari, J. X. Chen and A. Fiore, Role of thermal hopping and homogeneous broadening on the spectral characteristics of quantum dot lasers, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) p. 104506.
- [92] ASTM G173-03(2012), Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, www.astm.org.
- [93] H. J. Moller, Semiconductor for solar cells, Artech House (1993).

Referencias

- [94] A. F. Franz, G. A. Franz, S. Selberherr, C. Ringhofer, P. Markowich, Finite Boxes - A generalization of the finite-difference method suitable for semiconductor device simulation, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 30, n. 9 (1983) pp. 1070-1082.
- [95] P. Markowich, *The stationary semiconductor device equations*, Springer-Verlag (1986).
- [96] P. Markowich and C. A. Ringhofer, A singularly perturbed boundary value problem modelling a semiconductor device, *SIAM J. Appl. Math.*, vol. 44 n. 2 (1984) pp. 231–256.
- [97] K. Kramer and W. Hitchon, *Semiconductor devices: a simulation approach*, Prentice Hall (1997).
- [98] D. Scharfetter and H. Gummel, Large-signal analysis of a silicon read diode oscillator, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 16 (1969) pp. 64-77.
- [99] B. V. Ghokale, Numerical solutions for a one-dimensional silicon n-p-n transistor, vol. 17 (1970) pp. 594-602.
- [100] K. H. Gummel, "A self-consistent iterative scheme for the one-dimensional steady-state transistor calculations," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 11 (1964) p. 455.
- [101] E. M. Buturla and P. E. Cottrell, Simulation of semiconductor transport using coupled and decoupled solution techniques, *Solid-state Electr.* vol. 23, pp. 331-334.
- [102] C. Rafferty, M. Pinto, R. W. Dutton, Iterative Methods in Semiconductor Device Simulation, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 32 (1985) pp. 2018-2027.
- [103] D. Vasileska and S. Goodnick, *Computational electronics*, Morgan & Claypool (2006).
- [104] P. Deuflhard, A modified Newton method for the solution of ill-conditioned systems of nonlinear equations with application to multiple shooting, *Numer. Math.* Vol. 22 (1974) pp. 289-315.
- [105] R. E. Bank and D. J. Rose, Parameter selection for Newton-like methods applicable to nonlinear partial differential equations, *SIAM J. Numer. Anal.*, vol. 17(6) (1980) pp. 806–822.

Referencias

- [106] Synopsis Inc., <http://www.synopsis.com>.
- [107] J. S. Kim and I. H. Bae, Optical properties of wetting layer in InAs quantum dots at different growth temperatures, *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 42 (2003) pp. S483-S486.
- [108] S. M. Hubbard, C. Plourde, Z. Bittner, Ch. G. Bailey, M. Harris, T. Bald, M. Bennett, D. V. Forbes, R. Raffaele, InAs quantum dot enhancement of GaAs solar cells, in 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2010), pp.001217-001222.
- [109] S. M. Hubbard, Ch. G. Bailey, R. Aguinaldo, S. Polly, D. V. Forbes, R. P. Raffaele, Characterization of quantum dot enhanced solar cells for concentrator photovoltaics, in 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2009), pp. 90-95.
- [110] K. A. Sablon, J. W. Little, K. A. Olver, Zh. M. Wang, V. G. Dorogan, Yu. I. Mazur, G. J. Salamo, and F. J. Towner, Effects of AlGaAs energy barriers on InAs/GaAs quantum dot solar cells, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) p. 074305.
- [111] A. V. Semichaevsky and H. T. Johnson, Carrier transport in a quantum dot solar cell using semiclassical and quantum mechanical models, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 108 (2013) pp. 189-199.
- [112] P. Howe, E. C. Le Ru, E. Clarke, R. Murray and T. S. Jones, Quantification of segregation and strain effects in InAs/GaAs quantum dot growth, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) p. 113511.
- [113] P. Howe, B. Abbey, E.C. Le Ru, R. Murray and T.S. Jones, Strain-interactions between InAs/GaAs quantum dot layers, *Thin Solid Films* vol. 464-465 (2004) pp. 225-228.
- [114] S. M. Hubbard, R. Raffaele, R. Robinson, Ch. Bailey, D. Wilt, D. Wolford, W. Maurer and Sh. Bailey, Growth and characterization of InAs quantum dot enhanced photovoltaic devices, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* vol. 1017 (2007) p. 1017-DD13-11.
- [115] R. Suzuki, T. Miyamoto, T. Sengoku and F. Koyama, Reduction of spacer layer thickness of InAs quantum dots using GaNAs strain compensation layer, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) p. 141110.

