



Universidad Autónoma de Zacatecas
"Francisco García Salinas"
Unidad Académica de Física



**CELDA SOLARES BASADAS EN HETEROESTRUCTURAS
CUÁNTICAS**

T E S I S

Que para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS BÁSICAS
(Orientación en Física)

PRESENTA

M. en C. Carlos Iván Cabrera Perdomo

DIRECTORES DE TESIS

Dr. David Armando Contreras Solorio

Dr. Luis M. Hernández García

Zacatecas, México

2018

DEDICATORIA

A mi hijo, mi Pao y a mis padres

AGRADECIMIENTOS

Deseo comenzar expresando mi total gratitud a los profes Luis, Contreras y Medel. La travesía de mi doctorado inició gracias a una aventurada invitación de ellos, para que pudiera llegar de Pinar del Río a la Unidad Académica de Física de la UAZ. Desde entonces he podido contar con la infinita dedicación, paciencia y pragmatismo que los distingue.

Estos años en México han estado marcados por el valioso cariño de la familia Valadez y en especial de mi suegrita. Espero algún día poder retribuirles todo lo que han hecho y siguen haciendo por nosotros.

A mis padres, mi hermano, gracias por el apoyo y el eterno amor.

A mi amada esposa Pao, gracias por creer siempre que puedo llegar a donde me proponga. Gracias por ser la mejor persona con quien compartir este proyecto y los venideros. Gracias por traer la mayor felicidad de mi vida y el amor más puro: nuestro “*goldis precioso*”, CI Jr.

Agradezco a la Universidad Autónoma de Zacatecas a través de la Unidad Académica de Física por la formación recibida, al Consejo Zacatecano de Ciencia Tecnología e Innovación (COZCYT) por los preciados apoyos recibidos, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado (337137). Finalmente, agradezco al Cuerpo Académico de Propiedades Electrónicas, Ópticas y Magnéticas de Materiales (POEMMA) por las provechosas discusiones científicas y al Collaboratory for Epitaxy of Nanomaterials (CEN), Boise State University por ofrecerme la increíble oportunidad de realizar en sus instalaciones la estancia de investigación, en especial al Dr. Paul J. Simmonds y su grupo.

Índice general

DEDICATORIA	IV
AGRADECIMIENTOS	V
RESUMEN	IX
ABSTRACT	XI
PUBLICACIONES	XIII
Capítulo I. Introducción	1
1.1. Las tres generaciones	1
1.2. Irradiancia y concentración solar	2
1.3. Diseño de celdas solares	3
1.4. Mecanismos de pérdidas en celdas solares de homounión	4
1.5. Sobrepasando los límites de eficiencia	5
1.5.1. Ingeniería de bandas	7
1.6. Funcionamiento de las celdas con pozos cuánticos y superredes	8
1.7. Objetivos y estructura de la Tesis	11
Capítulo II. Celdas solares de GaAsP/InGaAs/GaAs con múltiples pozos cuánticos y balance de tensiones (SB-QWSC)	13
2.1. Introducción a la SB-QWSC	13
2.2. Modelo J-V para la QWSC	16

2.3.	Coeficiente de absorción	19
2.4.	Eficiencia cuántica (QE)	22
2.4.1.	Generación de portadores por la absorción de la luz	22
2.4.2.	Eficiencia cuántica de la región intrínseca	23
2.4.3.	Contribuciones de las regiones n y p	24
2.5.	Eficiencia de conversión	24
2.6.	Efecto de las tensiones en la absorción de fotones	25
2.6.1.	Bandas energéticas en materiales tensionados	27
2.6.2.	Niveles de energía en pozos cuánticos tensionados	28
2.7.	Cálculo de la QE y comparación con datos experimentales	31
2.8.	Optimización de la eficiencia de conversión	33
2.8.1.	Diseño y parámetros del dispositivo a modelar	33
2.8.2.	Cálculo y optimización de la eficiencia de conversión	34
2.9.	Emisión anisotrópica y reciclaje de fotones	36
2.9.1.	Emisión radiativa anisotrópica y ganancia	37
2.9.2.	Reciclaje de fotones	40
2.9.3.	Influencia de la emisión radiativa anisotrópica y el reciclaje de fotones en el desempeño de la SB-QWSC	42
2.10.	Conclusiones	43

Capítulo III. Celdas solares de GaAs/GaInNAs con superredes gaussianas **45**

3.1.	Cálculo del ancho de la minibanda	47
3.2.	Criterios para optimizar el ancho de la minibanda	49
3.3.	Cálculo de la fotocorriente	51
3.4.	Relación J-V	53
3.5.	Enfoque diferente al cálculo del coeficiente de absorción	54
3.5.1.	Función JDOS	56
3.5.2.	Pozos cuánticos y superredes	60
3.6.	Conclusiones	65

Capítulo IV. Grafeno: hacia las altas eficiencias	67
4.1. Estructura de bandas del grafeno	68
4.2. Heteroestructura de grafeno/h-BN	69
4.2.1. Tunelaje resonante	71
4.3. Generación de múltiples portadores calientes en grafeno	77
4.3.1. Cascada de impacto-excitaciones	79
4.4. Absorción de fotones en grafeno dopado	81
4.4.1. Densidad de fotocorriente	82
4.5. Conclusiones	83
Capítulo V. Conclusiones y recomendaciones	84
Apéndices	86
Bibliografía	90

RESUMEN

Las celdas solares de alta eficiencia son de interés para disminuir aún más el costo de la energía solar. Los enfoques para las celdas fotovoltaicas de ultra alta eficiencia, presentados en esta Tesis, consisten en una celda solar $p-i-n$ con un sistema de múltiples pozos cuánticos (QW) o superredes (SL) insertados en la región intrínseca. La absorción de fotones se incrementa a energías inferiores a la banda prohibida del material volumétrico.

Se desarrolla un modelo de celdas solares basadas en pozos cuánticos con balance de tensiones (SB-QWSC), junto con un diseño de alta eficiencia para un dispositivo GaAsP/InGaAs/GaAs. Mediciones experimentales de eficiencia cuántica y corriente oscura son comparados con los cálculos teóricos en presencia de tensión, obteniéndose una buena similitud. Se examina la influencia de la emisión radiativa anisotrópica y el reciclaje de fotones en el rendimiento de la SB-QWSC. El diseño de la SB-QWSC se optimizó para lograr eficiencias de una sola homounión, superiores al 30 %.

Se presenta un nuevo tipo de dispositivo fotovoltaico donde se insertan SL gaussianas en la región i de una celda solar $p-i-n$ de GaAs/GaInNAs. Se desarrolla un modelo teórico para estudiar el rendimiento de estos dispositivos. Se establece un nuevo criterio para calcular los anchos de minibanda en heteroestructuras de superredes en presencia de campo eléctrico. Los resultados muestran que estos dispositivos podrían alcanzar mayores eficiencias de conversión que la celda solar de homounión.

Se presenta un enfoque nuevo para evaluar la densidad de estados en sistemas cuasi-bidimensionales, que une la densidad de estados (DOS) en la dirección de confinamiento con la DOS bidimensional en el plano, algo totalmente novedoso. Aplicando la operación de convolución, se ha propuesto una expresión matemática exacta que combina directamente las funciones DOS de la banda de valencia y de la banda de conducción para generar una densidad conjunta de estados para transiciones directas. Se calcula el coeficiente de absorción para QW y SL, obteniéndose una buena concordancia con los

datos experimentales. Una descripción más completa de la absorción física se logra con este nuevo enfoque.

Como primer paso en el diseño de una nueva propuesta para una celda solar nanoestructurada, se demuestra cómo la corriente de tunelaje puede amplificarse en un dispositivo formado por una heteroestructura vertical de grafeno/h-BN. La concentración de impurezas de las capas de grafeno está diseñada de tal manera que los puntos de Dirac se alinean para lograr una amplificación de la corriente de tunelaje resonante. Se derivan expresiones analíticas y numéricas para las características de corriente-voltaje. Se discute el efecto de la heteroestructura y la alineación rotacional sobre la corriente del tunelaje.

Se presentan los cálculos de densidad de fotocorriente para una capa de grafeno, en el que se consideran los múltiples portadores calientes producidos por procesos de impacto-excitación que envuelven a un portador fotoexcitado inicial. Tanto el número de pares $e-h$ secundarios producidos como la densidad de fotocorriente son muy sensibles al dopaje.

ABSTRACT

High-efficiency solar cells are of interest to further decrease the cost of solar energy. The approaches for ultra-high-efficiency photovoltaic cells, presented in this thesis, consist of a $p-i-n$ solar cell with multiple quantum wells (QW) or superlattices (SL) system inserted into the intrinsic region. The photon absorption is then enhanced for energies lower than the bandgap of the host material.

A model of strain balanced quantum well solar cells (SB-QWSC) is presented, together with a high efficiency design for a GaAsP/InGaAs/GaAs device. Experimental data quantum efficiency and dark current are compared with theoretical calculations in the presence of strain, showing a good agreement. The influence of anisotropic radiative emission and photon recycling on the SB-QWSC performance are examined. SB-QWSC design was optimized to achieve single junction efficiencies above 30 %.

A new type of photovoltaic device is presented where a gaussian SL is inserted in the i -region of a GaAs/GaInNAs $p-i-n$ solar cell. A theoretical model is developed to study the performance of these devices. A new criterion to calculate miniband widths in superlattice heterostructures in the presence of electric field is established. Results show that these devices could reach higher conversion efficiencies than the single-gap solar cell.

A different approach to evaluate density of states for quasi-bidimensional systems is presented, which bonds density of states (DOS) in the confinement direction with in-plane 2D DOS. Applying the convolution operation, an accurately mathematical expression that combines directly the valence band and conduction band DOS functions to generate a joint density of states for direct transitions have been proposed. The QW and SL absorption coefficient are calculated, resulting in positive alignment with experimental data. A more complete description of physical absorption is achieved with this new approach.

As a first step in the design of a new proposal for a nanostructured solar cell, it is

demonstrated how the tunneling current can be amplified in a vertical graphene/h-BN heterostructure device. The doping concentration of the graphene layers is designed in such a way that the Dirac points line up, to achieve a large resonant tunneling current. Analytical and numerical expressions for the current-voltage characteristics are derived. The effect of both heterostructure and rotational alignment on the tunneling current is discussed.

Photocurrent density calculations for a graphene layer are presented, in which the multiple hot carriers produced by impact-excitation processes involving an initial photoexcited carrier are considered. Both the number of secondary e - h pairs produced and the photocurrent density are highly sensitive to doping.

PUBLICACIONES Y PREMIOS

Como parte del trabajo de investigación presentado en esta Tesis, resultaron las siguientes publicaciones:

Artículos

1. Modelling of GaAsP/InGaAs/GaAs strain-balanced multiple-quantum well solar cells. **C. I. Cabrera**, J. C. Rimada, J.P. Connolly and L. Hernandez. *J. Appl. Phys.* 113, 024512, 2013.
2. Nanotecnología para la energía fotovoltaica. L. Hernández, J. C. Rimada, M. Courel y **C. I. Cabrera**. *Rev. Mex. Fis.* 59 (2), 66–74, 2013.
3. Modelling multiple quantum well and superlattice solar cells. **C. I. Cabrera**, J. C. Rimada, Maykel Courel, L. Hernández , J. P. Connolly, A. Enciso and D. A. Contreras-Solorio. *Natural Resources*, 4, 235-245, 2013.
4. Anisotropic emission in strain-balanced quantum well solar cells. **C. I. Cabrera**, J. C. Rimada, L. Hernandez , and D. A Contreras-Solorio. *Advanced Materials Research, Science and Materials Engineering IV*, 235, 2014.
5. Anisotropic emission and photon-recycling in strain-balanced quantum well solar cells. **C. I. Cabrera**, J. C. Rimada, L. Hernandez, J. P. Connolly, A. Enciso, and D. A. Contreras-Solorio. *J. Appl. Phys.* 115, 164502, 2014.
6. Joint density of states in low dimensional semiconductors. **C. I. Cabrera**, D. A. Contreras-Solorio, L. Hernández. *Physica E* 76, 103-108, 2016.
7. Gaussian superlattice in GaAs/GaInNAs solar cells. **C. I. Cabrera**, D.A. Contreras-Solorio, L. Hernandez, A. Enciso, J. C. Rimada. *Rev. Mex. Fis.* 63, 223–229, 2017.

8. Resonant tunneling device from multiple graphene/h-BN heterostructures. **C. I. Cabrera**, D.A. Contreras-Solorio, C. Rodríguez, A. Enciso, L. Hernández. Superlattices and Microstructures, 109, 599-604, 2017.

Capítulos en libros

1. Luis M. Hernández, Armando Contreras-Solorio, Agustín Enciso, **Carlos I. Cabrera**, Maykel Courel, James P. Connolly and Julio C. Rimada (2015). Towards 50% Efficiency in Solar Cells, Solar Cells - New Approaches and Reviews, Prof. Leonid A. Kosyachenko (Ed.), ISBN: 978-953-51-2184-8, InTech.

Otras publicaciones relacionadas con el trabajo de investigación

1. Finite one-dimensional photonic crystal with Gaussian modulation: Transmission and Escape. M. de la Luz Silba-Vélez, D. A. Contreras-Solorio, R. Pérez-Alvarez and **C. I. Cabrera**. Optics and Photonics Journal, 7, 170-180, 2017.

Premios

Las investigaciones presentadas en esta Tesis formaron parte de varios premio:

1. Premio Provincial de la Academia de Ciencias de Cuba, por el trabajo “Celda solar de GaAsP/InGaAs/GaAs con balance de tensiones en los múltiples pozos cuánticos”, Pinar del Río, 2013.
2. Premio Nacional de la Academis de Ciencias de Cuba al resultado de la investigación científica: “Hacia el 50% de eficiencia de conversión energética en celdas solares”, La Habana, 2014.
3. Premio Nacional de la Academis de Ciencias de Cuba al resultado de la investigación científica: “Diseño y optimización de novedosas celdas solares basadas en nanoestructuras cuánticas”, La Habana, 2017.

CAPÍTULO I

Introducción

La conversión de la luz solar en otras formas de energía constituye la base de la vida en la Tierra, interviniendo en todo, desde el clima hasta la cadena alimenticia. De hecho, la sociedad moderna conserva su antigua confianza en el descubrimiento del fuego para su supervivencia y es inevitable que la necesidad de energía aumentará a medida que una población mayor aspire a un nivel de vida cada vez más elevado.

Se prevé que el impacto ecológico de un mayor uso de combustibles fósiles será catastrófico. Si se elige ignorar tales profecías apocalípticas, las estimaciones de las reservas se colocan a los 50 años para el petróleo y 200 años para el carbón. A partir de entonces, la era de la abundancia energética terminará y el Sol tendrá que ser aprovechado de una manera más directa e inmediata.

1.1. Las tres generaciones

La mayoría de las celdas solares en el mercado se basan en obleas de silicio, la llamada tecnología de “primera generación”. A medida que esta tecnología ha madurado, sus costos se han visto dominados cada vez más por los materiales de partida ya fabricados en grandes volúmenes y por lo tanto con poco potencial para la reducción de costos.

A principios de los años ochenta, pareció que la industria fotovoltaica había estado a punto de cambiar a una “segunda generación” de tecnología de celdas solares de película delgada. Independientemente del semiconductor involucrado, la tecnología *“thin film”* ofrece perspectivas de una gran reducción en los costos de materiales, aunque posee una eficiencia menor a la de la primera generación. Con el tiempo, se espera que esta tecnología de “segunda generación” cierre constantemente la brecha entre su desempeño y el del producto de “primera generación”.

Un enfoque para disminuir la relación costo/eficiencia es aumentar sustancialmente la eficiencia de conversión. En principio, la luz del sol se puede convertir en electricidad con una eficiencia cercana al límite de Carnot del 95 % para el sol modelado como un cuerpo negro a 6000 K y una celda a 300 K . Esto sugiere que el rendimiento de las celdas solares podría mejorarse de 2 a 3 veces si se utilizaran conceptos nanotecnológicos subyacentes, fundamentalmente diferentes en su diseño, para producir una “tercera generación” de productos fotovoltaicos de alto rendimiento y bajo costo.

Habría un enorme impacto en la economía si estos nuevos conceptos pudieran implementarse en forma de película delgada, convirtiendo a la energía fotovoltaica en una de las opciones conocidas más baratas para la producción de energía en el futuro. Las celdas solares estudiadas en esta tesis pertenecen a la “tercera generación”.

1.2. Irradiancia y concentración solar

El Sol produce una densidad de potencia de $5.961 \times 10^7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ en su superficie a una temperatura de aproximadamente 6000 K . En la órbita terrestre, a una distancia de $150 \times 10^6 \text{ km}$, la densidad de potencia se reduce a $1353 \pm 21 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ y cae por debajo de $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ en la superficie de la Tierra. La cifra exacta de la densidad de energía solar depende de la latitud, la estación, las condiciones climáticas y el albedo de los alrededores. Las variaciones en la latitud se explican a través del factor de masa de aire (AM), definido como la secante del ángulo desde el sol hasta el cenit. Por lo tanto AM0 es apropiada para el espacio, AM1 apropiada al mediodía en el Ecuador y subiendo a AM2 en otras latitudes y horas del día. El estándar científico [1], acordado para la calibración de celdas solares terrestres es AM1.5 a $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ a 25°C , una cantidad artificial, pero conveniente como base exacta para la comparación.

Dado el gasto por unidad de área de crecer semiconductores cristalinos, es deseable poder concentrar directamente la luz solar. La idea general de la fotovoltaica con concentración es usar principios ópticos para enfocar la luz solar sobre una celda; de este modo, la intensidad de la luz incidente en la celda es incrementada. En otras palabras, la superficie de la celda es remplazada por una superficie de lentes o espejos en el concentrador fotovoltaico y la eficiencia y el precio de ambos elementos, determina la configuración óptima.

La conversión de la luz solar concentrada brinda posibilidades adicionales para aumentar la eficiencia de las celdas solares. La fotocorriente generada se incrementa lineal-

mente con la intensidad de la luz y el voltaje de salida aumenta con una dependencia logarítmica. Por consiguiente, la potencia generada se eleva con la concentración de la radiación por lo que la eficiencia de conversión aumenta. Este crecimiento no es indefinido; depende de las pérdidas óhmicas.

1.3. Diseño de celdas solares

Al igual que en otros dispositivos semiconductores basados en el diodo $p-n$, el conjunto de capas que forman a las celdas solares ha sido optimizada para adaptarse a su función. El grosor de la celda debe ser lo suficientemente grande como para absorber la mayoría de la luz incidente. Esto es una preocupación para los semiconductores indirectos como el silicio, donde a menudo se emplean técnicas de captura de luz tales como superficies frontales texturizadas. Además, el emisor debe estar fuertemente dopado para asegurar un buen contacto frontal. Dado a que la fotogeneración dentro de la celda sigue la ley de Beer-Lambert, la unión debe estar cerca de la superficie para minimizar la distancia media que los portadores minoritarios deben difundir hasta la región de campo eléctrico.

El transporte de portadores minoritarios en las regiones neutrales ocurre por difusión. Como resultado, los portadores encuentran la superficie del diodo con aproximadamente la misma probabilidad con la que alcanzan la región empobrecida. Las celdas solares usan a menudo reflectores de portadores minoritarios de cualquier lado de la unión para minimizar la recombinación superficial. Usualmente se emplea para esta tarea una región fuertemente dopada en la parte delantera o trasera de la celda, conocida como BSF por sus siglas en inglés: *back surface field*. Alternativamente, se puede usar un material con mayor banda prohibida (gap) y un band offset diferente de tal manera que se presenta una barrera solamente a portadores minoritarios. En la parte delantera del dispositivo esto se conoce como capa ventana.

En esta Tesis, las celdas discutidas incluyen capas ventana. Un esquema de celda solar de homounión es mostrada en la Fig. 1.1.