Referencias

- [116] F. K. Tutu, I. R. Sellers, M. G. Peinado, C. E. Pastore, S. M. Willis, A. R. Watt, T. Wang and H. Y. Liu, Improved performance of multilayer InAs/GaAs quantum-dot solar cells using a high-growth-temperature GaAs spacer layer, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) p. 046101.
- [117] D. Zhou, P. E. Vullum, G. Sharma, S. F. Thomassen, R. Holmestad, T. W. Reenaas and B. O. Fimland, Positioning effects on quantum dot solar cells grown by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 96, (2010) p. 083108.
- [118] K. Driscoll, M. F. Bennett, S. J. Polly, D. V. Forbes, S. M. Hubbard, Effect of quantum dot position and background doping on the performance of quantum dot enhanced GaAs solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) (023119-1-023119-5).
- [119] S. M. Hubbard, A. Podell, Ch. Mackos, S. Polly, Ch. G. Bailey and D. V. Forbes, Effect of vicinal substrates on the growth and device performance of quantum dot solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 108 (2013) 256-262.
- [120] A. Luque and A. Martí, A metallic intermediate band high efficiency solar cell, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 9 (2001) 73-86.
- [121] L. Cuadra, A. Martí and A. Luque, Influence of the overlap between the absorption coefficients on the efficiency of the intermediate band solar cell, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 51, n. 6, (2004) pp. 1002-1007.
- [122] G. Wei, K.-T. Shiu, N. C. Giebink and S. R. Forrest, Thermodynamic limits of quantum photovoltaic cell efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) p. 223507
- [123] M. Y. Levy and Ch. Honsberg, Solar cell with an intermediate band of finite width, *Phys. Rev. B* 78 (2008) p. 165122.
- [124] T.S. Navruz and M. Saritas, Efficiency variation of the intermediate band solar cell due to the overlap between absorption coefficients, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 (2008) 273–282.
- [125] R. Strandberg and T. W. Reenaas, Photofilling of intermediate bands, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) p. 124512.
- [126] T. Nozawa and Y. Arakawa, Detailed balance limit of the efficiency of multilevel intermediate band solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) p. 171108.
- [127] Ch.-ch. Lin, W.-L. Liu and Ch.-Yu Shih, Detailed balance model for intermediate band solar cells with photon conservation, *Opt. express* 19, 18 (2011) pp. 16927-33.

Referencias

- [128] S. Sandhu, Z. Yu and Sh. Fan, Detailed balance analysis of nanophotonic solar cells, *Opt. express* 21, 1 (2013) pp. 1209-17.
- [129] W. Shockley and W. T. Read Jr, Statistics of the recombinations of holes and electrons, *Phys. Rev.* 87 (1952) p. 835.
- [130] R. N. Hall, Electron-hole recombination in germanium, *Phys. Rev.* 87 (1952) p. 387.
- [131] M. J. Keevers and M. A. Green, Efficiency improvements of silicon solar cells by the impurity photovoltaic effect, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) p. 4022.
- [132] A. S. Lin and J. D. Phillips, Drift-diffusion modeling for impurity photovoltaic devices, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 56, n. 12 (2009) pp. 3168-3174.
- [133] K. Yoshida, Y. Okada and N. Sano, Device simulation of intermediate band solar cells: Effects of doping and concentration, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) pp. 084510.
- [134] K. Yoshida, Y. Okada and N. Sano, Self-consistent drift-diffusion analysis of intermediate band solar cell (IBSC): Effect of energetic position of IB on conversion efficiency, in *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2010), pp. 71-75.
- [135] W. G. Hu, T. Inoue, O. Kojima and T. Kita, Effects of absorption coefficients and intermediate-band filling in InAs/GaAs quantum dot solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) p. 193106.
- [136] K. Yoshida, Y. Okada and N. Sano, Device simulation of intermediate band solar cells: Dependence on number of intermediate band layers, in *38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2012), pp. 1669-1672.
- [137] Y.-X. Gu, X.-G. Yang, H.-M. Ji, P.-F. Xu and T. Yang, Theoretical study of the effects of InAs/GaAs quantum dot layer's position in i-region on current-voltage characteristic in intermediate band solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) p. 081118.
- [138] U. Sikder and A. Haque, Optimization of idealized QD-IBSC considering spatial variation of generation rates, *IEEE Access*, vol. 1 (2013) pp. 363-370.
- [139] A. Luque and A. Martí, On the Partial Filling of the intermediate band in IB solar cells, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 57, n. 6 (2010) pp. 1201-1207.

Referencias

- [140] P. Lam, S. Hatch, J. Wu, M. Tang, V. G. Dorogan, Y. I. Mazur, G. J. Salamo, I. Ramiro, A. Seeds and H. Liu, Voltage recovery in charged InAs/GaAs quantum dot solar cells, *Nano Energy*, vol. 6 (2014) pp. 159-166.
- [141] A. Martí, N. López, E. Antolín, E. Cánovas, A. Luque, C. R. Stanley, C. D. Farmer and P. Díaz, Emitter degradation in quantum dot intermediate band solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) p. 233510.
- [142] S. M. Hubbard, C. D. Cress, C. G. Bailey, R. P. Raffaele, S. G. Bailey and D. M. Wilt, Effect of strain compensation on quantum dot enhanced GaAs solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) p. 123512.
- [143] I. Ramiro, A. Martí, E. Antolín and A. Luque, Review of experimental results related to the operation of intermediate band solar cells, *IEEE J. Photovolt.*, vol. 4, n. 2 (2014) pp. 736-748.
- [144] P.W. Fry, I. E. Itskevich, S. R. Parnell, J. J. Finley, L. R. Wilson, K. L. Schumacher, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, M. Al-Khafaji, and A. G. Cullis, Photocurrent spectroscopy of InAs/GaAs self-assembled quantum dots, *Phys. Rev. B*, vol. 62 (2000) pp. 16784-16791.
- [145] W. H. Chang, T. M. Hsu, C. C. Huang, S. L. Hsu, C. Y. Lai, N. T. Yeh, T. E. Nee, and J. I. Chyi, Photocurrent studies of the carrier escape process from InAs self-assembled quantum dots, *Phys. Rev. B*, vol. 62 (2000) pp. 6959-6962.
- [146] R. Tamaki, Y. Shoji, Y. Okada and K. Miyano, Spectrally resolved intraband transitions on two-step photon absorption in InGaAs-GaAs quantum dot solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) p. 073118.
- [147] T. Kada, S. Asahi, T. Kaizu, Y. Harada, T. Kita, R. Tamaki, Y. Okada, and K. Miyano, Two-step photon absorption in InAs-GaAs quantum dot superlattice solar cells, *Phys. Rev. B*, vol. 91 (2015) p. 201303(R).
- [148] T. Nozawa, H. Takagi, K. Watanabe and Y. Arakawa, Direct observation of two-step photon absorption in an InAs/GaAs single quantum dot for the operation of intermediate-band solar cells, *Nano Lett.* 15 (2015) pp. 4483-4487.
- [149] H. Jussila, P. Kivisaari, J. Lemettinen, T. Tanaka and M. Sopanen, Two-photon absorption in $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{P}_y\text{N}_x$ intermediate-band solar cells, *Phys. Rev. Applied* 3 (2015) p. 054007.