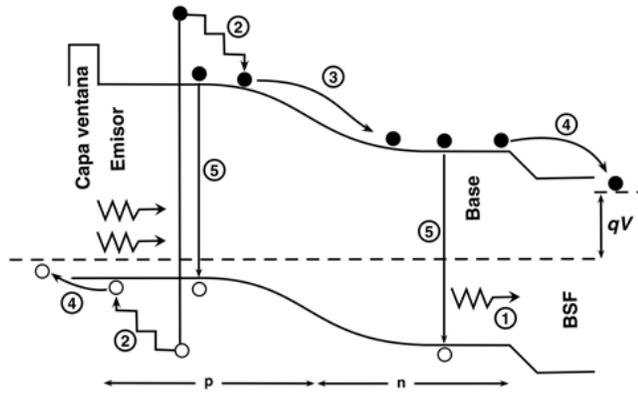


Figura 1.1: Esquema de una celda solar $p-n$ con capa ventana y *back surface field*. Se muestran los mecanismos de pérdidas en una celda solar convencional: (1) no absorción de fotones con energías menores que el gap ; (2) termalización de portadores calientes; (3) y (4) pérdidas de voltaje en la juntura y los contactos; (5) pérdidas por recombinación radiativa.

1.4. Mecanismos de pérdidas en celdas solares de homounión

Las eficiencias de las celdas solares reales tienen muchas limitaciones que en principio pueden ser eliminadas. Estas incluyen pérdidas debido a la reflexión, sombreado por los contactos, resistencia en serie, colección incompleta de los portadores fotogenerados, absorción en las capas ventanas, la recombinación no-radiativa, y la operación de la celda a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. Aun si estas pérdidas son eliminadas completamente, persisten algunas que son intrínsecas a la máquina de Carnot.

Las más importantes son las pérdidas provocadas por la imposibilidad de una celda solar convencional de homounión, es decir, aquella en la que el material a ambos lados de la juntura es el mismo, para ajustarse al espectro solar. Los fotones con energías menores al ancho de la banda prohibida (gap) no son absorbidos y atraviesan la celda (proceso 1 en la Fig. 1.1). Por otro lado, cuando se absorben fotones que posean energías mayores que el gap del semiconductor, los pares electrón-huecos generados son excitados a niveles de energías superiores en la banda de conducción para el caso de los electrones y en la banda de valencia en el caso de los huecos. El exceso de energía de los portadores fotogenerados es perdido rápidamente por colisiones con la red cristalina, generando calor (proceso 2 en la Fig. 1.1). Este proceso es llamado termalización y concluye cuando los portadores

llegan al borde de sus respectivas bandas. Debido a esto a pesar de que el espectro solar es muy amplio en energías, sólo una estrecha zona del mismo se absorbe eficientemente.

Los portadores permanecerán en el borde de las bandas durante un tiempo, llamado tiempo de vida de los portadores, antes de recombinar (proceso 5 en la Fig. 1.1), que en el caso ideal es recombinación radiativa. El tiempo tomado en termalizar es mucho menor que el tiempo de vida de los portadores, y por lo tanto ellos conforman una población en cuasi-equilibrio en los bordes de las bandas. Los procesos de no absorción y termalización limitan la eficiencia de una celda hasta aproximadamente el 44 % [2].

La recombinación radiativa propia del material (proceso 5 en la Fig. 1.1) debe ser mantenida al mínimo pues cada par electrón-hueco que recombine no aportará a la corriente. Es posible minimizarla usando materiales con tiempos de vida altos de los portadores fotogenerados por medio de la eliminación de defectos. Finalmente el voltaje de salida de los portadores va a ser siempre menor que el potencial equivalente del gap de la celda debido a las pérdidas que ocurren en la juntura y los contactos (procesos 3 y 4 en la Fig. 1.1).

1.5. Sobrepassando los límites de eficiencia

Las celdas solares de alta eficiencia son aquellos dispositivos fotovoltaicos que superan los límites de eficiencia de las celdas solares de un solo gap. El límite de eficiencia típico en celdas solares convencionales de 31 %, el llamado "límite de Shockley-Queisser" [3], es el valor máximo, que durante muchos años ha sido un hito para la eficiencia de las celdas solares entre los investigadores, pero ahora parece que puede superarse con la nanotecnología. La incorporación de nanotecnologías en las celdas solares muestra una promesa especial para mejorar la eficiencia y reducir el costo total de fabricación. Las capas nanoestructuradas en celdas solares de película delgada ofrecen importantes ventajas, incluyendo que las bandas prohibidas de varias capas pueden adaptarse al valor deseado en el diseño del dispositivo mediante la incorporación de heteroestructuras cuánticas.

La eficiencia de las celdas solares de múltiples uniones en base a semiconductores III-V es el factor clave para reducir el costo de la energía producida por la tecnología fotovoltaica de alta concentración. En la Fig. 1.2, se muestran las eficiencias registradas para estas celdas solares. Desde 2010, la eficiencia ha aumentado un 0.9 % absoluto por año porque se sustituyó la celda de fondo en base a Ge, por una de GaInNAs, material

sobre el cual nuestro grupo ha realizado propuestas de diseño para celdas de fondo [4] y que hoy forman parte de los trabajos de esta Tesis. Las celdas solares fabricadas por Sharp [5] y Fraunhofer ISE [5] lograron las actuales eficiencias récords de 44.4% y 46.0% para las celdas solares de tres y cuatro uniones, respectivamente. Como se aprecia en la Fig. 1.2, las eficiencias de las celdas comerciales siguen los resultados de I + D muy rápidamente, lo que indica que las nuevas investigaciones en semiconductores III-V se adoptan rápidamente en la producción.

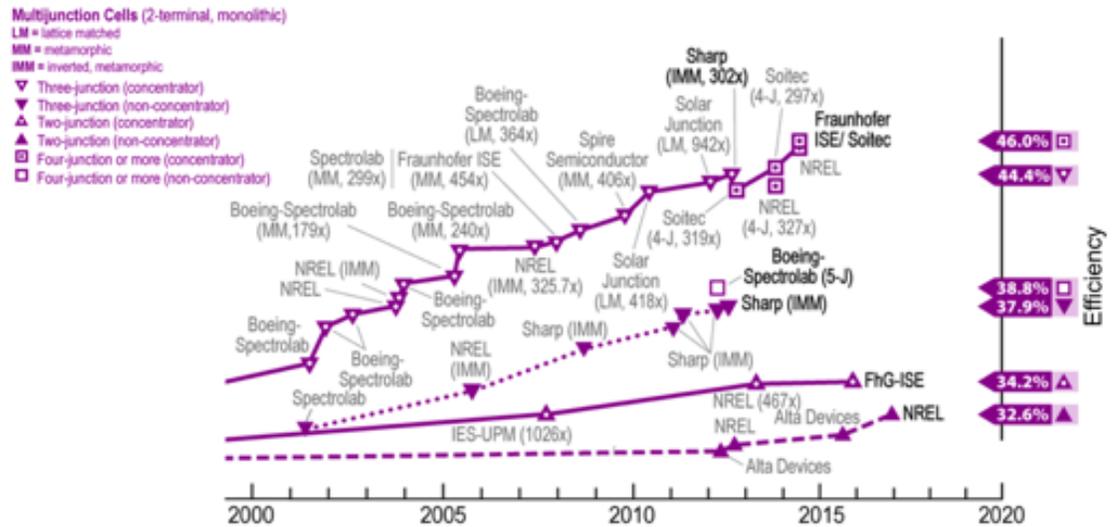


Figura 1.2: Mejores eficiencias de celdas solares en investigación desde el 2000. Adaptado de [5].

Hay varias razones principales por las que las celdas solares en base a semiconductores III-V de múltiple unión alcanzan las mayores eficiencias de cualquier tecnología fotovoltaica. En los dispositivos de múltiple unión correspondientes, varias celdas solares fabricadas con diferentes semiconductores III-V se apilan con las bandas prohibidas decrecientes de arriba a abajo. Esto reduce las pérdidas por termalización ya que los fotones se absorben principalmente en capas con valor de banda prohibida cercano a su energía. Además, las pérdidas de transmisión se reducen ya que el rango de absorción de las celdas solares de múltiple unión suele ser más amplio que en celdas de una sola unión. Finalmente, el uso de semiconductores directos III-V facilita una alta absorción de luz incluso en capas delgadas.

La incorporación de pozos cuánticos en celdas solares de múltiple unión de semiconductores III-V, proporciona una vía para obtener combinaciones de bordes de absorción y parámetros de red que son inaccesibles usando materiales volumétricos, permitiendo

fabricar uniones semiconductoras con combinaciones de banda prohibida que dividan más equitativamente el espectro solar entre las sub-celdas del dispositivo.

1.5.1. Ingeniería de bandas

En el marco de la nanotecnología, la carrera por las celdas fotovoltaicas de alta eficiencia toma en cuenta las celdas solares basadas en pozos cuánticos (QW) y superredes (SL). Estos enfoques consisten en la inserción de un sistema de múltiples pozos cuánticos o superredes en la región intrínseca de una celda $p-i-n$ de un semiconductor de gap más ancho con el fin de mejorar la respuesta espectral de la celda en la región energética por debajo del borde de absorción de material volumétrico. En términos simples, las celdas solares de múltiples pozos cuánticos (MQWSC) y las celdas solares basadas en superredes (SLSC) son estructuras $p-i-n$ con capas muy finas intercaladas (pozos cuánticos) en la región intrínseca entre dos semiconductores dopados n y p . Esta idea fue inicialmente investigada por Barnham et al. en 1990 [6]. En una MQWSC, los diferentes pozos cuánticos son independientes y no existe acoplamiento entre pozos vecinos. Sin embargo, en una SLSC existe una interacción entre pozos vecinos y la función de onda se expande sobre toda la superred y los niveles discretos característicos de pozos cuánticos aislados se extienden a una minibanda. Una característica común de estos nuevos enfoques [7] es que se apoyan en dispositivos basados en la cuántica para su implementación. Por lo tanto, la inclusión de los efectos cuánticos en el cálculo de los parámetros de las celdas solares es cada vez más importante. Los niveles de energía discretos en estructuras cuánticas se convierten en la fuerza impulsora de este tipo de celdas solares de nueva generación, al permitir del control de la estructura de bandas y, por lo tanto, del perfil de absorción. Desde el punto de vista teórico, las ventajas de una SLSC sobre una MQWSC son las siguientes: (i) proporciona niveles cuánticos para electrones y huecos dentro de autoenergías específicas (minibandas), (ii) mejora la absorción producto al incremento de estados disponibles en las minibandas (iii) los portadores pueden tunelar eficientemente a lo largo de la dirección de crecimiento a través de barreras delgadas, (iv) permite el escape eficiente de portadores de los pozos cuánticos para su recolección en la región del emisor y la base [8].

En presencia de campo eléctrico (F) en la región intrínseca, transversal a las capas, la degeneración de estados en las minibandas se elimina y los autoestados resultantes pasan a ser descritos por una escalera de estados Wannier-Stark [9]. A medida que el campo eléctrico F se incrementa, considerando potenciales periódicos con pozos de

igual ancho y con un solo nivel de energía; la alineación entre las sub-bandas de energía empeora. Por otro lado, cuando los pozos tienen más de un nivel de energía, se espera que las bandas entren o salgan de alineación a medida que varía el campo F . Este efecto conduce a una variación de probabilidad de tunelaje con la variación del campo F y a una disminución del rendimiento de la celda solar si la alineación de minibandas no se optimiza a la potencia solar incidente (que determina el voltaje de operación óptimo). Si las bandas están mal alineadas, el campo F provoca una localización de los electrones en el pozo cuántico y la minibanda se extingue, de tal manera que las ventajas de la superred desaparecen. Por lo tanto, el principal desafío en el diseño de este dispositivo es lograr las condiciones para alcanzar el tunelaje a un valor específico de F que permita el escape de los portadores de la superred [7]. Una propuesta para superar esta dificultad es la fabricación de una superred variable espacialmente donde se elige la variación del ancho de pozo de manera que los niveles de electrones estén en resonancia en el voltaje de operación [10, 11]. Sin embargo, esta superred debe fabricarse de modo que la condición de resonancia se produzca a un valor particular del campo F , que coincida con el valor del campo interno en la región intrínseca. Por lo tanto, las condiciones de crecimiento de la SL son altamente dependientes del dopaje en las regiones n y p , así como del ancho de la región intrínseca. Mejorar la respuesta espectral de la celda mediante la absorción de fotones de baja energía del espectro solar es importante para obtener una contribución adicional a la fotocorriente y, por lo tanto, un incremento en la corriente de corto circuito (I_{sc}). Esto, debido a que el borde de absorción efectivo del dispositivo, está dado como resultado del nivel de energía de confinamiento más bajo del material de pozo. Sin embargo, una caída en el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) del dispositivo se ha observado, debido a las pérdidas de portadores causadas por la inclusión de un material de gap inferior y a las intercaras, pero esta pérdida de voltaje podría ser compensada con el aumento en la corriente de corto circuito proveniente de los pozos cuánticos, como ha sido demostrado por Nelson et al [12].

1.6. Funcionamiento de las celdas con pozos cuánticos y superredes

El esquema de la Fig. 1.3 a) muestra una heteroestructura de dos materiales diferentes con bandas prohibidas E_b y E_w , los cuales corresponden al material barrera, (que es el fundamental de la celda, donde se absorbe el mayor número de fotones) y al material

de los pozos cuánticos, respectivamente. El dispositivo se comporta como una celda $p-i-n$ volumétrica para los electrones y huecos que tienen energías mayores que el gap del material semiconductor volumétrico, E_g , y como un material de pozos cuánticos cuando las energías son menores que E_g .

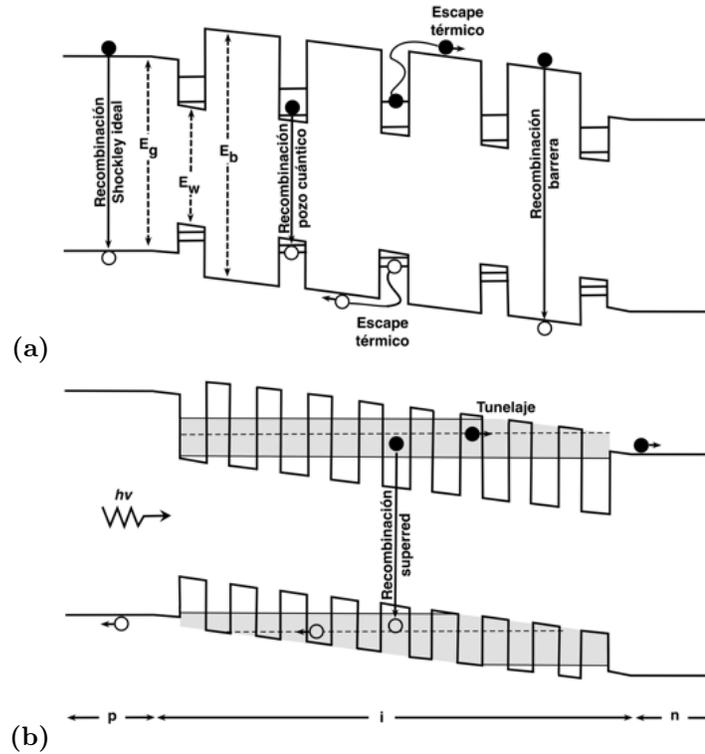


Figura 1.3: Esquema de bandas de, a) la QWSC y, b) la SLSC, mostrando los mecanismos de absorción, recombinación y escape.

Cuando la QWSC es iluminada, los fotones incidentes con energías mayores que E_g son absorbidos de la misma manera que en una celda solar $p-i-n$ convencional. Debido a la existencia de los pozos cuánticos, pueden ser absorbidos fotones adicionales que tengan energías entre E_b y E_w , y que además correspondan a las transiciones permitidas. Debido a que los pozos son muy finos, no todos los fotones incidentes en el rango de energías mencionadas serán absorbidos, de hecho un pozo solo absorbe alrededor del 1% de los fotones incidentes que poseen la energía correspondiente a la primera sub-banda. Sin embargo si tenemos una estructura de múltiples pozos cuánticos la absorción es mejorada considerablemente.

Una vez que el par electrón-hueco está creado y tiene la energía del estado correspondiente a la energía del fotón incidente, puede recombinar radiativamente o no-

radiativamente, o escapar del pozo. Los mecanismos de escape pueden ser la emisión termoiónica hacia un estado del volumen, tunelaje a través de las barreras, o una combinación de ambos.

Ha sido mostrado que el mecanismo de escape de los portadores en los pozos cuánticos es por un proceso de tunelaje asistido térmicamente (emisión termoiónica), para la estructura de AlGaAs con pozos de GaAs [12] y para la estructura GaAs/InGaAs [13]. Para celdas solares en base a pozos cuánticos con tensiones balanceadas (SB-QWSC) de GaAsP/InGaAs los portadores que no recombinan escapan del QW con una eficiencia cercana al 100% a temperatura ambiente, como será mostrado en el Capítulo II. El escape de portadores es eficiente siempre que exista suficiente energía térmica [14, 15] y el campo eléctrico transversal sea suficientemente fuerte [12, 16]. En la mayoría de las QWSC a temperatura ambiente, los procesos de captura y escape de portadores ocurren más rápido que los procesos de recombinación con los cuales compiten [12].

Los primeros ejemplos de celdas solares con pozos cuánticos han sido producidos en el sistema de materiales AlGaAs/GaAs a través de la epitaxia de haces moleculares (Molecular Beam Epitaxy, MBE) y por epitaxia de fase de vapor metal-orgánica (Metal Organic Vapour Phase Epitaxy, MOVPE). Dichas celdas fueron comparadas con celdas de control similares que no contenían pozos cuánticos y se encontró que la hipótesis inicial con respecto al mejoramiento de la respuesta espectral de la celda se comportaba como había sido predicho [17, 18] aunque existían pérdidas en el voltaje a circuito abierto debido a los fenómenos de recombinación.

Con el fin de obtener mayores eficiencias manteniendo los tiempos de recombinación radiativa y no-radiativa lo más alto posible, mientras se disminuye el tiempo de escape de los portadores, en las SL, las capas barreras son lo suficientemente delgadas como para permitir el tunelaje de electrones y huecos, favoreciendo la formación de minibandas. A través de este nuevo mecanismo de escape, los portadores pueden tunelar a lo largo de la estructura y pasar al continuo, Fig. 1.3 b), obteniéndose una recolección de portadores más eficiente en la región intrínseca.

Nuestro grupo de trabajo ha dedicado gran parte de sus investigaciones al campo de las celdas solares en base a pozos cuánticos. Fruto de sus trabajos se debe el reporte de un modelo teórico para la determinación de la dependencia de la densidad de corriente de una QWSC con el voltaje [19, 20], mostrando que la inserción de MQW en la región intrínseca en celdas solares p-i(MQW)-n de AlGaAs/GaAs, puede aumentar la eficiencia de conversión. Este constituye el primer trabajo que considera las pérdidas

por recombinación en las intercaras entre los materiales de barrera y pozo.

En la presente Tesis se extiende el modelo al considerar los efectos de las tensiones y el campo eléctrico en las investigaciones en torno a las celdas con confinamiento cuántico y balance de tensiones de GaAsP/InGaAs/GaAs y a las celdas solares con superredes gaussianas en el sistema de materiales GaAs/GaInNAs.

1.7. Objetivos y estructura de la Tesis

La celda solar con pozos cuánticos y tensiones balanceadas es un enfoque alternativo al problema de la absorción de fotones con energías menores al gap de GaAs [21]. Esta celda tiene un grupo de ventajas en alta concentración y en celdas de triple unión en comparación con la mayoría de las celdas metamórficas [22]. Esta incluye la ausencia de dislocaciones [23], predominio de corriente oscura radiativa a alta concentración y por ende la posibilidad de reciclar la radiación para aumentar la eficiencia [24]. El diseño de SB-QWSC de GaAsP/InGaAs/GaAs se investiga para obtener los aumentos de eficiencia más altos posibles mediante la incorporación del número óptimo de pozos con ancho y altura correctos y la adición de reflectores de Bragg en el fondo de la celda.

Las superredes gaussianas (GSL) se han propuesto para la fabricación de filtros pasabanda de AlGaAs/GaAs [25, 26], pero nunca han sido utilizadas para el diseño de celdas solares. Para ello, por primera vez se modelan GSL basadas en el sistema GaAs / GaInNAs y se emplean para alcanzar una máxima fotocorriente en una celda solar *p-i-n* de GaAs. Este sistema, como se explicará posteriormente, es la verdadera opción para incluir SL o MQW en los dispositivos fotovoltaicos.

De particular interés ha resultado el grafeno en la conversión fotovoltaica de energía por sus propiedades únicas. Además, las capas de grafeno pueden ser producidas por tecnología epitaxial que las hacen muy atractivas para utilizarlas en celdas solares inorgánicas [27]. También, el grafeno puede ser impurificado con diversos átomos para modificar sus propiedades eléctricas y ópticas. Nuestro grupo de trabajo, pretende incluir por primera vez capas de grafeno en la región intrínseca de una celda *p-i-n* de GaAs haciendo “*bandgap engineering*”. Esta nueva aproximación implica investigar la absorción y recombinación en las capas de grafeno así como la recolección de los electrones fotogenerados.

Objetivo primario:

- Con el empleo de heteroestructuras cuánticas, diseñar una celda solar $p-i-n$ de GaAs, que posea una eficiencia de conversión nunca antes alcanzada en celdas de homounión.

Objetivos específicos:

- Mejorar la eficiencia de una celda solar de GaAs mediante diseño de alto rendimiento para un dispositivo GaAsP/InGaAs/GaAs con balance de tensiones.
- Diseñar una celda solar $p-i-n$ de GaAs con superredes gaussianas de GaAs/GaInNAs que posea un máximo de fotocorriente y de rendimiento.
- Estudiar una nueva propuesta de celda solar nanoestructurada donde el grafeno juegue un papel activo en los procesos de fotogeneración y transporte sin grandes pérdidas.

El trabajo presentado en esta Tesis describe cómo, con el empleo de heteroestructuras cuánticas, una celda solar de $p-i-n$ de GaAs podría ser diseñada para alcanzar altos valores de eficiencia de conversión. En el Capítulo II se presenta un modelo para celdas solares basadas en pozos cuánticos con balance de tensiones, junto con un diseño de alto rendimiento para un dispositivo GaAsP/InGaAs/GaAs. Además se investiga como la emisión anisotrópica y el reciclaje de fotones permiten una mejora de la eficiencia de conversión. Un nuevo tipo de dispositivo fotovoltaico en el que se insertan superredes gaussianas de GaAs/GaInNAs en la región intrínseca de una celda solar $p-i-n$, es presentado en el Capítulo III. Se establece un nuevo criterio para el cálculo del ancho de minibanda en presencia de campo eléctrico. En este contexto se presenta un enfoque novedoso para evaluar la densidad conjunta de estados para transiciones directas. Finalmente, el Capítulo IV describe los pasos iniciales en la inclusión por primera vez de capas de grafeno en la región intrínseca de una celda $p-i-n$ de GaAs. Se demuestra cómo la corriente de tunelaje puede amplificarse en un dispositivo basado en heteroestructuras verticales de grafeno/h-BN. Además, se calcula la fotocorriente generada en una capa de grafeno teniendo en cuenta la generación de múltiples portadores calientes.

La simulación de estas celdas solares de MQW y SL empleando los modelos presentados, constituye una herramienta muy valiosa para el desarrollo de estructuras más eficientes y el soporte del diseño experimental.

CAPÍTULO II

Celdas solares de GaAsP/InGaAs/GaAs con múltiples pozos cuánticos y balance de tensiones (SB-QWSC)

2.1. Introducción a la SB-QWSC

Desde la propuesta inicial de las QWSC, la mayoría de las investigaciones han sido realizadas en el Quantum Photovoltaic Group (QPG) del Imperial College [28], liderado por el Prof. Keith W. J. Barnham, creador de este dispositivo. Han trabajado en varios sistemas de materiales, todos formados por elementos de los grupos III-V de la tabla periódica. Los primeros estudios fueron a partir del sistema de materiales AlGaAs con pozos de GaAs, debido a la excelente compatibilidad de estos materiales desde el punto de vista de la similaridad de la constante de red. Nuestro grupo también hizo sus primeros trabajos en este sistema [19, 20].

Los sistemas de MQW mostraron extender la respuesta espectral de las celdas y por lo tanto producir un incremento en la corriente de corto circuito en comparación con las muestras volumétricas equivalentes. Aunque la reducción en el V_{oc} debido al incremento de la recombinación parece probable, el diseño optimizado de espesores de barreras (l_b), pozos (l_w) y número de pozos (N_w), puede producir un voltaje a circuito abierto que es predominantemente función del gap del material de barrera [6]. En la práctica, se es testigo de una pequeña reducción del voltaje de circuito abierto cuando se insertan los pozos en la región intrínseca. Sin embargo, el V_{oc} determinado experimentalmente es mejor que el esperado de la muestra de control con la región intrínseca hecha con el material de los pozos. Esto es atribuido a la contribución de las regiones de barreras. En los sistemas con acople reticular el incremento en la corriente de corto circuito es mayor que la pérdida del voltaje a circuito abierto [29].

El aumento de la fotocorriente también fue demostrado experimentalmente para las celdas de capas tensionadas de GaAs/InGaAs, InGaP/GaAs, e InP/InGaAs [30], con la característica en estos casos de que el parámetro dominante sobre el comportamiento del voltaje a circuito abierto era el ancho de los pozos, debido al aumento de la recombinación por la tensión de las capas cuando las mismas se relajan. En el caso del sistema de materiales GaAs/InGaAs, las capas de los pozos se crecían muy finas para tener un mínimo de tensión. Sin embargo, cada capa aumentaba la tensión promedio en el sistema y con un número suficientemente grande de períodos de GaAs/InGaAs el valor de la tensión promedio de las capas sobrepasaba el valor crítico y ocurría relajación de la estructura en la base y el tope de la región de los pozos cuánticos [31]. Como la relajación produce un aumento en la corriente oscura de la celda, debido al incremento de defectos que se originan en el material semiconductor, no fue posible obtener un dispositivo utilizando este sistema de materiales donde se logre un incremento sustancial de la fotocorriente sin sufrir un gran deterioro en el voltaje. Luego de estudiar sistemáticamente los efectos de las QWSC de capas tensionadas, se concluyó que no era posible crecer un número suficiente de pozos para que el incremento en la corriente supere las pérdidas en el voltaje y por lo tanto se buscaron ideas alternativas. Con el fin de superar los problemas de las capas tensionadas el grupo del Prof. Keith Barnham comenzó a investigar dispositivos fabricados a partir de GaAs para las zonas n y p y GaAsP/InGaAs para las barreras y pozos de la región intrínseca como se muestra en la Fig. 2.1 utilizando la técnica llamada en inglés strain-balance [21].

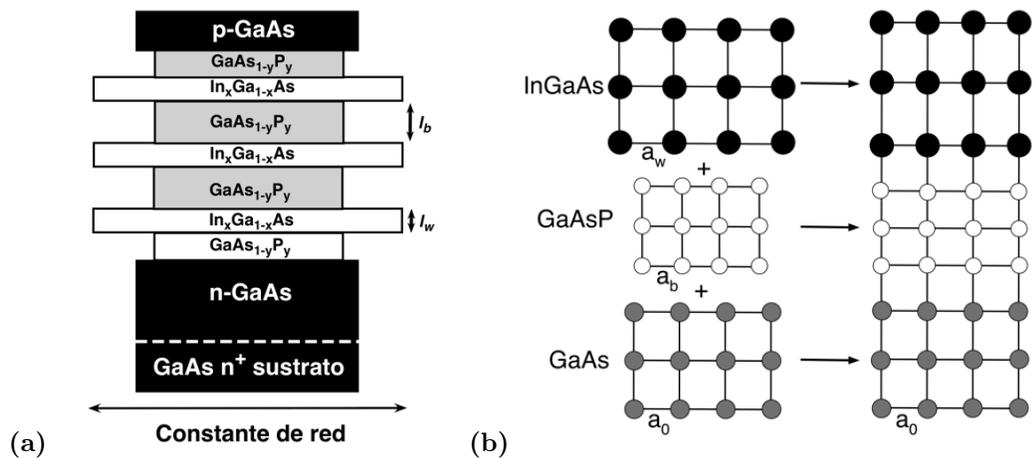


Figura 2.4: a) Esquema de una estructura "strain balance" GaAsP/InGaAs. b) Ilustración esquemática de un sustrato de constante de red a_0 , con dos capas de constante de red $a_w < a_0$ y $a_b > a_0$. Se muestra la situación cuando los materiales están crecidos sobre el sustrato.

La técnica “*strain-balance*” se basa en el crecimiento de capas con una composición escogida específicamente para lograr que entre las capas adyacentes las tensiones sean opuestas, pero con el mismo valor por lo que se compensan. Localmente para cada período, la capa de barrera de GaAsP con menor constante de red es compensada con una capa de pozo de InGaAs que tiene una constante de red mayor. El promedio de las constantes de la red de ambos materiales es igual que el valor de la constante de red de GaAs y la tensión promedio del sistema de múltiples pozos cuánticos es nula. De esta manera es posible crecer capas tensionadas entre ellas pero que no lo son con respecto al sustrato sobre el cual se encuentran, Fig. 2.1b), y para el caso particular de las QWSC, aunque el ancho de pozos y de barreras es fijo, permite la inclusión de muchos períodos de pozos y barreras en la región intrínseca evitando los problemas de relajación de la estructura y el consiguiente aumento en la recombinación y la corriente oscura [32].

Por medio de la técnica “*strain-balance*” (SB-QWSC) se han podido fabricar celdas con un número de pozos grande (más de 65 pozos) [29]. Sin embargo en el caso de las SB-QWSC los materiales poseen mejores propiedades de transporte así como, gaps mejor ajustados al espectro solar, incrementando la absorción de fotones. Debido a esto, además del aumento en la fotocorriente, se evitan las pérdidas en el V_{oc} provocadas por la recombinación que ocurre en las celdas de capas tensionadas. De esta manera, se han logrado obtener SB-QWSC con corrientes oscuras cuyo factor de idealidad del diodo es el ideal ($n = 1$) para altas concentraciones de luz, lo que indica el predominio de la recombinación radiativa en el dispositivo debido a la buena calidad de la estructura fabricada en base a pozos cuánticos [29, 32]. Se han publicado resultados de eficiencias de SB-QWSC con valores del 27 % bajo concentración de 200 soles [33].

Recientes investigaciones demuestran que las SB-QWSC presentan un aumento de la eficiencia en comparación con las celdas sin pozos cuánticos debido a la emisión anisotrópica. Esta anisotropía proviene del “*splitting*” de la banda de valencia bajo el efecto de tensiones compresivas, las cuales suprimen las transiciones electrón-hueco ligero, reduciendo la emisión por el borde de los pozos cuánticos. El modelado de las eficiencias límites por balance detallado predice un aumento de la eficiencia absoluta de 0.14 % para el caso de emisión restringida de los QWs relativa a la emisión anisotrópica [34].

El diseño de SB-QWSC de GaAsP/InGaAs/GaAs está todavía investigándose y puede incluir la adición de reflectores Bragg de distribución en el fondo de la celda [35]. La inclusión de reflectores puede incrementar la eficiencia de la celda de dos modos. Primeramente, la luz incidente que no es absorbida en su primer recorrido a través de la celda

es reflejada hacia atrás a la región activa, doblando la longitud de la trayectoria óptica, propiciando mayor absorción de fotones e incrementando la corriente de corto circuito. Además, los fotones con bajas energías, provenientes de la recombinación radiativa en los pozos cuánticos, pueden ser reflejados hacia atrás a la región de pozos cuánticos y reabsorbidos, disminuyendo la corriente de recombinación radiativa y mejorando el voltaje de circuito abierto. Este efecto es conocido como reciclaje de fotones. La inclusión de reflectores Bragg (espejo epitaxial) reduce la corriente oscura y mejora la eficiencia absoluta de la SB-QWSC en aproximadamente 1% [24, 35]. Por otra parte SB-QWSC de alta calidad han comenzado a crecerse reduciendo la contribución de los procesos de recombinación no-radiativa.

La optimización experimental de este dispositivo es muy costosa y requiere de mucho tiempo para lograrla. Por esta razón, en este Capítulo se presenta un modelo que permite investigar y optimizar las celdas solares de GaAsP/InGaAs/GaAs. Este modelo considera y calcula el efecto de las tensiones compresivas y expansivas en las relaciones de dispersión de electrones y huecos. De forma similar permite evaluar, sin ningún parámetro de ajuste, las transiciones ópticas en los pozos cuánticos y las barreras en función de las tensiones. Se calcula la eficiencia cuántica, la corriente oscura y la fotocorriente. El modelo además permite determinar la eficiencia en celdas con pozos cuánticos con diferentes grados de tensiones y optimizar la fotocorriente y el voltaje a circuito abierto en una celda de triple juntura con una SB-QWSC como celda intermedia. También se investiga como la emisión anisotrópica y el reciclaje de fotones permiten una mejora de la eficiencia de conversión.

2.2. Modelo J-V para la QWSC

El modelo parte de la ecuación de corriente-voltaje del diodo ideal (ecuación de Shockley) a la cual se le adicionan las densidades de corriente de generación y recombinación debidas a la incidencia de la radiación en la celda y su absorción por las diferentes zonas del dispositivo, incluyendo los pozos cuánticos [19]:

$$J(V) = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] + J_R - J_G, \quad (2.1)$$

donde J_G y J_R son las densidades de corriente correspondientes a la generación y recombinación de portadores en las distintas regiones del diodo $p-i-n$ respectivamente, q

es la carga del electrón y k_B es la constante de Boltzmann.

El término de recombinación de la Ec.(2.1) está compuesto a su vez por:

$$J_R = J_{R/W} + J_{R/B} + J_{nr/W} + J_{nr/B}, \quad (2.2)$$

donde $J_{R/W}$ y $J_{R/B}$ son las densidades de corriente de recombinación radiativa en los pozos y las barreras respectivamente, $J_{nr/W}$ y $J_{nr/B}$ son las densidades de corriente de recombinación no-radiativa. En el caso de la presente Tesis no se considera la recombinación no-radiativa en las intercaras entre el material de pozo y de barrera, pues las capas adyacentes en la región intrínseca poseen un perfecto acople reticular debido a que sus composiciones son escogidas específicamente para lograr evitar los defectos en las intercaras.

Las densidades de corriente de recombinación radiativa en los pozos y las barreras vienen dadas por:

$$J_{R/W} = qf_W W B_W n_W p_W = qf_W W B_W n_{iW}^2 \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right), \quad (2.3)$$

$$J_{R/B} = q(1 - f_W) W B_B n_B p_B = q(1 - f_W) W B_B n_{iB}^2 \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right), \quad (2.4)$$

donde B_B , B_W , n_{iB} y n_{iW} son los coeficientes de Einstein para la recombinación radiativa y las concentraciones intrínsecas de portadores respectivamente, donde el subíndice B es para las barreras y el subíndice W para los pozos. El factor f_W no es más que la fracción del ancho de la zona intrínseca ocupada por el material de pozos y W es el ancho de la región intrínseca.

También se definen las densidades de corriente de recombinación no-radiativa en la región intrínseca de la celda como:

$$J_{nr/W} = qf_W W A_W n_W, \quad J_{nr/B} = q(1 - f_W) W A_B n_B, \quad (2.5)$$

donde A_W y A_B son los coeficientes de recombinación no-radiativos para los materiales de pozo y de barrera respectivamente.

La generación de pares electrón-hueco en la celda tendrá las siguientes componentes: la componente térmica y la óptica en la zona intrínseca y la generación en las zonas n y p del dispositivo:

$$J_G = J_{Gth/i} + J_{ph}, \quad (2.6)$$

donde $J_{Gth/i}$ es la generación térmica de pares electrón-hueco en la región intrínseca de la celda y J_{ph} es la densidad de corriente de generación óptica o fotocorriente de la celda la cual es determinada a partir de la integración de la eficiencia cuántica interna $QE(\lambda)$ a partir de la expresión:

$$J_{ph} = q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) QE(\lambda) d\lambda, \quad (2.7)$$

donde $\lambda_1 = 400 \text{ nm}$, debido a que para menores longitudes de onda se observa experimentalmente una pobre respuesta de la QE , derivado de una alta recombinación superficial y absorción en la capa ventana y λ_2 es el umbral de absorción efectivo y $F(\lambda)$ es el espectro solar AM1.5.

La generación térmica en la zona intrínseca a su vez puede ser separada en generación en el material de pozo y generación en el material de barrera, y se define de la manera siguiente:

$$J_{Gth/i} = J_{Gth/B} + J_{Gth/W} = q(1 - f_W) W B_B n_{iB}^2 + q(1 - f_W) W A_B n_{iB} + q f_W W B_W n_{iW}^2 + q f_W W A_W n_{iW}. \quad (2.8)$$

Para obtener la expresión que representa la característica volt-ampérica de la QWSC, se sustituyen las definiciones de las Ecs.(2.2)-(2.8) en la ecuación inicial (2.1). Se hará uso de las siguientes definiciones de parámetros que simplificarán la expresión final:

$$\gamma_B = \frac{B_W}{B_B}, \quad \gamma_{DOS} = \frac{g_W}{g_B}, \quad \gamma_A = \frac{A_W}{A_B}, \quad (2.9)$$

donde γ_B representa la razón entre los coeficientes de recombinación radiativos de los materiales de pozo y barrera respectivamente, análogamente γ_A es la razón entre los tiempos de vida de recombinación no-radiativos y γ_{DOS} lo es en el caso de las densidades efectivas de estado, donde g_W y g_B son las densidades de estado efectivas de los materiales de pozo y de barrera respectivamente. Para la determinación de la densidad

efectiva de estados del pozo cuántico se usa el formalismo desarrollado por J. Nelson y colaboradores [12].

Haciendo uso de las sustituciones $n_{iW}^2 = g_W^2 \exp\left(-\frac{E_w}{k_B T}\right)$ y $n_{iB}^2 = g_B^2 \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right)$, se obtiene la dependencia de la densidad de corriente con el voltaje para una QWSC:

$$J_{QWSC} = J_0 (1 + r_R \beta) \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] + (r_{NR} \alpha) \left[\exp\left(\frac{qV}{2k_B T}\right) - 1 \right] - J_{ph}, \quad (2.10)$$

donde se definen los parámetros:

$$\alpha = qW A_B n_{iB}, \quad \beta = \frac{qW B_B n_{iB}^2}{J_0}, \quad (2.11)$$

y se introducen las relaciones:

$$r_R = 1 + f_W \left[\gamma_B \gamma_{DOS}^2 \exp\left(\frac{\Delta E - qFz}{k_B T}\right) - 1 \right], \quad (2.12)$$

$$r_{NR} = 1 + f_W \left[\gamma_A \gamma_{DOS} \exp\left(\frac{\Delta E - qFz}{2k_B T}\right) - 1 \right], \quad (2.13)$$

que representan las razones de incremento de la recombinación radiativa y no-radiativa debido a la presencia de los pozos cuánticos donde $\Delta E = E_b - E_w$.

2.3. Coeficiente de absorción

La mayoría de las propiedades electrónicas de los semiconductores están gobernadas por los estados cercanos a los bordes de las bandas de valencia y conducción (fracciones de eV). Esta descripción local, generalmente es suficiente para describir el comportamiento eléctrico y óptico de un semiconductor. En el modelo usado, se desprecia la interacción coulombiana entre los portadores de cada sub-banda, por lo tanto el par electrón-hueco o bien está enlazado en un excitón o es libre de moverse en el plano del pozo cuántico.

Para energías mayores que el gap del material de barrera, el coeficiente de absorción corresponde al del material volumétrico. En el caso de energías menores al gap del material de barrera, el cálculo del coeficiente de absorción de los pozos α_{qw} se hace para pozos cuánticos aislados.

Para el cálculo de los coeficientes de absorción del material volumétrico de gap directo, basados en estructuras zincblenda (GaAs, InGa, GaP, etc) y los pozos cuánticos, se sigue el procedimiento reportado por Singh [36]. El coeficiente de absorción volumétrico está dado por:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\pi q^2}{2m_0 \epsilon v \omega} \frac{2E_p}{3} \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m_{e-h}^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\hbar\omega - E_g}, \quad (2.14)$$

donde E_g es el gap del material, ϵ es la permeabilidad eléctrica del medio, v es la velocidad de la luz en el medio, m_0 es la masa del electrón libre, \hbar es la constante de Planck reducida. El valor de E_p es reportado en la literatura y m_{e-h}^* es la masa reducida del sistema $e-h$.