Referencias

- [150] D. Birkedal, J. Bloch, J. Shah, L. N. Pfeiffer and K. West, Femtosecond dynamics and absorbance of self-organized InAs quantum dots emitting near 1.3 μm at room temperature, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) p. 2201.
- [151] J.-Z. Zhang and I. Galbraith, Intraband absorption for InAs/GaAs quantum dot infrared photodetectors, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) p. 1934.
- [152] T. Sogabe, Y. Shoji, M. Ohba, K. Yoshida, R. Tamaki, H.-F. Hong, Ch.-H. Wu, Ch.-T. Kuo, S. Tomic and Y. Okada, Intermediate-band dynamics of quantum dots solar cell in concentrator photovoltaic modules, *Scientific Reports*, vol. 4 (2014) p. 4792.
- [153] A. Martí, E. Antolín, E. Cánovas, N. López, P.G. Linares, A. Luque, C. R. Stanley, C. D. Farmer, Elements of the design and analysis of quantum-dot intermediate band solar cells, *Thin Solid Films* 516 (2008) pp. 6716-6722.
- [154] K. Sablon, Y. Li, N. Vagidov, V. Mitin, J. W. Little, H. Hier and A. Sergeev, GaAs quantum dot solar cell under concentrated radiation, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) p. 073901.
- [155] T. Li, H. Lu, L. Fu, H. H. Tan, Ch. Jagadish and M. Dagenais, Enhanced carrier collection efficiency and reduced quantum state absorption by electron doping in self-assembled quantum dot solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) p. 053902.
- [156] R. Strandberg and T. W. Reenaas, Optimal filling of the intermediate band in idealized intermediate-band solar cells, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 58, n. 8 (2011) pp. 2559-2565.
- [157] P. G. Linares, A. Martí, E. Antolín, C. D. Farmer, I. Ramiro, C. R. Stanley and A. Luque, Voltage recovery in intermediate band solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 98 (2012) pp. 240-244.
- [158] A. Luque, G. Sala and I. Luque-Heredia, Photovoltaic concentration at the onset of its commercial deployment, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 14 (2006) pp. 413-428.
- [159] M. Gioannini and M. Rossetti, Time-domain traveling wave model of quantum dot DFB lasers, *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.*, vol. 17, n. 5 (2011) pp. 1318–1326.

Referencias

- [160] K. Driscoll and S. Hubbard, Modelling the optical and electrical response of nanostructured III–V solar cells,” in Proc. IEEE Photovolt. Spec. Conf. (2012) pp. 002985–002989.
- [161] C. D. Cress, S. M. Hubbard, C. Bailey, R. Robinson, B. J. Landi and R. P. Raffaele, Thermal dependence of quantum dot solar cells, MRS Proceedings, 1031 (2007) 1031-H13-19.
- [162] R. Campesato and C. Flores, Effects of low temperatures and intensities on GaAs and GaAs/Ge solar cells, IEEE Trans. Electron Devices, vol. 38, n. 9 (1991) pp. 1233-1237.
- [163] S. P. Philipps, D. Stetter, R. Hoheisel, M. Hermle, F. Dimroth and A. W. Bett, Characterization and numerical modeling of the temperature-dependent behavior of GaAs solar cells, Proc. 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference (2008) pp. 114-117.
- [164] D. A. Clugston and P. A. Basore, PC-1D version 5: 32-bit solar cell modeling on personal computers, Proc. 26th Photovoltaic Specialists Conf. (1997) pp. 207-210.
- [165] K. Nishikawa, Y. Takeda, T. Motohiro, D. Sato, J. Ota, N. Miyashita and Y. Okada, Extremely long carrier lifetime over 200 ns in GaAs wall-inserted type II InAs quantum dots, Appl. Phys. Lett. 100 (2012) p. 113105.
- [166] D. Sato, J. Ota, K. Nishikawa, Y. Takeda, N. Miyashita and Y. Okada, Extremely long carrier lifetime at intermediate states in wall-inserted type II quantum dot absorbers, J. Appl. Phys. 112 (2012) p. 094305.
- [167] G. Bacher, C. Hartmann, H. Schweizer, T. Held, G. Mahler, H. Nickel, Exciton dynamics in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ quantum-well heterostructures: competition between capture and thermal emission, Phys. Rev. B 47 (1993) 9545-9555.
- [168] S. Sanguinetti, M. Henini, M. Grassi Alessi, M. Capizzi, P. Frigeri, S. Franchi, Carrier thermal escape and retrapping in self-assembled quantum dots, Phys. Rev. B 60 (1999) 8276-8283.
- [169] S. Khatsevich, D. H. Rich, Eui-Tae Kim and A. Madhukar, Cathodoluminescence imaging and spectroscopy of excited states in InAs self-assembled quantum dots, J. Appl. Phys. 97 (2005) 123520.

Referencias

- [170] E. C. Le Ru, J. Fack, R. Murray, Temperature and excitation density dependence of the photoluminescence from annealed InAs/GaAs quantum dots, *Phys. Rev. B* 67 (2003) (245318-1-245318-12).
- [171] K. Akiba, N. Yamamoto, V. Grillo, A. Genseki, Y. Watanabe, Anomalous temperature and excitation power dependence of cathodoluminescence from InAs quantum dots, *Phys. Rev. B* 70 (2004) (165322-1-165322-9).
- [172] P. Dawson, O. Rubel, S. D. Baranovskii, K. Pierz, P. Thomas, E. O. Gobel, Temperature-dependent optical properties of InAs/GaAs quantum dots: independent carrier versus exciton relaxation, *Phys. Rev. B* 72 (2005) (235301-1-235301-10)
- [173] T. V. Torchynska, J. L. Casas Espinola, L. V. Borkovska, S. Ostapenko, M. Dybiec, O. Polupan, N. O. Korsunska, A. Stintz, P. G. Eliseev, K. J. Malloy, Thermal activation of excitons in asymmetric InAs dots-in-a-well $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ structures, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) (024323-1-024323-9).
- [174] A. Chahboun, M. I. Vasilevskiy, N. V. Baidus, A. Cavaco, N. A. Sobolev, M. C. Carmo, E. Alves, B. N. Zvonkov, Further insight into the temperature quenching of photoluminescence from InAs/GaAs self-assembled quantum dots, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) (083548-1-083548-10).
- [175] W.-M. Schulz, R. Roßbach, M. Reischle, G. J. Beirne, M. Bommer, M. Jetter, P. Michler, Optical and structural properties of InP quantum dots embedded in $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$, *Phys. Rev. B* 79 (2009) (035329-1-035329-8).
- [176] G. Gélinas, A. Lanacer, R. Leonelli, R. A. Masut, P. J. Poole, Carrier thermal escape in families of InAs/InP self-assembled quantum dots, *Phys. Rev. B* 81 (2010) (235426-1-235426-7).
- [177] G. Muñoz-Matutano, I. Suárez, J. Canet-Ferrer, B. Alén, D. Rivas, L. Seravalli, G. Trevisi, P. Frigeri, J. Martínez-Pastor, Size dependent carrier thermal escape and transfer in bimodally distributed self-assembled InAs/GaAs quantum dots, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) (123522-1-123522-8).
- [178] N. A. Jahan, C. Hermannstädter, J.-H. Huh, H. Sasakura, T. J. Rotter, P. Ahirwar, G. Balakrishnan, K. Akahane, M. Sasaki, H. Kumano, I. Suemune, Temperature dependent carrier dynamics in telecommunication band InAs