El coeficiente de absorción de los pozos cuánticos puede ser expresado como la suma de los coeficientes de absorción de todas las transiciones ópticas permitidas entre las sub-bandas de electrones-huecos pesados ($e-hh$) y electrones-huecos ligeros ($e-lh$) donde las transiciones permitidas son aquellas donde $n = m$ [37]

$$\alpha_{qw}(\hbar\omega) = \sum_{n,m} \alpha_{e_{nm}-hh_m}(\hbar\omega) + \sum_{n,m} \alpha_{e_{nm}-lh_m}(\hbar\omega), \quad (2.15)$$

donde $\sum_{n,m} \alpha_{e_{nm}-hh_m}(\hbar\omega)$ y $\sum_{n,m} \alpha_{e_{nm}-lh_m}(\hbar\omega)$ son los coeficientes de absorción debido a las transiciones de electrones-huecos pesados y electrones-huecos ligeros respectivamente. De acuerdo con [36], para incidencia normal el coeficiente de absorción en pozos cuánticos para transiciones de huecos pesados es :

$$\alpha_{e_n-hh_n}(\hbar\omega) = \frac{BE_p}{\mathcal{L}\hbar\omega} |\langle \psi_e^n | \psi_{hh}^m \rangle|^2 \left[\frac{m_{e-hh}^*}{\hbar^2} \Theta(\hbar\omega - E_{nm}) + \frac{4}{a_{ex}^2} \delta(\hbar\omega - E_{nm} + E_{e_n, hh_m}^B) \right], \quad (2.16)$$

el factor $B = \pi q^2 / n_r c m_0 \hbar$ es una constante dependiente del material, donde n_r es el índice de refracción, c es la velocidad de la luz en el vacío. $\langle \psi_e^n | \psi_{hh}^m \rangle$ denota el solapamiento entre las funciones de onda dependientes de z para electrones y huecos y $E_{nm} = E_g + E_e^n + E_{hh}^m$. La función Θ es la función escalón de Heaviside, E_e^n y E_{hh}^m son los niveles de energía n y m de las sub-bandas de electrones y huecos pesados respectivamente. E_{e_n, hh_m}^B denota la energía de enlace del excitón y a_{ex}^n es el radio de Bohr efectivo del excitón.

Para las transiciones de los huecos ligeros la expresión es análoga con los respectivos cambios en los valores de las masas efectivas y además sustituyendo el valor de Ep por $Ep/3$ debido a que la transición de la banda de huecos pesados a la de electrones es tres veces más intensa que la transición de los huecos ligeros [37].

El espesor cuántico de la heteroestructura \mathcal{L} es el espesor de la zona en el que los niveles energéticos de los estados asociados a los pozos cuánticos están bien definidos. En el caso de un solo pozo de ancho l_w , uno debe tomar a $\mathcal{L} \gg l_w$ y en el caso de una superred con período N y espesor d , $\mathcal{L} \gtrsim Nd$ si $N \gg 1$. \mathcal{L} es un parámetro de origen cuántico, y el espesor de material que representa, no puede ser cortado en capas sin alterar la energía de los niveles, las funciones de onda y todo el proceso de absorción, debido a que no es posible saber, dentro del rango de \mathcal{L} , en que punto de la heteroestructura fue absorbido un fotón y por lo tanto cuál es la intensidad de la luz en cada punto de z .

En un sistema ideal, los excitones son representados por funciones δ de Dirac debido a la conservación del momento. Sin embargo, en un sistema real, los efectos estructurales y el tiempo de vida finito provocan el ensanchamiento de la función δ . Para incorporar el aporte de los excitones a la eficiencia cuántica, los picos excitónicos son modelados por funciones de distribución gaussianas. La desviación estándar de la función de distribución gaussiana se tomó aproximadamente igual a 1meV el cual es un valor aceptable para pozos de GaAs con poco desorden estructural. Los picos excitónicos son centrados en los valores de energía correspondientes a $E = E_{nm} - E^B$, donde E^B es la energía de enlace del excitón, la cual es calculada según [38], donde se desarrolla en un marco de dimensiones espaciales fraccionarias una expresión analítica que carece de parámetros de ajuste y está dada según la expresión:

$$E_{bind} = \frac{E_0^*}{\left[1 - \frac{1}{2}e^{-(2/k_b + l_w)/2a_0^*}\right]^2}, \quad (2.17)$$

donde E_0^* es el valor medio de la energía efectiva de Rydberg para el excitón en tres dimensiones, a_0^* es el valor medio del radio de Borh y k_b es el vector de onda característico del par $e-h$ en la barrera.

La fortaleza de la absorción excitónica proviene del alto confinamiento mientras que el ensanchamiento del pico excitónico se atribuye a la calidad del material y las irregularidades entre las capas de pozos cuánticos así como a procesos inevitables como el ensanchamiento provocado por la temperatura.

2.4. Eficiencia cuántica (QE)

La eficiencia cuántica de una celda solar es la razón entre la cantidad de pares electrón-hueco que participan en la corriente y el número de fotones incidentes para cada longitud de onda. El modelo calcula las contribuciones de las zonas p , i , n y los múltiples pozos cuánticos por separado, bajo las suposiciones de la aproximación de la región de carga espacial. Se asume baja inyección, dopaje uniforme e interfaces abruptas entre las heterouniones, lo cual está bien justificado porque estos dispositivos consisten en capas de materiales epitaxiales. Un esquema de la estructura semiconductor empleada para el cálculo de la eficiencia cuántica es mostrado en la Fig. 2.5.

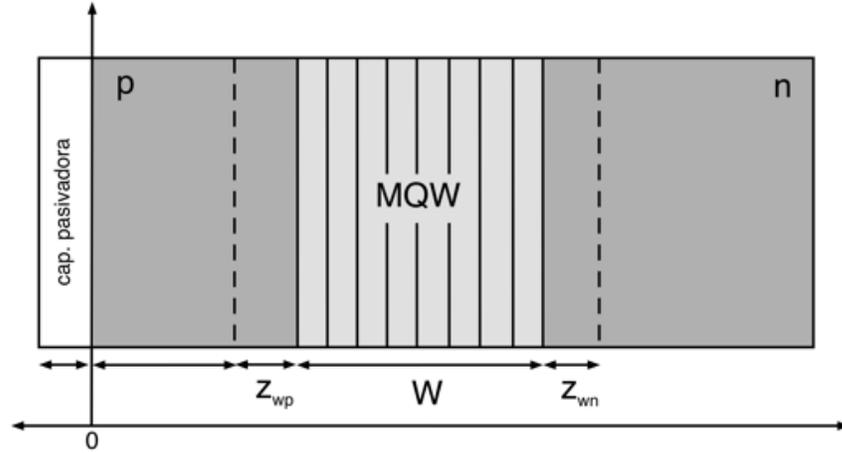


Figura 2.5: Esquema de la estructura semiconductor empleada para el cálculo de la eficiencia cuántica.

La eficiencia cuántica interna total de la celda puede ser determinada una vez conocidas las contribuciones de cada zona mediante la expresión:

$$QE(\lambda) = QE_n(\lambda) + QE_p(\lambda) + QE_i(\lambda). \quad (2.18)$$

2.4.1. Generación de portadores por la absorción de la luz

Para una luz de longitud de onda λ y un flujo de fotones determinado $F(\lambda)$, la generación de pares electrón-hueco a una profundidad z medida desde la superficie está definida por [39, 40]:

$$G(\lambda, z) = (1 - R(\lambda)) \alpha(\lambda, z) F(\lambda) \exp \left[- \int_0^z \alpha(\lambda, z') dz' \right], \quad (2.19)$$

donde $R(\lambda)$ es la reflectividad superficial, $\alpha(\lambda, z)$ es el coeficiente de absorción, el cual es calculado para el material volumétrico y los pozos cuánticos. Como asumimos que el dispositivo está compuesto por capas uniformes, con intercaras bien definidas entre ellas, la integral de la Ec.(2.19) se convierte en una sumatoria, donde cada uno de los términos $\alpha(\lambda)_j \cdot z_j$ de la misma, expresan la profundidad óptica de cada capa.

2.4.2. Eficiencia cuántica de la región intrínseca

Para el cálculo de la eficiencia cuántica de la región intrínseca QE_i se trabaja bajo la aproximación de la región de la carga espacial. Esta aproximación asume que los portadores generados o inyectados en la región i son barridos a través de ella hacia las fronteras de la zona donde los portadores se convierten en portadores mayoritarios, es decir, los electrones son barridos hacia la región n y los huecos hacia la región p . Esta aproximación es buena para celdas en las que la región de carga espacial ocupa toda la zona intrínseca.

La contribución hecha por la absorción en los pozos cuánticos es calculada asumiendo una eficiencia de escape unitaria de los portadores que se encuentran en los pozos, como ha sido discutido en el Capítulo I. Una vez que los portadores escapan de los pozos ellos se comportan como el resto de los portadores.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, la eficiencia cuántica de la región intrínseca es calculada según la expresión:

$$QE_i(\lambda) = (1 - R(\lambda)) \exp \left[- \sum_j \alpha_j z_j \right] \{1 - \exp[-\alpha_p z_{wp} - \alpha_n z_{wn} - \alpha_i W]\}, \quad (2.20)$$

donde W es el ancho de la zona intrínseca. El factor exponencial representa la atenuación de la luz en las capas anteriores a la región i , $\alpha_i(\lambda)$ y z_j son el coeficiente de absorción y el espesor de las capas precedentes respectivamente, $\alpha_{p,n}(\lambda)$ y $z_{wp,wn}$ son los coeficientes de absorción y ancho de las zonas empobrecidas p y n respectivamente, y

$$\alpha_i(\lambda) W = \alpha_B(\lambda) W_B + \alpha_W(\lambda) W_W + \alpha_{qw}(\lambda) \mathcal{L}N_w, \quad (2.21)$$

donde N_w es el número de pozos, $\alpha_B(\lambda)$ es el coeficiente de absorción volumétrico del material de barrera, $\alpha_W(\lambda)$ es el coeficiente de absorción volumétrico del material de pozo, $\alpha_{qw}(\lambda)$ es el coeficiente de absorción del pozo cuántico en el que se incluyen los picos excitónicos, $W_{B,W}$ es el espesor de la zona de barrera, pozo y \mathcal{L} es el espesor cuántico de la heteroestructura.

2.4.3. Contribuciones de las regiones n y p

Para el cálculo de las contribuciones de las zonas n y p se sigue el procedimiento reportado por Hovel [39], en este caso, aplicado a las estructuras $p-i-n$ que se investigan en este trabajo.

Las QE de las zonas p y n son calculadas a partir de las contribuciones de las fotocorrientes de cada zona, por medio de la expresión:

$$QE_{n,p}(\lambda) = \frac{J_{n,p}(\lambda)}{qF(\lambda)}. \quad (2.22)$$

2.5. Eficiencia de conversión

Para el caso de las celdas solares, la curva de corriente-voltaje se muestra por convenio en el primer cuadrante, reflejando el sistema de coordenadas por el eje de los voltajes, como se aprecia en la Fig. 2.6.

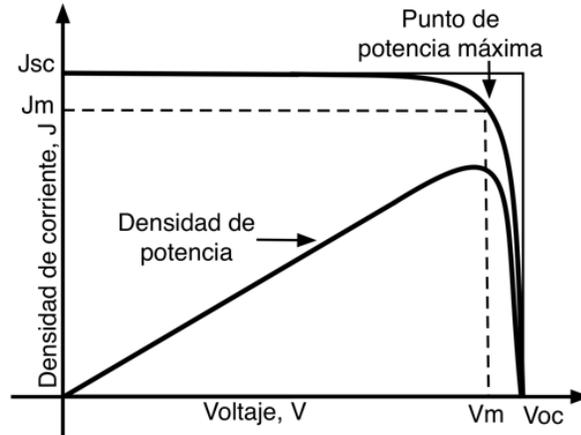


Figura 2.6: Característica de corriente-voltaje y de potencia-voltaje para una celda ideal.

El régimen de operación de la celda es en el rango de polarización desde 0 a V_{oc} , en el cual, la misma entrega potencia. El punto de máxima potencia de operación, ocurre a un voltaje dado V_m llamado voltaje de potencia máxima, el cual se encuentra cercano a V_{oc} como se aprecia en la Fig. 2.6, con su correspondiente densidad de corriente máxima J_m . Para ello la carga que se encuentre conectada a la celda debe tener una resistencia igual a V_m/J_m y la potencia máxima es igual al área del rectángulo interior de la Fig. 2.6. El factor de llenado o factor de forma de la celda está definido por la relación:

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (2.23)$$

y describe cuan cuadrada es la curva J-V. Obviamente FF debe ser lo más cercano posible a la unidad.

La eficiencia η de la celda está definida por la razón entre la densidad de potencia máxima entregada por la celda y la densidad de potencia de la luz incidente, P_{inc} :

$$\eta = \frac{J_m V_m}{P_{inc}}. \quad (2.24)$$

Como fue explicado en el Capítulo I, J_{sc} y V_{oc} dependen fuertemente del gap del material. A menor gap hay mayor cantidad de luz absorbida y se obtiene una mayor J_{sc} , pero al mismo tiempo el límite superior del V_{oc} está determinado por el gap del material. Por lo tanto existe un compromiso importante en la obtención de una alta fotocorriente y alto voltaje a circuito abierto, compromiso válido también para la eficiencia de conversión.

2.6. Efecto de las tensiones en la absorción de fotones

La SB-QWSC es una celda solar $p-i-n$ de GaAs con capas de pozo cuántico incorporadas en la región i de material InGaAs y material GaAsP como barrera. La tensión compresiva en las capas pozo de InGaAs se compensa con la tensión expansiva en las capas barreras de GaAsP, previniendo la relajación y, por lo tanto, superando la limitación del desacople reticular. Los anchos de las capas de GaAsP e InGaAs se eligieron para garantizar que la constante de red promedio a través de la región i sea igual a la constante de red del GaAs. Siguiendo esta metodología, para espesores de barrera l_b , espesores de pozo l_w , y constantes de red de pozo y barrera $a_{In_xGa_{1-x}As}$ y $a_{GaAs_{1-y}Py}$ respectivamente, se define:

$$a_{GaAs} \equiv \langle a \rangle = \frac{l_b a_{GaAs_{1-y}P_y} + l_w a_{In_xGa_{1-x}As}}{l_b + l_w}. \quad (2.25)$$

La compensación de las tensiones biaxiales solo puede lograrse en la nanoescala, dándole a las celdas solares nanoestructuradas una ventaja fundamental sobre las celdas solares semiconductoras volumétricas. Los cambios en la estructura de banda de una capa bajo tensiones tiene efectos significativos en las SB-QWSC.

El crecimiento de capas de GaAsP y InGaAs tensionadas permite una amplia selección de composiciones de In y P para ajustar los niveles de energía en pozos cuánticos. Por lo tanto, el balance de tensiones entre las capas GaAsP e InGaAs también está diseñado como un parámetro adicional para ajustar el desempeño de la SB-QWSC.

La tensión total en la capa puede resolverse en una componente hidrostática y una componente axial. En un material volumétrico no tensionado, las bandas de huecos pesados (hh) y ligeros (lh) en la parte superior de la banda de valencia están degeneradas en el centro de la zona de Brillouin. La componente hidrostática de la tensión actúa en los bordes de las bandas, cambiando así el gap, mientras que el componente de deformación biaxial actúa sobre las bandas de valencia. En la banda de valencia, la componente axial rompe la degeneración que existe entre las bandas de huecos pesados y huecos ligeros en el punto Γ , debido a la ruptura de la simetría cúbica. Bajo tensión compresiva, la energía del fondo de la banda de conducción se desplaza hacia mayores energías y la banda de valencia se separa, con la banda lh alejándose de la banda de conducción que suprime las transiciones $e-lh$ [41]. Por otro lado, bajo tensión expansiva, el gap del GaAsP se reduce y la banda de huecos ligeros es la más alta en energías. En consecuencia, cuando se varían las composiciones de In y P, las tensiones en las capas de barrera y de pozo modifican el umbral de absorción en ambas capas.

La constante de red de la capa epitaxial, a_l , en la intercara de crecimiento es forzada a ser igual a la constante de red del sustrato, a_0 . Por lo tanto, existe una deformación en el plano de crecimiento ε_{ij} , donde $i, j = x, y, z$. en el caso de tensión biaxial en el plano (001), los valores de ε_{ij} son $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \neq \varepsilon_{zz}$, donde $\varepsilon_{xx} = \frac{a_0 - a_l}{a_l}$ y $\varepsilon_{zz} = -\nu \varepsilon_{xx}$ donde $\nu = 2 \frac{c_{12}}{c_{11}}$ representa el radio de Poisson para semiconductores cúbicos en la dirección de crecimiento [001].

2.6.1. Bandas energéticas en materiales tensionados

La banda de conducción es comúnmente bien separada de la banda de valencia y tratada como parabólica cerca del punto Γ con su respectiva masa efectiva. La energía del desdoblamiento espín-órbita es a menudo considerada lo suficientemente grande y entonces es ignorada la interacción espín-órbita en los cálculos. Esto ocurre en el caso los materiales semiconductores estudiados en este trabajo debido a que la energía del desdoblamiento espín-órbita es de más de 300 meV. La interacción entre las bandas de huecos pesados y ligeros hace que las relaciones de dispersión en la banda de valencia no sea de tipo parabólica. Considerando el caso de tensiones biaxiales e incluyendo la degeneración de espín, el modelo de dos bandas $\vec{k} \cdot \vec{p}$ un hamiltoniano \mathcal{H} en forma de matriz 4×4 , conocido como hamiltoniano Kohn-Luttinger 4×4 , el cual es mostrado a continuación junto a las correspondientes funciones base [42]:

$$\begin{bmatrix} P_{k,\varepsilon} + Q_{k,\varepsilon} & -S_k & R_k & 0 \\ -S_k^* & P_{k,\varepsilon} - Q_{k,\varepsilon} & 0 & R_k \\ R_k^* & 0 & P_{k,\varepsilon} - Q_{k,\varepsilon} & S_k \\ 0 & R_k^* & S_k^* & P_{k,\varepsilon} + Q_{k,\varepsilon} \end{bmatrix} \begin{matrix} |3/2, +3/2\rangle \\ |3/2, +1/2\rangle \\ |3/2, -1/2\rangle \\ |3/2, -3/2\rangle \end{matrix}, \quad (2.26)$$

donde $P_{k,\varepsilon} = P_k + P_\varepsilon$, $Q_{k,\varepsilon} = Q_k + Q_\varepsilon$, con

$$P_k = \frac{\hbar^2 \gamma_1}{2m_0} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) - E_v^0, \quad P_\varepsilon = -a_v (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}), \quad (2.27)$$

$$Q_k = \frac{\hbar^2 \gamma_2}{2m_0} (k_x^2 + k_y^2 - 2k_z^2) - E_v^0, \quad Q_\varepsilon = -\frac{b}{2} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} - 2\epsilon_{zz}), \quad (2.28)$$

$$R_k = \frac{\hbar^2 \gamma_2}{2m_0} (k_x^2 - k_y^2) + i2\sqrt{3} \frac{\hbar^2 \gamma_3}{2m_0} k_x k_y, \quad S_k = 2\sqrt{3} \frac{\hbar^2 \gamma_3}{2m_0} (k_x - ik_y) k_z, \quad (2.29)$$

donde k_z se asume apuntando en la dirección [001]. E_v^0 marca el borde de la banda de valencia. R_k^* y S_k^* son el hermítico conjugado de R_k y S_k respectivamente. Las constantes del material γ_1 , γ_2 y γ_3 son referidas como parámetros de Kohn-Luttinger y el factor a_v es el potencial de deformación hidrostática en la banda de valencia y b es el potencial de deformación de ruptura. Los autovalores $E(\vec{k})$ pueden ser encontrados resolviendo la ecuación:

$$\det [\mathcal{H}_{ij} - \delta_{ij}E] = 0. \quad (2.30)$$

Cambiando el conjunto de funciones bases, el hamiltoniano 4×4 puede ser transformado en un hamiltoniano 2×2 y la ecuación (2.30) puede ser resuelta analíticamente [42]. Como resultado se obtienen las relaciones de dispersión:

$$E_{hh}(\vec{k}) = E_v^0 - P_k - P_\varepsilon - \text{sgn}(Q_\varepsilon) \sqrt{(Q_k + Q_\varepsilon)^2 + |R_k|^2 + |S_k|^2}, \quad (2.31)$$

$$E_{lh}(\vec{k}) = E_v^0 - P_k - P_\varepsilon + \text{sgn}(Q_\varepsilon) \sqrt{(Q_k + Q_\varepsilon)^2 + |R_k|^2 + |S_k|^2}, \quad (2.32)$$

El factor $\text{sgn}(Q_\varepsilon)$ es negativo para tensión compresiva ($Q_\varepsilon < 0$) y positivo para tensión expansiva ($Q_\varepsilon > 0$). Como resultado se encuentra que las tensiones causan el siguiente cambio del borde de la banda en el punto Γ :

$$E_{hh}(0) = E_{hh}^0 = E_v^0 + a_v(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) + \frac{b}{2}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} - 2\epsilon_{zz}), \quad (2.33)$$

$$E_{lh}(0) = E_{lh}^0 = E_v^0 + a_v(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) - \frac{b}{2}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} - 2\epsilon_{zz}). \quad (2.34)$$

El borde de la banda de conducción viene dado por:

$$E_c(0) = E_c^0 = E_v^0 + E_g + a_c(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}), \quad (2.35)$$

donde el factor a_c es el potencial de deformación hidrostática en la banda de conducción.

2.6.2. Niveles de energía en pozos cuánticos tensionados

Los pozos cuánticos que se estudian en este Capítulo se consideran pseudomórficos, por lo que están sometidos a una deformación importante. En el cálculo de los estados electrónicos en un pozo cuántico, se considerará que la banda de conducción es parabólica para todas las energías. La aproximación parabólica es buena cuando la banda de energía en cuestión no interacciona fuertemente con ninguna otra. La energía del electrón E_e y la función de onda ψ_e son calculadas mediante la ecuación de Schrödinger en la aproximación de masa efectiva:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \frac{d^2}{dz^2} + U(z) \right] \psi_e(z) = E_e \psi_e(z), \quad (2.36)$$

donde m_e^* es la masa efectiva del electrón en la banda de conducción. $U(z)$ es ahora el potencial unidimensional correspondiente a la variación en las energías de los bordes de la banda entre los distintos materiales en la que se tiene en cuenta el efecto de las tensiones.

En pozos cuánticos, parte de la separación de los niveles de huecos pesados y huecos ligeros en la banda de valencia tiene lugar debido a la diferencia de masa efectiva. Esta separación puede ser aumentada si el pozo cuántico está tensionado, por ejemplo bajo tensión compresiva biaxial la banda de huecos ligeros cambia alejándose energéticamente de la banda de huecos pesados y de la banda de conducción como se muestra en la Fig. 2.7. La separación en energía de ambas bandas, disminuye fuertemente su interacción. Esto hace que en este caso particular sea posible, en primera aproximación, considerar las bandas de huecos pesados y ligeros no degeneradas, y por lo tanto desacopladas, pudiendo resolverse una ecuación de masa efectiva para cada una. Así el cálculo de la banda de valencia se simplifica muchísimo.

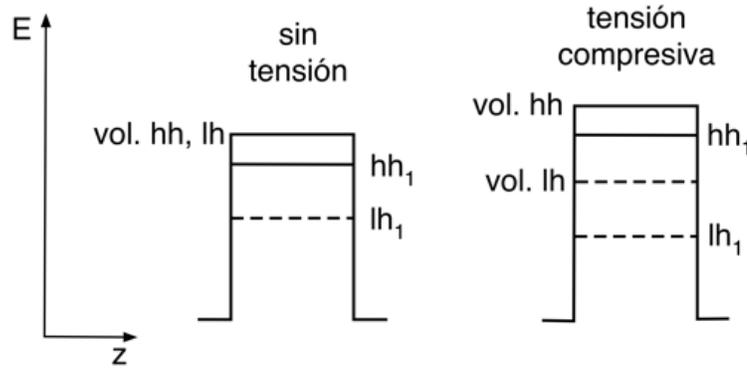


Figura 2.7: Sub-bandas de huecos pesados y huecos ligeros en un pozo cuántico sin tensionar (izquierda) y un pozo cuántico bajo tensión compresiva biaxial (derecha). Los efectos del confinamiento cuántico y la tensión compresiva separan la banda de valencia en el centro de la zona de Brillouin, y la sub-banda de huecos ligeros se mueve alejándose en energía de la banda de conducción. Solo la primera sub-banda de huecos pesados y huecos ligeros confinada es mostrada en este esquema para mejor claridad (vol.hh y vol.lh representan las sub-bandas de huecos pesados y ligeros en el centro de la zona de Brillouin para el caso volumétrico).

Los estados de huecos pesados ($3/2, \pm 3/2$) y de huecos ligeros ($3/2, \pm 1/2$) son estados puros en $\vec{k} = 0$, por lo tanto, mientras sea posible el desacople entre bandas, la energía

inicial de las sub-bandas puede ser resuelta de la misma forma que para el caso de electrones, independientemente para huecos pesados y ligeros.

Para incluir el efecto de las tensiones en el cálculo de la estructura de bandas hay que sumar al Hamiltoniano de Kohn-Luttinger 4×4 el hamiltoniano de deformaciones. En el caso (001) el hamiltoniano de deformaciones se hace diagonal [43] y está expresado en la forma

$$\begin{pmatrix} E_{hh}^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{lh}^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{lh}^0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{hh}^0 \end{pmatrix}, \quad (2.37)$$

donde los elementos E_{hh}^0 y E_{lh}^0 vienen dados por las Ecs.(2.33) y (2.34) respectivamente. Luego puede directamente sumarse las Ecs.(2.33) y (2.34) a los términos diagonales del hamiltoniano de Kohn-Luttinger.

En la ausencia de los términos no diagonales, en el hamiltoniano de Kohn-Luttinger 4×4 con el efecto de las tensiones, los cuales reflejan la interacción entre las bandas de huecos pesados y huecos ligeros (aproximación diagonal), son obtenidas las ecuaciones de masa efectiva para huecos pesados y huecos ligeros:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} (\gamma_1 - 2\gamma_2) \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U_p(z) + E_{hh}^0 \right] \psi_{(3/2, \pm 3/2)}(z) = E_{hh} \psi_{(3/2, \pm 3/2)}(z), \quad (2.38)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} (\gamma_1 + 2\gamma_2) \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U_p(z) + E_{lh}^0 \right] \psi_{(3/2, \pm 1/2)}(z) = E_{lh} \psi_{(3/2, \pm 1/2)}(z), \quad (2.39)$$

donde $U_p(z)$ representa el perfil del potencial debido al pozo cuántico. Las ecuaciones de Schrödinger han sido resueltas empleando las apropiadas condiciones de contorno:

$$\psi^L(z) = \psi^R(z), \quad \frac{1}{m^{*L}} \frac{d}{dz} \psi^L(z) = \frac{1}{m^{*R}} \frac{d}{dz} \psi^R(z), \quad (2.40)$$

donde $\psi^L(z)$, m^{*L} y $\psi^R(z)$, m^{*R} son la función de onda y la masa efectiva de los electrones o huecos, según el caso, a la izquierda (L) y a la derecha (R) de la intercara dada.

Los pozos cuánticos en la zona intrínseca se encuentran bajo la acción de un campo eléctrico perpendicular al plano de crecimiento, como resultado del dopaje en las zonas n y p , teniendo lugar el efecto Stark. Las correcciones a los niveles energéticos se encuentran resolviendo la ecuación de Schrödinger por el método perturbativo, siendo necesario llegar hasta el segundo orden del desarrollo de la corrección. Se comprobó que en presencia de los campos eléctricos utilizados, el desplazamiento de los niveles fue mucho menor que la diferencia entre estos y los niveles inmediatos sin perturbar, por lo tanto, el rango de valores de campo eléctrico empleados justifica el cálculo perturbativo. Se concluye que los efectos del campo eléctrico sobre la variación en la energía de los niveles son muy débiles para los valores del campo eléctrico creado debido a la juntura.

2.7. Cálculo de la QE y comparación con datos experimentales

Entre los datos experimentales disponibles, se encuentran mediciones de la eficiencia cuántica de celdas de este sistema de materiales del Quantum Photovoltaic Group dirigido por el Prof. Keith Barnham, del Imperial College London, Reino Unido.

La eficiencia cuántica en función de la longitud de onda se calculó por medio de las Ecs.(2.20) y (2.22) y comparada con muestras fabricadas en el Quantum Photovoltaic Group del Imperial College of London. En la Fig. 2.8 se muestran la eficiencia cuántica de dichas muestras en función de la longitud de onda de la radiación incidente y los resultados calculados por medio del modelo presentado en este Capítulo.

La celda qt1897c, Fig. 2.8b), es una estructura $p-i-n$ que contiene en la región intrínseca 5 pozos cuánticos formado por una capa de $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{As}$ de 9.6 nm, tensionada compresivamente e insertada entre dos capas barreras de $\text{GaAs}_{0.91}\text{P}_{0.09}$ tensionada extensivamente. Las capas se encuentran en la condición de balance de tensiones. Los parámetros para los materiales InGaAs, GaAsP fueron tomados de la referencia [44].

Los QW extienden la absorción espectral del gap del GaAs volumétrico ($\lambda \sim 870 \text{ nm}$), al nuevo umbral de absorción determinado por la energía de los estados básicos en los pozos. La absorción extra se muestra insertada para longitudes de ondas por encima del gap del GaAs. La absorción de la celda se extiende aproximadamente hasta los 980 nm, provocando un incremento en la corriente de corto circuito. La barrera de GaAsP es responsable de la pequeña caída en la eficiencia cuántica en su borde de absorción (835 nm).

En la Fig. 2.8 se muestran además las QE para las otras dos muestras. La celda qt1897c, a), tiene 1 pozo cuántico de ancho igual a 8.9 nm. La capa del material pozo tiene composición, $In_{0.17}Ga_{0.83}As$ y la capa del material de barrera, $GaAs_{0.91}P_{0.09}$. La celda qt1897a, c), tiene 10 pozos cuánticos de ancho igual a 9.4 nm. Las capas del material pozo tienen composición, $In_{0.17}Ga_{0.83}As$ y las capas del material de barrera, $GaAs_{0.91}P_{0.09}$.

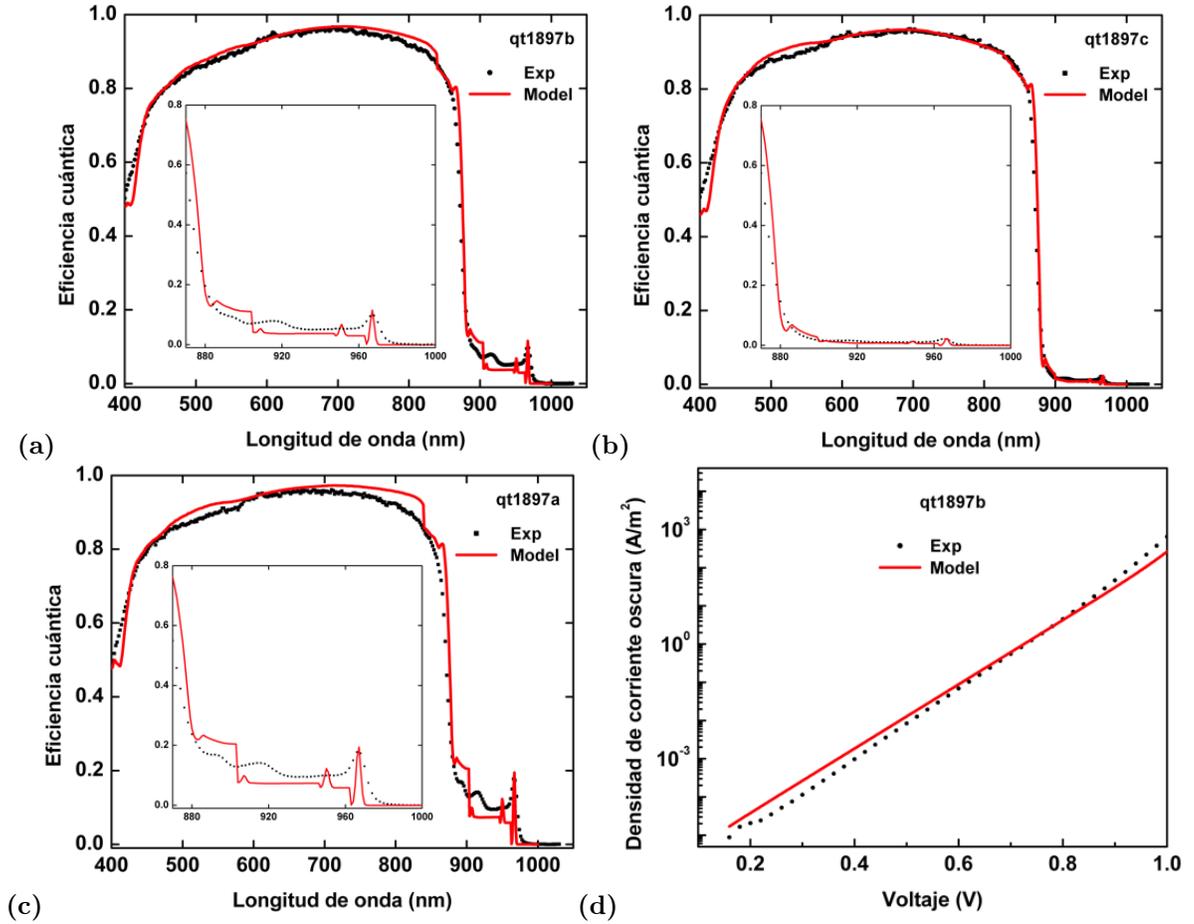


Figura 2.8: Eficiencia cuántica experimental y teórica en función de la longitud de onda para las muestras, a) qt1897b; b) qt1897c ; c) qt1897a. Los insertos amplían la región de grandes longitudes de onda. d) modelaje de la densidad de corriente oscura de la muestra qt1897b. Las líneas punteadas muestran los datos experimentales y las líneas rojas las curvas computadas.

La Fig. 2.8 muestra por primera vez un típico ejemplo de una magnífica reproducción de la eficiencia cuántica de los datos experimentales a través de puros cálculos teóricos. El único parámetro que fue necesario ajustar fue el ancho de los picos excitónicos que son sensibles a defectos estructurales, al tiempo de vida finito y la temperatura, entre otros parámetros muy difíciles de controlar durante el proceso de crecimiento de la estructura de pozos cuánticos.

Empleando los dos primeros términos de la Ec.(2.10), fue calculada la dependencia de la densidad de corriente oscura en función del voltaje para la muestra qt1897b y comparada con los resultados experimentales, como se aprecia en la Fig. 2.8d), donde se observa una buena concordancia. Se utilizaron valores ideales de resistencia en serie, 0Ω y resistencia en paralelo, ∞ .

Los resultados obtenidos para la QE y la densidad de corriente oscura confirman la validez del modelo propuesto para describir el desempeño de las SB-QWSC y la confiabilidad de los resultados mostrados más adelante.

2.8. Optimización de la eficiencia de conversión

En la modelación, se utilizan múltiples parámetros, los cuales fueron recabados de la literatura. Todos los valores fueron tomados a temperatura ambiente. En el Apéndice B se resumen los parámetros ópticos y de transporte que se utilizan en los cálculos.

2.8.1. Diseño y parámetros del dispositivo a modelar

La zona intrínseca de la celda solar modelada está compuesta, solamente, por pozos de InGaAs con barreras de GaAsP, lográndose con el balance de tensiones, un perfecto acople reticular. La superficie superior del emisor es pasivada por una película de $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$ de 40 nm de espesor, sobre la cual se deposita una bicapa antirreflejante de MgF:SiN para lograr un mejor aprovechamiento de la radiación solar. El emisor posee un dopaje $p = 10^{18} cm^{-3}$ y tiene un ancho de 200 nm, en tanto la base posee $n = 10^{18} cm^{-3}$ y espesor de 500 nm. El número y ancho de pozos y barreras es variable al igual que el ancho de la zona intrínseca. También son variables las composiciones de In y P para lograr diferentes valores de profundidad en los QW.

En la modelación el espectro solar considerado es el AM1.5 a $1 kW/m^2$ [1]. La dependencia del coeficiente de absorción con la energía de la radiación incidente a 300 K de temperatura, de la capa pasivadora de $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$ y GaAs se encuentra en el sitio web [44].

Debido a que los parámetros físicos de las aleaciones de $In_xGa_{1-x}As$ y $GaAs_{1-y}P_y$ no se encuentran reportados para cualquier composición de In o P y en particular en el rango de interés para la construcción de estos dispositivos, los coeficientes de absorción de estos materiales, fueron calculados teóricamente siguiendo el formalismo de Singh [36].

Para evaluar el coeficiente de absorción de los pozos cuánticos se hizo uso de la dependencia del índice de refracción con la energía de la radiación incidente correspondiente a la aleación $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ encontrada en [44]. El valor de 10 % de In es intermedio en el intervalo de composición de In en el que se realizan los cálculos, en donde los valores de $n(\lambda)$ no varían significativamente.

La longitud de difusión y la movilidad de los portadores minoritarios son parámetros especialmente significativos en la modelación de la eficiencia cuántica. Además son dependientes del método de crecimiento y estructura del dispositivo.

2.8.2. Cálculo y optimización de la eficiencia de conversión

El efecto de las tensiones y el campo eléctrico que no están explícitamente en la Ec.(2.10), fueron considerados en el cálculo de las transiciones ópticas y eficiencia cuántica para evaluar la característica $J-V$ de la celda.

La dependencia de la eficiencia de conversión con la composición de In y P es examinada en la Fig. 2.9a) para $l_w = 15\text{nm}$ y $N_w = 20$. La composición In y P varía en el rango de 0.5 % a 20 % durante el proceso de cálculo en la gráfica de contorno. Los valores de l_b varían para satisfacer la condición de balance de tensiones, Ec.(2.25). La región blanca corresponde a las concentraciones de In y P para las cuales las transiciones ópticas entre los estados básicos de hh y e en los pozos cuánticos es mayor que el gap del GaAs. Estas transiciones ópticas no son consideradas en los cálculos de la eficiencia de conversión. La Fig.2.9a), muestra que la fracción de In afecta más la eficiencia de conversión que la fracción de P. Con el aumento de la composición de In en el QW, el ancho de la capa de barrera debe ser incrementado para lograr la condición de balance de tensiones, llevando a un aumento de la recombinación radiativa y no-radiativa en la región de barrera que incrementa la corriente oscura. Los procesos de recombinación no cambian significativamente con la fracción de P, en comparación con el caso del In, debido a la ligera reducción del ancho de la barrera. Por otro lado, el incremento de la fracción de P aumenta el umbral de absorción en la barrera tensionada, por lo tanto se reduce el número de fotones absorbidos del espectro solar por lo que la fotocorriente decae levemente. Podemos concluir que la composición de In es el factor crítico en el desempeño de la SB-QWSC. Adicionalmente, nótese de la Fig. 2.9a), que hasta un 3 % de composición de In y un 5 % de P, se alcanzan eficiencias superiores al 27 %.

La dependencia de la eficiencia de conversión con la composición de In y el ancho del QW es mostrado en la Fig. 2.9b) para una composición de P del 4 %. La región empobrecida

de ancho $\sim 1\mu m$ comienza y termina en una capa de barrera. La composición de In y l_w se varían en el rango de 0.5% a 20% y de 4nm a 20nm, respectivamente en el cálculo de la gráfica de contorno. En este caso, l_b y N_w debieron ser variados para satisfacer la condición de balance de tensiones. La región blanca tiene el mismo significado que en la Fig. 2.9a). En la celda solar modelada con pozos cuánticos profundos (alta fracción de In), la eficiencia cae debido al incremento de la recombinación radiativa. Para una composición de In dada, la eficiencia de conversión es casi insensible a l_w , debido a que hay un efecto de compensación, como se muestra en la Fig. 2.9b). Con el incremento del ancho de los pozos cuánticos la absorción de fotones aumenta pero el ancho de barrera también aumenta y entonces el número de pozos cuánticos insertados en una región intrínseca fija se reduce y consecuentemente la absorción de fotones disminuye. Altos valores de eficiencias son alcanzados en un amplio rango de valores de composiciones de In y ancho de QW, obteniéndose un máximo en $x = 0.02$ y $l_w = 18nm$.