Referencias

- quantum dots and dashes grown on InP substrates, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) (033506-1-033506-11).
- [179] M. Kolarczik, N. Owschimikow, B. Herzog, F. Buchholz, Y. I. Kaptan, and U. Woggon, Exciton dynamics probe the energy structure of a quantum dot-in-a-well system: The role of Coulomb attraction and dimensionality, *Phys. Rev. B* 91 (2015) 235310.
- [180] M. Gioannini, A. Cedola, F. Cappelluti, Impact of carrier dynamics on the photovoltaic performance of quantum dot solar cells, *Optoelectronics, IET* 9, 2 (2015) pp. 69-74.
- [181] B. Lingnau, K. Lüdge, W. W. Chow, E. Schöll, Influencing modulation properties of quantum-dot semiconductor lasers by carrier lifetime engineering, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) (131107-1-131107-4).
- [182] F. Adler, M. Geiger, A. Bauknecht, F. Scholz, H. Schweizer, M. H. Pilkuhn, B. Ohnesorge, A. Forchel, Optical transitions and carrier relaxation in self-assembled InAs/GaAs quantum dots, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 4019-4026.
- [183] A. V. Uskov, J. McInerney, F. Adler, H. Schweizer, M. H. Pilkuhn, Auger carrier capture kinetics in self-assembled quantum dot structures, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 58-60.
- [184] N. A. Jahan, C. Hermannstädter, H. Sasakura, T. J. Rotter, P. Ahirwar, G. Balakrishnan, H. Kumano, I. Suemune, Carrier dynamics and photoluminescence quenching mechanism of strained InGaSb/AlGaSb quantum Wells, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) (053505-1-053505-7).
- [185] A. Martí, A. Luque, *Next Generation Photovoltaics. High efficiency through full spectrum utilization*, Institute of Physics, UK, 2004.
- [186] O. Breitenstein, J. Bauer, A. Lotnyk, J.-M. Wagner, Defect induced non-ideal dark I-V characteristics of solar cells, *Superlattices and Microstructures* 45 (2009) 182-189.
- [187] D. Di, I. Perez-Wurfl, A. Gentle, D. -H. Kim, X. Hao, L. Shi, G. Conibeer, M. A. Green, Impacts of post-metallisation processes on the electrical and photovoltaic properties of Si quantum dot solar cells, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 1762-1767.

Referencias

- [188] K. A. Sablon, A. Sergeev, N. Vagidov, J. W. Little, V. Mitin, Effects of quantum dot charging on photoelectron processes and solar cell characteristics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 117 (2013) 638-644.
- [189] H. F. Lu, L. Fu, G. Jolley, H. H. Tan, S. R. Tatavarti, Ch. Jagadish, Temperature dependence of dark current properties of InGaAs/GaAs quantum dot solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) (183509-1-183509-3).
- [190] S. A. Blokhin, A. V. Sakharov, A. M. Nadtochy, A. S. Pauysov, M. V. Maximov, N. N. Ledentsov, A. R. Kovsh, S. S. Mikhrin, V. M. Lantratov, S. A. Mintairov, N. A. Kaluzhniy, M. Z. Shvarts, AlGaAs/GaAs photovoltaic cells with an array of InGaAs QDs, *Semiconductors* 43 (2009) 514-518.
- [191] R. B. Laghumavarapu, B. L. Liang, Z. S. Bittner, T. S. Navruz, S. M. Hubbard, A. Norman, D. L. Huffaker, GaSb/InGaAs quantum dot-well hybrid structure active regions in solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 114 (2013) 165-171.
- [192] T. Gu, M. A. El-Emawy, K. Yang, A. Stintz, L. F. Lester, Resistance to edge recombination in GaAs-based dots-in-a-well solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) (261106-1-261106-3).
- [193] O. Breitenstein, P. Altermatt, K. Ramspeck, A. Schenk, The origin of ideality factors $n > 2$ of shunts and surfaces in the dark I-V curves of Si solar cells, in: *Proceedings of 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, PVSEC 2006, Dresden, 625-628.*