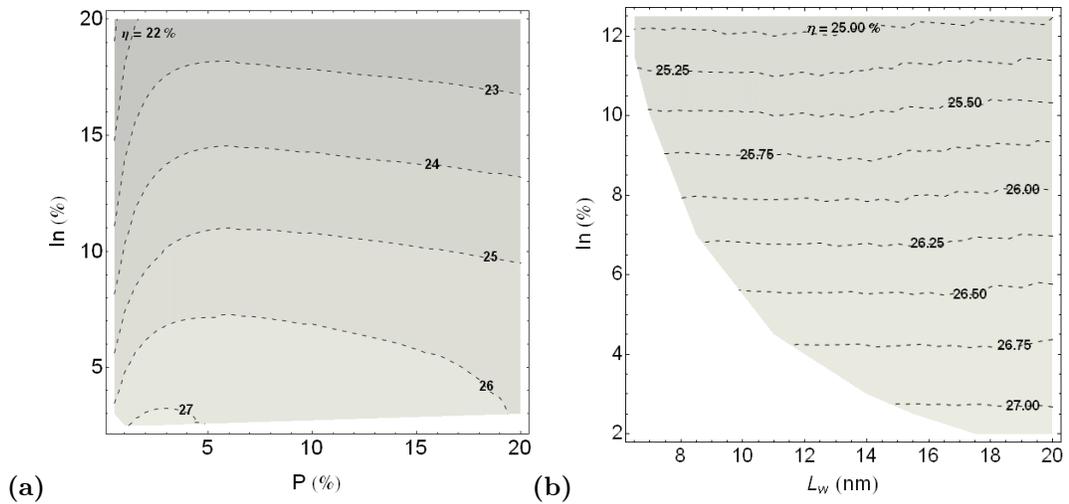


Figura 2.9: Gráfico de contorno de la eficiencia en función de, a) las fracciones de In y P y b) la fracción de In y el ancho del pozo de una SB-QWSC.

Pudiera pensarse que es posible incrementar la eficiencia de conversión con la adición de más pozos cuánticos en la región intrínseca. Sin embargo, mientras más pozos cuánticos se inserten mayor será la recombinación neta, tanto debido a la mayor absorción en el límite radiativo, como a la recombinación no-radiativa debida a una amplia región de carga espacial de pequeño gap. Como resultado, la adición de pozos cuánticos y una mayor fotocorriente, que aumentan el V_{oc} , se compensa con una mayor corriente de saturación inversa, reduciendo el V_{oc} . Un balance entre estos dos fenómenos debe ser encontrado, llegando al número óptimo de pozos para una estructura dada.

2.9. Emisión anisotrópica y reciclaje de fotones

En un sistema de pozos cuánticos, la separación de los niveles de huecos pesados y huecos ligeros en la banda de valencia, puede ser aumentada si el pozo cuántico está tensionado. Como fue mostrada en la Fig. 2.7, bajo tensión compresiva biaxial la banda de huecos ligeros cambia alejándose energéticamente de la banda de huecos pesados y de la banda de conducción. Como resultado de la baja ocupación térmica de la banda de lh comparada con la banda de hh , las transiciones radiativas a la banda de hh son favorecidas sobre las que involucran a la banda de lh [41].

La emisión puede ser definida como TE (transversal eléctrica: modo donde el campo eléctrico es transversal a la dirección de propagación), la cual es polarizada en el plano de los pozos cuánticos y TM (transversal magnética: modo donde el campo magnético es transversal a la dirección de propagación), la cual es polarizada perpendicular al plano de los pozos cuánticos. Por lo tanto, es posible emitir luz polarizada TE, perpendicular y a lo largo de la dirección de crecimiento del QW (cara y borde del QW), mientras que la luz polarizada TM, puede ser solo emitida en dirección perpendicular a la de crecimiento de los pozos cuánticos (borde del QW), como se muestra en la Fig. 2.10.

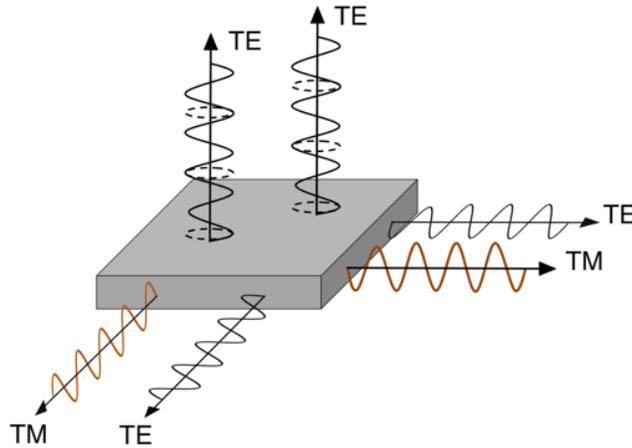


Figura 2.10: Polarización de la luz emitida por la cara y el borde del QW. Fotones polarizados en el modo TM pueden solo ser emitidos por el borde. Fotones polarizados en el modo TE pueden ser emitidos por la cara y por el borde. La luz emitida por la cara del QW es circularmente polarizada.

Las transiciones $e-hh$ están asociadas solamente con la emisión de luz polarizada TE y la banda de lh está asociada predominantemente con la emisión de luz polarizada TM y con una menor contribución de luz polarizada TE [37]. Es importante destacar que

el modo TM no contribuye a la absorción de la luz solar que incide normalmente en el plano de los QW y solo representa una pérdida radiativa innecesaria.

En condiciones de baja concentración solar, una pérdida importante en el voltaje proviene de la reemisión de fotones en todos los modos permitidos [45, 46]. Si el ángulo de emisión puede ser restringido al ángulo de absorción, entonces este escenario es equivalente a una celda solar operando a alta concentración sin restricción de emisión.

2.9.1. Emisión radiativa anisotrópica y ganancia

En la sección anterior, se demostró que se alcanza un alto rendimiento de la SB-QWSC para un 3% en composición. Además, para SB-QWSC con pozos cuánticos más profundos (mayor fracción de In), la eficiencia disminuye. Sin embargo, la corriente de recombinación radiativa podría ser suprimida en dispositivos SB-QWSC con pozos cuánticos profundos en relación con las predicciones de la fórmula de Planck generalizada suponiendo emisión isotrópica. Este efecto no fue considerado en la sección anterior pero se tendrá en cuenta en la presente sección.

La razón de emisión espontánea, R_{spont} , fue calculada por métodos ab-initio [36], donde la transición del volumen a la estructura de pozos cuánticos fue realizada convirtiendo la densidad de estados 3D la densidad de estados 2D. Los cálculos de la emisión TE y TM desde los pozos cuánticos incluyen las modificaciones de las tensiones a la razón de emisión espontánea que resultan de variar la composición de In y P y el ancho de las capas de tal manera que la condición dada por la Ec.(2.25) se cumpla.

El espectro de emisión de la celda solar depende del coeficiente de absorción y la densidad de portadores a través de la separación entre los cuasiniveles de Fermi, ΔE_f . Se asume que el número de pares de portadores fotogenerados es igual al flujo total de fotones emitidos y además, en ausencia de fotones, la razón de emisión es espontánea, siempre que haya un electrón con momento \vec{k} y un hueco en el mismo momento \vec{k} en la banda de valencia. La razón depende de la función de probabilidad de ocupación para electrones, f_e , y huecos f_h , con el mismo valor de k . La función de probabilidad de ocupación para electrones y huecos, depende del correspondiente cuasinivel de Fermi. La razón de emisión espontánea para estructuras de pozos cuánticos se obtiene integrando por todos los posibles estados electrónicos:

$$R_{spon} = \int d(\hbar\omega) \Lambda \hbar\omega \sum_{n,m} \left[\int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} |\hat{a} \cdot \vec{p}_{if}|^2 \delta(E_n^e(\vec{k}) - E_m^h(\vec{k}) - \hbar\omega) \times \right. \\ \left. \times f_e(E_n^e(\vec{k})) f_h(E_m^h(\vec{k})) \right]. \quad (2.41)$$

La integral sobre $d(\hbar\omega)$ es para encontrar la razón de todos los fotones emitidos y la integración sobre d^2k es para obtener la razón de todos los estados ocupado de la sub-banda de electrones y huecos. La Ec.(2.41) resume los estados de energía discretos de los electrones (índice n) y los huecos pesados (índice m) en el pozo. $E_n^e(\vec{k})$ y $E_m^h(\vec{k})$ denotan las sub-bandas en el QW de los electrones y los huecos pesados. El factor $\Lambda = \frac{2q^2 n_r}{m_0^2 c^3 \hbar^2}$ es una constante dependiente del material. El primer término en el elemento $|\hat{a} \cdot \vec{p}_{if}|$ representa el vector unitario de polarización, \hat{a} , mientras que el segundo término representa el elemento matricial del momento, \vec{p}_{if} .

De la parte periódica de las funciones de Bloch para las bandas de conducción y valencia, se obtienen las reglas de selección para la polarización de ondas electromagnéticas mostrada en el Apéndice C [37].

En un semiconductor en condición de no equilibrio, la concentración total de electrones n y la concentración total de huecos p se describen a través de los cuasiniveles de Fermi de electrones y huecos respectivamente. Aplicando el balance detallado donde cada fotón produce un par electrón-hueco y todos los procesos de recombinación producen un fotón, los cuasiniveles de Fermi en la estructura de pozos cuánticos se calcularon, por primera vez, resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones:

$$n(E_{F_e}) = p(E_{F_h}), \quad \Delta E_f = E_{F_e} - E_{F_h}, \quad (2.42)$$

donde E_{F_e} y E_{F_h} son cuasiniveles de Fermi de electrones y huecos respectivamente.

Determinar ΔE_f es esencialmente una cuestión de normalizar el espectro de emisión a la razón de generación. Aplicando balance detallado, el número de pares de portadores fotogenerados es igual al flujo total de fotones emitidos, y la ganancia (G) se define como el número de pares de portadores fotogenerados por unidad de área y tiempo:

$$G = \int_0^\infty \int G(\lambda, z) dz d(\lambda) = \int_0^\infty L(\hbar\omega) d(\hbar\omega), \quad (2.43)$$

donde $G(\lambda, z)$ está dada por la Ec.(2.19).

La densidad de flujo de emitido $L(\hbar\omega)$, de fotones con energía $\hbar\omega$, viene dada por :

$$L(\hbar\omega) = \frac{2n_r^2}{h^3 c^2} \frac{\alpha(\hbar\omega)(\hbar\omega)^2}{e \frac{k_B T}{\hbar\omega - \Delta E_f} - 1}, \quad (2.44)$$

donde h es la constante de Planck. En régimen de baja inyección de portadores, donde ΔE_f es mucho menor que el gap efectivos y estando los cuasiniveles de Fermi en el gap, la aproximación de Boltzmann es usada y la Ec.(2.44) se simplifica, obteniéndose una dependencia explícita para ΔE_f . De las Ecs.(2.43) y (2.44) se encontró:

$$\Delta E_f = -k_B T \ln \left[\frac{1}{G} \int_0^\infty \frac{2n_r^2}{(2\pi\hbar)^3 c^2} \alpha(\hbar\omega)(\hbar\omega)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} d(\hbar\omega) \right]. \quad (2.45)$$

La expresión para la concentración total de electrones en el material de pozo se calculan por:

$$n = \int_{E_{w_e}}^{E_{b_e}} g_e^{QW}(E) f_e(E) dE + \int_{E_{b_e}}^\infty g_e^{Bulk}(E) f_e(E) dE, \quad (2.46)$$

donde E_{w_e} y E_{b_e} son las energías del borde de la banda de conducción para el material de pozos y barrera respectivamente. La densidad de estado ideal para electrones en los pozos cuánticos de la banda de conducción es, $g_e^{QW}(E) = \frac{m^*}{\pi\hbar^2} \sum_i \Theta(E - E_i)$ y densidad de estado de electrones en la banda de conducción es considerada de tipo parabólica, $g_e^{Bulk}(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m^*)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_c}$. Para calcular la concentración total de huecos se procede de manera similar. Luego el sistema de ecuaciones (2.42) puede ser resuelto y los cuasiniveles de Fermi determinados. La razón de emisión espontánea se calculó de acuerdo a la Ec.(2.41).

La Fig. 2.11a), muestra las razones de emisión espontánea y la relación TM/TE en función de la fracción de In. El escalón de discontinuidad en aproximadamente 6% de In es debido a la aparición de las transiciones e_2-hh_2 y e_2-lh_2 a medida que los QW se hacen mas profundos. Se puede observar que al aumentar la fracción de In, los pozos se someten a una mayor tensión compresiva. Como resultado, las transiciones radiativas de la banda de conducción a la banda de hh , (TE), se ven favorecidas sobre las de la banda de lh , (TM). Sin embargo, ambas emisiones polarizadas aumentan con la profundidad del

pozo, lo que demuestra que la deformación compresiva biaxial no suprime un modo de recombinación radiativa en el plano de los QW, aunque ciertamente la relación TM/TE se reduce. Por lo tanto, observamos que el aumento de la composición In conduce a una mayor recombinación radiativa que aumenta la corriente oscura total.

En la Fig. 2.11b), la razón de emisión espontánea y la ganancia son graficadas en función de la concentración de In. La razón de emisión espontánea en los pozos se repite en esta figura con el objetivo de enfatizar la enorme diferencia entre su valor y el valor de la ganancia. A partir de estos resultados, se deduce que la generación de pares $e-h$ en los pozos cuánticos es mucho más alta que la recombinación radiativa, y si a esto se agrega la existencia de un campo eléctrico transversal en la región empobrecida, que favorece el tunelaje térmicamente asistido, entonces los portadores escapan de los pozos con eficiencia unitaria.

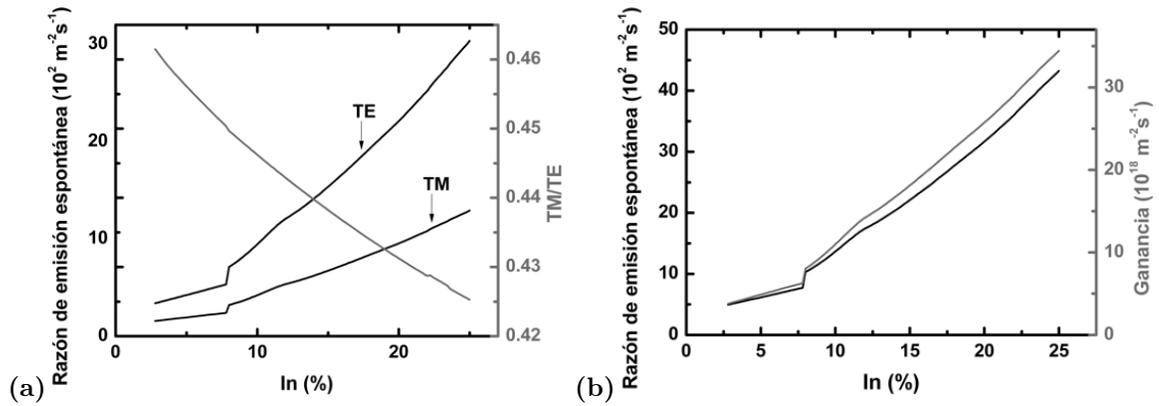


Figura 2.11: a) Razón de emisión espontánea modelada para los modos TE y TM y la relación TM/TE y, b) Razón de emisión espontánea y ganancia en función de la composición de In para 10 pozos insertados en la región i de la SB-QWSC. Ancho del pozo $l_w = 15 \text{ nm}$, composición de P, $y = 0.05$. El modo TE es favorecido sobre el modo TM, pero ambas emisiones polarizadas aumentan con la profundidad del pozo. La ganancia es varios ordenes mayor que la recombinación radiativa.

2.9.2. Reciclaje de fotones

Un DBR (*distributed Bragg reflector*) es una región que consiste en capas de índices de refracción alternos optimizados para una longitud de onda específica, de modo que cada capa tiene un grosor de un cuarto de onda. Como resultado, las reflexiones parciales de cada intercara interfieren de manera constructiva y la reflectividad es alta en una banda estrecha de longitudes de onda.

El reciclaje de fotones consiste en la generación de un par $e-h$ a través de la absorción de un fotón emitido en otra parte de la celda solar. La mayor absorción se debe a la reflexión de la radiación solar incidente que no se ha absorbido en su primer paso a través de la celda y puede reabsorberse en su segunda pasada. Es equivalente a decir que un DBR duplica la longitud del camino óptico de una SB-QWSC sin alterar la longitud sobre la que deben viajar los portadores minoritarios. Los fotones emitidos por recombinación en pozos cuánticos también se consideraron. El flujo neto de radiación solar incidente en la superficie frontal de la célula solar se modeló como una cavidad Fabry-Perot. Se obtuvo una expresión original para calcular la contribución de las múltiples reflexiones internas dentro del dispositivo, por lo que el nuevo espectro solar, $F_{net}(\lambda)$, está dado por:

$$F_{net}(\lambda) = F(\lambda) \left[1 + \frac{r_B(r_A + e^{\alpha_T^*})}{e^{2\alpha_T^*} - r_B r_A} \right], \quad \alpha_T^* = \sum_j \alpha_j(\lambda) l_j, \quad (2.47)$$

donde $\alpha_j(\lambda)$ son los coeficientes de absorción de cada capa de la estructura de cavidad Fabry-Perot, donde el efecto de los excitones en el QW fueron considerados, l_j son los anchos de las capas y r_A, r_B son las reflectividades interna del frente y la parte trasera de la celda, respectivamente.

La Fig. 2.12, muestra la QE modelada, sin y con DBR, y experimental en función de la longitud de onda para la muestra qt189b. En el cálculo de la QE con DBR, se usaron los valores $r_A = 0.1$ y $r_B = 0.95$. La absorción adicional se muestra en el inserto, para longitudes de onda superiores al gap del GaAs donde el aumento en la QE en los 880 nm es evidente.

La característica principal de esta gráfica es que para un espejo altamente reflectante, casi todos los fotones absorbidos contribuyen a la QE . Esta es claramente una característica deseable ya que implica que la recolección de fotones emitidos desde los MQW es muy eficiente permitiendo el incremento en la I_{sc} . Es un buen indicador el que la QE de una celda basada en MQW podría acercarse a la de una celda volumétrica con un gap similar si la luz pudiera quedar confinada dentro de la celda hasta que se absorba completamente.

2.9.3. Influencia de la emisión radiativa anisotrópica y el reciclaje de fotones en el desempeño de la SB-QWSC

La dependencia de la eficiencia de conversión con la reflectividad del espejo posterior y el número de pozo cuántico se examina en la Fig. 2.13a). Este gráfico sugiere que con la adición de un reflector de Bragg en el dispositivo, se requieren crecer menos pozos cuánticos en la región i para lograr un alto rendimiento. De hecho, los fotones de baja energía provenientes de la recombinación radiativa en los pozos, pueden reflejarse nuevamente hacia la región i y reabsorberse, reduciendo la corriente de recombinación radiativa dominante y mejorando el V_{oc} .

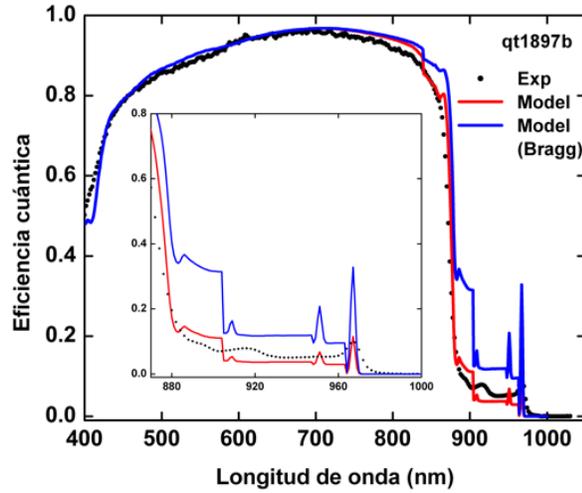


Figura 2.12: Eficiencia cuántica modelada y experimental en función de la longitud de onda para la muestra qt189b. El inserto muestra el rango de longitudes de onda dominado por la absorción de los pozos cuánticos con y sin la influencia de los reflectores de Bragg.

Se puede esperar que la SB-QWSC bajo concentración opere en un régimen donde la recombinación esté dominada por procesos radiativos. Por lo tanto, el efecto de reciclaje de fotones se ve favorecido bajo la concentración solar cuando los fotones emitidos por la recombinación radiativa son posteriormente reabsorbidos por la celda solar.

Este resultado se puede observar como un aumento del tiempo de vida de los portadores minoritarios o reducción de la corriente oscura [35]. Este comportamiento se muestra en la Fig. 2.13b), donde se examinó la eficiencia de conversión en función de la concentración solar para la celda optimizada de GaAs_{0.96}P_{0.04}/In_{0.03}Ga_{0.97}As/GaAs, con ancho de pozo cuántico de 20 nm. En la modelación se emplearon los valores de $r_A = 0.1$ y $r_B = 0.95$, y se despreciaron los efectos resistivos. Se puede observar cómo la eficiencia

de conversión aumenta con la concentración solar de hasta 1000 soles. En cualquier rango de concentración, la mejora de la eficiencia de las celdas con DBR sobre la celda sin DBR se explica por el hecho de la menor corriente oscura en la celda con DBR. Este efecto también hace que el aumento neto en la eficiencia de conversión sea menor con el aumento de N_w , como se muestra en la Fig. 2.13b).

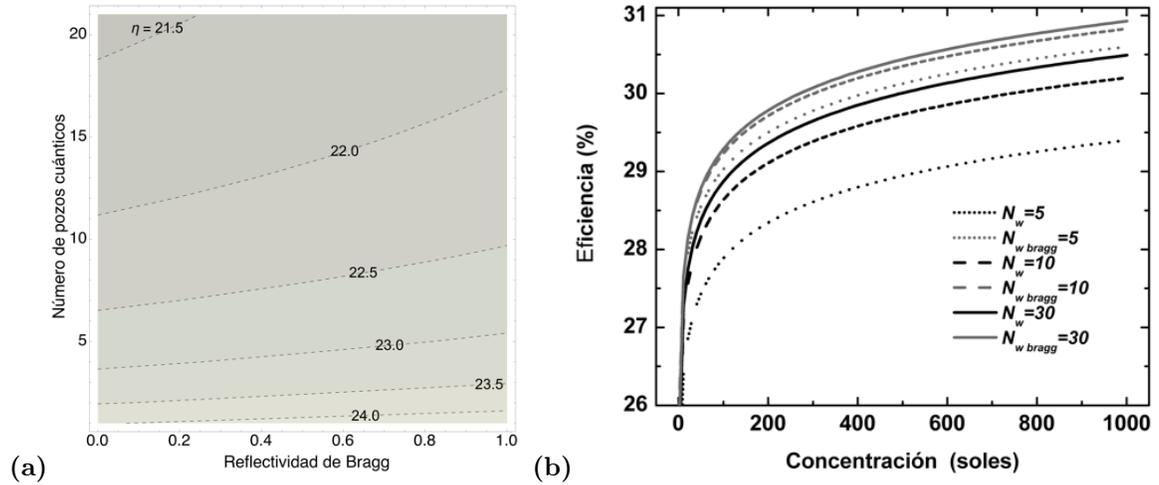


Figura 2.13: a) Gráfica de contorno de la eficiencia de conversión en función de la reflectividad de Bragg y el número de pozos. Composición de P, $y = 0.09$. Composición de In, $x = 0.17$ y $l_w = 9.6nm$. b) eficiencia de conversión en función de la concentración solar para varias SB-QWSC de GaAs_{0.96}P_{0.04}/In_{0.03}Ga_{0.97}As/GaAs, las cuales difieren en el número de pozos cuánticos insertados en la región i con y sin la influencia de los espejos de Bragg.

2.10. Conclusiones

Las SB-QWSC presentan altas eficiencias de conversión que las hacen muy atractivas para aplicaciones espaciales o para celdas de concentración de triple unión basada en una celda intermedia GaAsP/InGaAs/GaAs.

Se ha extendido el modelo de la característica $J-V$ (Ec.(2.10)) para incorporar el efecto de las tensiones y el campo eléctrico en la absorción de la celda. La eficiencia de conversión se optimizó en función del ancho del pozo cuántico y las composiciones de In y P. El rendimiento máximo obtenido correspondió con las composiciones: In, $x = 0.02$, P, $y = 0.04$ y ancho de pozo, $l_w = 18nm$. Se alcanzaron altas eficiencias de conversión para pozos poco profundos, pequeñas composiciones de In y P, donde la recombinación radiativa es muy baja. Sin embargo, para los pozos profundos, la corriente de saturación inversa está dominada por la recombinación en los pozos cuánticos, disminuyendo la

eficiencia de conversión. El modelo presentado también se puede aplicar para la optimización de otros parámetros de la SB-QWSC como N_w , W , dopaje y ancho del emisor y las regiones de la base.

Se ha estudiado la emisión de la luz polarizada en el plano perpendicular al QW, la cual está relacionada a las transiciones $e-h$ y la emisión polarizada en el plano del QW. Se encontró que las razones de emisión espontánea TM y TE aumentan cuando los pozos son profundos. Se demostró que las tensiones compresivas biaxiales no suprimen un modo de recombinación radiativa en el plano de los pozos. La suposición de que los portadores fotogenerados pueden escapar de los pozos cuánticos con eficiencia casi unitaria, mediante un proceso de escape térmicamente asistido es sólidamente respaldada por la diferencia de varios ordenes entre la ganancia y la recombinación radiativa. En las SB-QWSC modeladas con pozos profundos, tanto la eficiencia de conversión como el V_{oc} siempre caían debido a que la recombinación radiativa incrementaba más que la ganancia en fotocorriente.

También se ha demostrado que el efecto de reciclaje de fotones tiene un impacto importante en el desempeño general de la SB-QWSC. Los valores de la reflectividad del DBR dependen del número de pozos cuánticos en la región i . Se optimizó el diseño de la SB-QWSC obteniéndose eficiencias por encima del 30%. Este resultado en SB-QWSC con DBR muestra que son prometedoras para el uso en celdas solares de una o múltiples uniones para aplicaciones espaciales o aplicaciones terrestres con concentración.

CAPÍTULO III

Celdas solares de GaAs/GaInNAs con superredes gaussianas

El nitruro diluido (GaIn)(NAs) es un novedoso sistema de materiales cuya constante de red puede coincidir con la del GaAs. Ha sido un desafío introducir el nitrógeno de la forma óptima en las películas sin crear defectos que sirvan como eficientes centros de recombinación no-radiativos. A través de procesos de crecimiento por MBE de nitruros diluidos que incorporan antimonio para disminuir la tensión en la superficie de contacto durante el crecimiento, se han logrado desarrollar uniones. Este proceso permite el crecimiento de películas de nitruros diluidos y reduce muchos de los defectos deletéreos, tales como películas segregadas, la formación de clusters y defectos intersticiales, para crear uniones de alto rendimiento para su incorporación en celdas solares [47]. El gap del GaAs disminuye rápidamente con la adición de pequeñas fracciones de N [48], además, la adición de In al GaNAs no sólo proporciona una constante de red más cercana al GaAs, también disminuye el gap. Esta propiedad hace muy atractivo el uso de materiales de GaInNAs en la fabricación de superredes para mejorar la eficiencia de conversión de las celdas solares de GaAs.

En este Capítulo, se incorpora una superred gaussiana (GSL) de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ en la región intrínseca de una celda solar $p-i-n$ de GaAs convencional. Se utiliza GSL porque, como se mostrará más adelante, las condiciones de resonancia son menos dependientes de la variación del campo F . Este efecto es bastante diferente de otras SL, donde la probabilidad de tunelaje tiene oscilaciones considerables en cada minibanda cuando cambia el campo F [7]. Además, la GSL tiene la característica sobresaliente de que presenta bandas de transmisión casi perfecta, separadas por gaps donde prácticamente no hay transmisión. El arreglo gaussiano aumenta la probabilidad de escape de los electrones de la superred [26]. Además, la GSL presenta algunas mesetas en la característica de

transmisión donde los electrones casi no sufren dispersión [49, 50].

El ancho de las barreras está modulado por una función gaussiana centrada en el medio de la superred ($z = L_{SL}/2$). La altura de las barreras y la profundidad de los pozos se fijaron mediante la elección adecuada de las fracciones de In y N. El número de constantes de red de GaAs de la barrera centrada en z_b es el número entero más cercano a:

$$N_b = N_{max} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} \left(z_b - \frac{L_{SL}}{2} \right)^2 \right\}, \quad (3.48)$$

donde L_{SL} es el ancho de la superred, N_{max} es el número de monocapas en $L_{SL}/2$, y σ fue fijado a 14 constantes de red de GaAs.

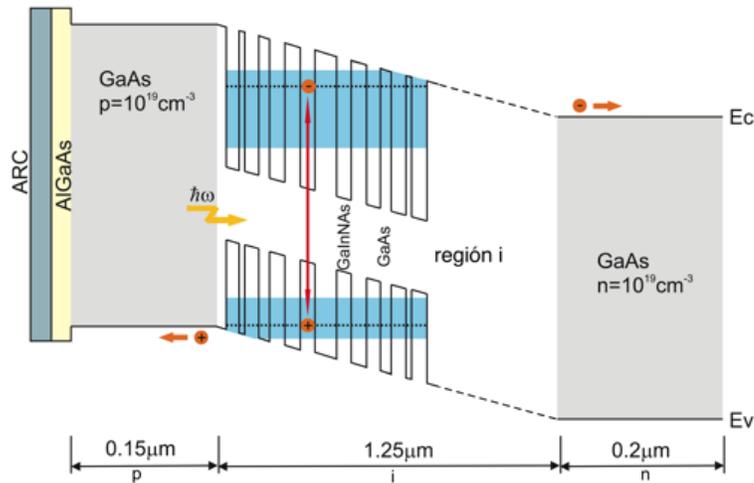


Figura 3.14: Esquema del diagrama de banda de la GSLSC. Las superredes gaussianas están insertadas en la región intrínseca de la celda solar $p-i-n$ de GaAs y extiende el borde de absorción de la celda más allá del borde de la celda clásica de GaAs. Se incorporó una capa de ventana de 40 nm de $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ en la región p para reducir la recombinación de la superficie frontal y una capa de MgF: SiN como capa antirreflejante.

Para investigar la celda solar basada en GSL de GaAs/GaInNAs (GSLSC), esquematizada en la Fig. 3.14, los arreglos de clusters de GSL se optimizaron para mejorar el tunelaje resonante entre pozos adyacentes. Estos clusters de GSL están compuestos por pozos cuánticos con composición de nitrógeno del 1% y ancho de 5 constantes de red de GaAs, para cuyos parámetros se obtienen los valores máximos de eficiencia [4]. En la región intrínseca se insertan una serie de clusters, independientes unos de otros, de tal forma que no hay acoplamiento entre los clusters vecinos. Además, la condición

$x = 2.85y$ se satisface de tal manera que la constante de red del $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ y GaAs coinciden. Los parámetros del GaInNAs se tomaron de la referencia [51].

En este Capítulo, se establecen criterios para calcular los anchos de las minibandas en las heteroestructuras de superredes en presencia de campo eléctrico, a través de estudios comparativos de procesos de recombinación, densidad de estados en la dirección de la GSL y probabilidad de tunelaje. Además, se presenta un método para optimizar el ancho de la minibanda que podría permitir una mejora significativa de la eficiencia de conversión sobre el límite de un único gap. De manera similar, las transiciones ópticas en GSL se evalúan para calcular la eficiencia cuántica, la corriente oscura y la fotocorriente, y luego se comparan con los datos experimentales. La celda solar basada en GSL de GaAs/GaInNAs es optimizada para alcanzar el rendimiento máximo mediante la evaluación de las curvas de corriente-voltaje bajo iluminación y, por lo tanto, para determinar las eficiencias más altas para celdas solares que contienen clusters de GSL.

3.1. Cálculo del ancho de la minibanda

Para calcular los anchos de minibanda en heteroestructuras de superredes se usa ampliamente el modelo simple de potencial de Kronig-Penney, que describe los estados electrónicos ligados a un potencial periódico infinito [52, 53]. Los resultados experimentales y teóricos coinciden cuando el modelo de Kronig Penney se utiliza a campo F cero. Sin embargo, en presencia de campo eléctrico, el ancho de la minibanda calculado difiere del ancho experimental. La localización de los electrones en el QW por el campo F , reduce la corriente de tunelaje, causando un aumento de los procesos de recombinación. Los estados electrónicos con menor energía en la SL están más confinados, lo que lleva a un aumento de los valores de razón de recombinación. Entonces, estos estados electrónicos no contribuyen a la formación de una minibanda con altos valores de probabilidad de tunelaje.

Se ha llevado a cabo un estudio comparativo de los procesos de recombinación y la probabilidad de tunelaje para determinar con mayor precisión el ancho de la minibanda en la GSL en presencia de campo eléctrico. Se utilizó el conocido método de matriz de transferencia (TMM), sin la aproximación de onda retro-dispersada, para estudiar las propiedades de transmisión. Cuando la energía de la partícula incidente coincide con la energía del estado en el QW, el valor de la probabilidad de tunelaje aumenta, obteniéndose que las condiciones de tunelaje resonante se establecen para minibandas

de energía a un valor particular del campo F .

Para los procesos de recombinación, se calcularon las razones de recombinación radiativa por el método desarrollado en la sección (2.9.1). Primero, se calculó el coeficiente de absorción usando un modelo mecánico cuántico donde la minibanda de energía se descompone en un conjunto de niveles de energía discretos. En presencia de un campo F , el desdoblamiento de la banda rompe la degeneración de energía que producen las minibandas de una superred y el espectro de energía se convierte en una escalera de Stark de niveles discretos de energías. Las transiciones entre niveles conducen a procesos de recombinación o absorción. Los niveles discretos de energía se calcularon a través de los picos en la densidad del estados en la dirección de confinamiento. Con estos valores y asumiendo una estructura de banda parabólica para electrones y huecos en la GSL, el coeficiente de absorción se calculó usando la regla de oro de Fermi y la separación de los cuasiniveles de Fermi, para el espectro solar AM1.5 [1].

La razón de recombinación radiativa para electrones en la sub-banda n -ésima y minibanda l -ésima se obtiene de la Ec.(2.41) por integración sobre todos los estados posibles. La sumatoria en la Ec.(2.41) se realiza sobre los estados de huecos (índice m) en las minibandas de valencia de la superred (índice l').

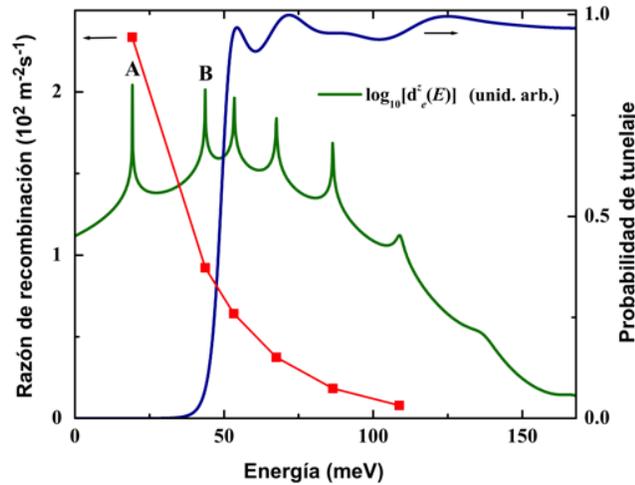


Figura 3.15: Densidad de estado modelada en la dirección de confinamiento, probabilidad de tunelaje y razón de recombinación para electrones versus energía para una GSL de 10 QW bajo un campo F transversal de 12 kV/cm .

En la Fig. 3.15, las razones de recombinación radiativa y la probabilidad de tunelaje son graficadas en función de la energía para una GSL de 10 QW en presencia de campo F de 12 kV/cm . Este valor del campo incorporado se evaluó teniendo en cuenta los niveles de

dopaje uniformes, las regiones p y n , y el ancho de la región intrínseca, que se muestran en la Fig. 3.14. Esta figura también muestra la densidad de estados calculada en la dirección de la GSL, $\mathbf{d}_e^z(E)$, teniendo en cuenta el campo F por la expresión [54]:

$$\mathbf{d}_e^z(E) = \frac{1}{|A_\perp|^2 \hbar \omega_b^e l_b^e} \frac{1}{|S_{e11}(E)|^2 + |S_{e12}(E)|^2}, \quad (3.49)$$

donde A_\perp es el coeficiente de la función de onda en la primera región, $S_{e11}(E)$ y $S_{e12}(E)$ son los elementos matriciales de una matriz 2×2 dependiente de la energía para electrones, la cual conecta los coeficientes de las funciones de onda en los extremos de la heteroestructura. $l_b^e = (\hbar^2/2qm_b^e)^{1/3}$ y $\omega_b^e = (q^2F^2/2\hbar m_b^e)^{1/3}$ donde m_b^e es la masa efectiva del electrón en la barrera. Una expresión similar se emplea para los huecos pesados y ligeros. Los picos del espectro de $\mathbf{d}_e^z(E)$ son identificados como niveles de energías discretos de electrones en la GSL.

Como es mostrado en la Fig. 3.15, la posición energética de los picos A y B está fuera de la minibanda de energía donde se alcanzan las probabilidades de tunelaje más altas. Nótese que ambos niveles de energía de electrones muestran los valores más altos de razón de recombinación radiativa.

De los resultados antes mencionados, se estableció el ancho de la minibanda en la GSL, para electrones y huecos, a través de la banda de probabilidad de tunelaje en lugar de la separación de energía entre el nivel de energía superior e inferior del espectro de la densidad de estados.

3.2. Criterios para optimizar el ancho de la minibanda

Para lograr un mayor rendimiento de la SLSC, es necesario aumentar el ancho de la minibanda, que depende del campo F , el número de pozos cuánticos y el ancho de barrera. Simultáneamente, el campo F depende de los niveles de dopaje, las regiones p y n , y el ancho de la región intrínseca. Por estas razones, es necesario optimizar las configuraciones de las estructuras GSL. Al optimizar el ancho de la minibanda, se pueden lograr aumentos significativos de las eficiencias de conversión sobre el límite de un gap único.

El ancho de minibanda fue determinado por el espectro de probabilidad de tunelaje. El rango de energía, donde la probabilidad de tunelaje alcanza valores mayores a 0.9,

se tomó como ancho de la minibanda. El objetivo de la optimización es mejorar la respuesta espectral de la celda en la región de energías por debajo del borde de absorción del material volumétrico. Para ganar una absorción adicional de fotones y, por lo tanto, aumentar la corriente de cortocircuito; el ancho de la minibanda debe ser lo más grande posible. Las condiciones de resonancia de la GSL cambian cuando se modifican el número de pozos cuánticos y el campo F . Entonces, TMM es usado para calcular la probabilidad de tunelaje en función de N_w y el campo F .

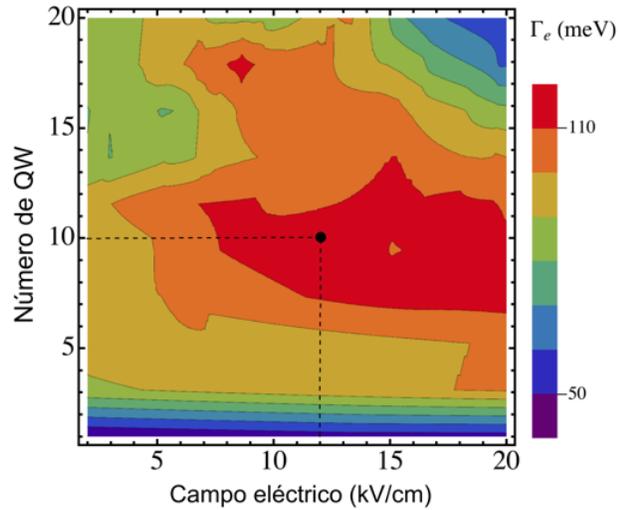


Figura 3.16: Gráfica de contorno del ancho de minibanda de electrones de una GSL de GaAs/GaInNAs en función del número de pozos cuánticos y el campo F . Se alcanza un valor máximo de 117 meV (punto negro).

En la Fig. 3.16 se examina la dependencia del ancho de la minibanda de electrones en función de N_w y el campo F . El número de pozo cuántico se varió hasta 20 QW y el campo F se modificó en el rango de 1 a 20 kV/cm durante el proceso de cálculo de la gráfica de contorno. Al aumentar N_w , más niveles discretos en pozos cuánticos aislados se desdoblán en una minibanda debido a la interacción entre pozos vecinos y la función de onda se extiende sobre la estructura de la GSL. En presencia de campo F , la minibanda se dispersa en una escalera de Stark. Al aumentar el campo F , el acoplamiento entre los pozos vecinos más cercanos se suprime gradualmente y los estados experimentan una localización que conduce a una disminución del ancho de las minibandas. El efecto de localización es observable con el aumento de N_w , como se muestra en la Fig. 3.16. Se puede encontrar un equilibrio entre estos dos fenómenos, la localización y los efectos de desdoblamiento, lo que conduce a un número óptimo de pozos y campo F para una determinada GSL. El valor máximo del ancho de minibanda de electrones, 117 meV , se

alcanza para 12 kV/cm y un cluster de 10 QW, que se muestra como punto negro en la Fig. 3.16.

La Fig. 3.16 también muestra que para 10 QW, el campo F puede oscilar entre 6 y 20 kV/cm mientras que el ancho de la minibanda permanece sin cambios. Esto prueba que en GSL las condiciones de resonancia son menos dependientes de la variación del campo F . Entonces, con la formación de minibandas en la estructura GSL, se podría lograr una mejora significativa en la absorción de fotones. Estas minibandas también mejoran el transporte de portadores por tunelaje a través de barreras de potencial delgadas, por lo tanto, los electrones y huecos tunelan hacia las regiones n y p de GaAs, respectivamente.

3.3. Cálculo de la fotocorriente

Usando el mismo procedimiento del Capítulo II, la fotocorriente fue calculada de la eficiencia cuántica total de la celda, Ec.(2.7). En presencia de un campo F , el espectro de energía de una SL se convierte en una escalera de niveles discretos, por lo tanto, fue necesario extender el procedimiento reportado por Bastard [37]. Luego, se calculó el coeficiente de absorción para una GSL bajo el efecto del campo F dentro de la aproximación de función de envolvente:

$$\alpha_{SL}(E) = \sum_{n,m,l,l'} \alpha_{e_{n,l}-hh_{m,l'}}(E) + \sum_{n,m,l,l'} \alpha_{e_{n,l}-lh_{m,l'}}(E), \quad (3.50)$$

donde las sumas son sobre los estados n, l y m, l' , los cuales dependen del ancho y la profundidad de los pozos cuánticos. $\alpha_{e_{n,l}-hh_{m,l'}}(E)$ y $\alpha_{e_{n,l}-lh_{m,l'}}(E)$ son los coeficientes de absorción debido a las transiciones $e-hh$ y $e-lh$ respectivamente y son calculados usando la Ec.(2.16) donde el elemento matricial contiene la función de onda $\psi_{e_{n,l}}$ para el nivel de electrones n, l y la función de onda de huecos pesados $\psi_{hh_{m,l'}}$ para el nivel de huecos pesados m, l' . La función de onda normalizada correspondiente viene dada por:

$$\psi_{n,l} = \frac{1}{\sqrt{\sum_m J_m^2 \left(\frac{2\Delta_{\nu,l}}{qFd_\nu} \right)}} \sum_{\nu=1}^{N_w} J_{\nu-n} \left(\frac{2\Delta_{\nu,l}}{qFd_\nu} \right) \phi_l(z - d_\nu), \quad (3.51)$$

donde $\phi_l(z)$ es la l -ésima autofunción de un QW aislado, J_m es la función de Bessel de índice entero m , $\Delta_{\nu,l}$ es la integral de transferencia de vecinos más cercanos, $\Delta_{\nu,l} =$

$\int \phi_l(z - d_\nu) U(z) \phi_l(z) dz$, donde $U(z)$ es el potencial de la SL, y d_ν es la distancia desde el origen de referencia al ν -ésimo QW. La energía de enlace del excitón y el radio de Bohr efectivo del excitón, a_{ex} , fueron analíticamente evaluados por método variacional [55]. La energía de enlace el excitón, E^B , minimiza la siguiente expresión con respecto a a_{ex} :

$$E^B = \frac{\hbar^2}{2m_{e-h}^* a_{ex}^2} - \Gamma_\nu \frac{4q^2}{\epsilon a_{ex}^2} \int_0^\infty d\rho \int dz_e \int dz_h |\phi_e(z_e)|^2 |\phi_h(z_h)|^2 \frac{\rho e^{-\frac{2\rho}{a_{ex}}}}{[(z_e - z_h)^2 + \rho^2]^{1/2}}, \quad (3.52)$$

donde $\Gamma_\nu = J_{\nu-n}^2 \left(\frac{2\Delta_{\nu,l}}{qFd_\nu} \right)$, es el factor de confinamiento de la función de onda y ρ es la separación $e-h$ en el plano.

Las QE en función de la longitud de onda se calcularon y compararon con la muestra Metal1744 del Quantum Photovoltaic Group. Esta celda experimental es un diodo $p-i-n$ con una región i que contiene 50 QW de $\text{In}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{As}$ de ancho 8.5nm y tensionados compresivamente insertados en barreras tensionadas expansivamente de $\text{GaAs}_{0.91}\text{P}_{0.09}$ en la condición de tensiones balanceadas. Las celdas solares GaAs/GaInNAs se modelaron insertando 27 y 10 clústeres de 10 QW a 12kV/cm ., en la región i de una celda solar $p-i-n$ de GaAs, manteniendo los parámetros del dispositivo idénticos a los mostrados en la Fig. 3.14.

En la Fig. 3.17 se muestran las QE modeladas y experimentales en función de la longitud de onda. Se observa una absorción extra a longitudes de onda superiores al gap de GaAs. Como consecuencia de la inserción de 10 clusters de QW, es evidente un incremento notable en la eficiencia cuántica por encima de 870nm , lográndose los incrementos en la fotocorriente mostrados en la Fig. 3.17. Se utilizaron valores bajos de recombinación superficial para modelar las celdas solares de GaAs/GaInNAs, en consecuencia, se obtienen altos valores de QE en el rango de longitudes de onda cortas. Las celdas solares modeladas de GaAs/GaInNAs muestran una mejora significativa de la respuesta espectral en la región de energías por debajo del borde de absorción del GaAs, incluso mayor que una SB-QWSC de GaAsP/InGaAs/GaAs, como se muestra en la Fig. 3.17. Se evidencia que la absorción de fotones por las minibandas de GSL es mayor que la absorción de fotones por MQW. Estos hallazgos sugieren que las celdas con concentración de triple unión basadas en una celda fondo de GaAs/GaInNAs podrían alcanzar mejores rendimientos.

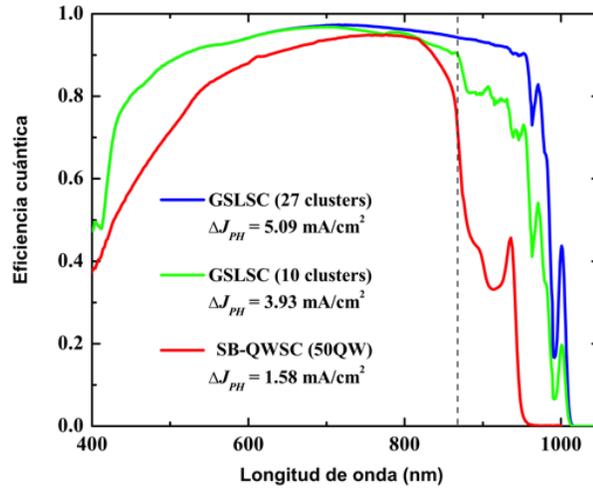


Figura 3.17: Eficiencia cuántica modelada en función de la longitud de onda para la muestra Metal1744 de 50 QW del Quantum Photovoltaic Group y para 27 y 10 cluster de GSL de GaAs/GaInNAs. La línea discontinua representa el gap del GaAs, $\sim 870 \text{ nm}$.

3.4. Relación J-V

Se hicieron las suposiciones comunes de composición homogénea en las capas dopadas e intrínsecas, la aproximación de empobrecimiento en la región de carga espacial y la colección total de portadores fotogenerados. La relación de corriente-voltaje de la celda basada en GSL está dada por la Ec.(2.10).

El número de clusters en la región intrínseca produce un efecto opuesto entre la fotocorriente y el voltaje de salida. Al agregar más clusters en la región intrínseca, la fotocorriente aumenta, pero al mismo tiempo, incrementan los procesos de recombinación, por lo que es necesario lograr un equilibrio entre la generación y la recombinación. Además, con la inserción de más clusters en la región intrínseca, los procesos de absorción aumentan, llegando menos fotones a las capas más profundas del dispositivo, originando una caída de los portadores fotogenerados en esta región. Por lo tanto, la incorporación arbitraria de clusters no indica que la fotocorriente también aumente, sino que tenderá a la saturación, mientras el V_{oc} disminuye debido al incremento de la corriente de saturación inversa.

Este comportamiento se muestra en la Fig. 3.18, donde también se examina la eficiencia de conversión en función de la concentración solar para celdas solares ideales basadas en GSL de InGaNAs/GaAs, donde los efectos resistivos no son considerados. Nótese que a una concentración solar dada, la eficiencia de conversión no cambia, incluso

si se aumenta el número de clusters porque, aunque la fotocorriente aumenta, el V_{oc} disminuye.

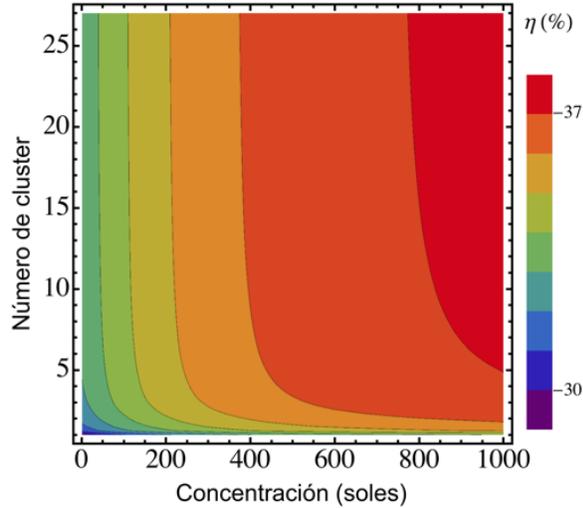


Figura 3.18: Gráfica de contorno de la eficiencia de conversión de GSLSC de GaAs/GaInNAs en función del número de clusters y la concentración solar. Se muestra que no es posible aumentar indefinidamente la eficiencia de conversión agregando más clusters. Incrementos de hasta el 7% de la eficiencia de conversión pueden ser alcanzados a partir de concentraciones de 800 solares.

Un resultado interesante es que a una concentración solar de 1000 soles, se pueden alcanzar mejoras hasta del 7% de la eficiencia de conversión. Además, esta gráfica de contorno sugiere que con el incremento de la concentración solar en el dispositivo, se requieren menos clusters en la región i para lograr un alto desempeño del dispositivo.

3.5. Enfoque diferente al cálculo del coeficiente de absorción

El caso de la GSL, es una superred que no es periódica y se encuentra bajo el efecto del campo eléctrico de la región intrínseca. Además, la optimización del ancho de minibanda, basada en alcanzar altos valores de probabilidad de tunelaje, arrojó un número óptimo de 10 pozos. Entonces, un número discreto de niveles forman la minibanda. Por lo tanto, a diferencia de otros trabajos donde el coeficiente de absorción para superredes se calcula mediante la aproximación de electrones libres en minibandas con

forma de función coseno [7, 52], se estimó conveniente calcular el coeficiente de absorción considerando niveles discretos de energía en la heteroestructura. Dichos niveles fueron encontrados a través de los picos en la densidad de estados en la dirección de confinamiento como se presentó en la sección (3.1).

El espectro de absorción es un requerimiento básico para poder describir el desempeño de un dispositivo fotovoltaico. La respuesta óptica de un semiconductor es descrita en términos de la dependencia espectral del coeficiente de absorción el cual influye directamente en el cálculo de la eficiencia cuántica y la fotocorriente, características fundamentales de una celda solar. Por lo tanto, es de vital importancia el poder reflejar en el cálculo del coeficiente de absorción la mayor cantidad posible de propiedades y efectos físicos presentes en el sistema a investigar.

Por tal motivo, en esta sección se desarrolla una aproximación novedosa al cálculo del coeficiente de absorción con la que se logra una descripción física más completa de la absorción física y buenas correspondencias con los resultados experimentales.

Los procesos de absorción en semiconductores de gap directo y por lo tanto el coeficiente de absorción, pueden ser expresados en función de la densidad de estados conjunta (JDOS). La función JDOS da una medida del número de transiciones ópticas permitidas entre los estados ocupados de la banda de valencia y los estados desocupados en la banda de conducción separados por la energía de fotón, $\hbar\omega$.

Varios intentos que relacionan la densidad de estados (DOS) de la banda de valencia y de conducción han sido reportados en la literatura [56–59]. Sin embargo, todos los intentos se limitan a transiciones indirectas en semiconductores amorfos donde expresiones empíricas y simplificadas para JDOS son obtenidas. Además, para evaluar el coeficiente de absorción en semiconductores de bajas dimensiones, pozos cuánticos y superredes, JDOS ha sido siempre calculada a través de su componente en el plano, [37, 60, 61]. Por otro lado, para describir la absorción excitónica, generalmente se asume que cada energía de transición es ensanchada de manera gaussiana o lorenciana con un parámetro de ensanchamiento. Estas aproximaciones ignoran la contribución a JDOS de la relación de dispersión entre la energía y la magnitud del vector de onda en la dirección de confinamiento.

En esta sección, se presenta por primera vez una expresión matemática que relaciona directamente la función DOS de la banda de valencia y de conducción con JDOS para transiciones directas, que fue comprobada en aleaciones de GaAs, incluyendo sistemas de bajas dimensiones como pozos y superredes. Dicha expresión es alcanzada aplicando

las propiedades de la operación convolución. Una convolución es un operador el cual representa la magnitud en la que se superponen una función y una versión trasladada e invertida de otra función. Por lo tanto, combina una función con otra.

Un nuevo enfoque para evaluar DOS en sistemas cuasi-bidimensionales es presentado, y relaciona la densidad de estados en la dirección de confinamiento con la densidad de estados bidimensional en el plano. Con este enfoque se encontró una expresión matemática que muestra que la densidad de estados para los electrones (huecos) se puede calcular mediante las operaciones de convolución sobre dos funciones: la DOS en la dirección de confinamiento y la DOS en el plano para electrones (huecos). Se calculó con precisión el coeficiente de absorción para pozos cuánticos y superredes basados en aleaciones de GaAs, mostrando una buena concordancia con los datos experimentales.

3.5.1. Función JDOS

La investigación está enfocada a semiconductores de gap directo, donde el coeficiente de absorción está dado por:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\Lambda}{\hbar\omega} \sum_{i,f \text{ states}} |\hat{a} \cdot \vec{p}_{if}|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega) [f_i(\varepsilon_i) - f_f(\varepsilon_f)], \quad (3.53)$$

donde $\Lambda = 4\hbar\pi^2 q^2 / n_r c m_0^2 \Omega$ donde Ω es el "volumen" de la muestra definido por Bastard [37]. ε_i y ε_f , los cuales dependen del vector de onda \vec{k} , son los valores de energía del estado inicial en la banda de valencia $|i, \vec{k}, \vec{s}\rangle$ y el estados final en la banda de conducción $|f, \vec{k}, \vec{s}\rangle$, envueltos en la transición.

Considerando que las transiciones interbandas son "verticales", el elemento matricial interbandas resulta, $|\hat{a} \cdot \vec{p}_{if}| = \langle u_{i\vec{k}} | \hat{a} \cdot \vec{p} | u_{f\vec{k}} \rangle$ donde $u_{i\vec{k}}$ y $u_{f\vec{k}}$ representan los estados en la banda de valencia y conducción respectivamente. Para transiciones cercanas al borde de la banda se supone que $u_{i\vec{k}}$ y $u_{f\vec{k}}$ están dados por sus valores en el centro de la zona. Bajo esta consideración se asume que el elemento matricial es independiente de \vec{k} y el término $|\hat{a} \cdot \vec{p}_{if}|$ puede ser sacado fuera de la sumatoria en la Ec.(3.53):

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\Lambda}{\hbar\omega} \sum_{i,f \text{ bands}} |\hat{a} \cdot \vec{p}_{if}|^2 \sum_{\vec{k}, \vec{s}} \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega) [f_i(\varepsilon_i) - f_f(\varepsilon_f)]. \quad (3.54)$$

Con el objetivo de simplificar la Ec.(3.54), se supuso una banda de valencia completamente ocupada y una de conducción vacía. Esta es una buena aproximación siempre

que la separación entre bandas sea mayor a kT . Bajo esta suposición $f_i(\varepsilon_i) \approx 1$ y $f_f(\varepsilon_f) \approx 0$, luego:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\Lambda}{\hbar\omega} \sum_{i,f \text{ bands}} |\hat{a} \cdot \vec{p}_{if}|^2 \mathbf{J}_{if}(\hbar\omega). \quad (3.55)$$

La función JDOS, $\mathbf{J}_{if}(\xi)$, es convenientemente reescrita usando propiedades de la delta de Dirac, como:

$$\mathbf{J}_{if}(\xi) = \sum_{\vec{k}, \vec{s}} \delta\left(\xi - \varepsilon_f(\vec{k}) - \left|\varepsilon_i(\vec{k})\right|\right); \quad \xi = \hbar\omega, \quad (3.56)$$

donde las relaciones de dispersión están dadas en la forma:

$$\varepsilon_f = \varepsilon_f(\vec{k}), \quad \varepsilon_i = -\varepsilon_i(\vec{k}). \quad (3.57)$$

La función JDOS está relacionada con la DOS de la banda de valencia y la de conducción, las cuales están ligadas por las transiciones ópticas. La próxima meta es redefinir la expresión para JDOS (Ec.(3.56)) como una dependencia directa de las funciones DOS. Para ello se aplica transformada de Fourier con su propiedad de linealidad a la Ec.(3.56):

$$\begin{aligned} \mathbf{F}\{\mathbf{J}_{if}(\xi)\} &= 2 \sum_{\vec{k}} \mathbf{F}\left\{\delta\left(\xi - \varepsilon_f(\vec{k}) - \left|\varepsilon_i(\vec{k})\right|\right)\right\} \\ &= 2 \sum_{\vec{k}} e^{-2\pi i \varsigma (\varepsilon_f(\vec{k}) + |\varepsilon_i(\vec{k})|)} = 2 \sum_{\vec{k}} e^{-2\pi i \varsigma \varepsilon_f(\vec{k})} e^{-2\pi i \varsigma |\varepsilon_i(\vec{k})|} \\ \mathbf{F}\{\mathbf{J}_{if}(\xi)\} &= 2 \sum_{\vec{k}} \mathbf{F}\left\{\delta\left(\xi - \varepsilon_f(\vec{k})\right)\right\} \mathbf{F}\left\{\delta\left(\xi - \left|\varepsilon_i(\vec{k})\right|\right)\right\}, \end{aligned} \quad (3.58)$$

donde el factor 2 tiene en cuenta la degeneración de espín y ς corresponde al dominio de la transformada de Fourier. Se asumió que ambas funciones, $\delta\left(\xi - \varepsilon_f(\vec{k})\right)$ y $\delta\left(\xi - \left|\varepsilon_i(\vec{k})\right|\right)$, son integrables según Lebesgue. Después de realizar operaciones algebraicas ($\sum_i A(k_i) B(k_i) = \sum_i \sum_j A(k_i) B(k_j) \delta_{ij}$, A y B son funciones arbitrarias) y usar propiedades de la transformada de Fourier, la Ec.(3.58) se transforma en:

$$\begin{aligned} \mathbf{F} \{ \mathbf{J}_{if}(\xi) \} &= 2\mathbf{F} \left\{ \sum_{\vec{k}_2} \delta \left(\xi - \varepsilon_f \left(\vec{k}_2 \right) \right) \right\} \mathbf{F} \left\{ \sum_{\vec{k}_1} \delta \left(\xi - \left| \varepsilon_i \left(\vec{k}_1 \right) \right| \right) \right\} \delta_{\vec{k}_1 \vec{k}_2} \\ &= \frac{1}{2} \mathbf{F} \{ \mathbf{D}_f^e(\xi) \} \mathbf{F} \{ \mathbf{D}_i^h(\xi) \} \delta_{\vec{k}_1 \vec{k}_2}, \end{aligned} \quad (3.59)$$

donde $\delta_{\vec{k}_1 \vec{k}_2}$ representa la conservación del vector de onda en la transición óptica directa y $\mathbf{D}_f^e(\xi)$ y $\mathbf{D}_i^h(\xi)$ denotan la densidad de estados para electrones y huecos en las bandas f e i .

Con el fin de definir JDOS como una dependencia directa de las funciones DOS, se aplica el teorema de convolución a la Ec.(3.59):

$$\mathbf{J}_{if}(\xi) = \beta \frac{1}{2} \mathbf{D}_f^e(\xi) * \mathbf{D}_i^h(\xi) \delta_{\vec{k}_1 \vec{k}_2}, \quad (3.60)$$

donde $*$ denota la operación de convolución. El factor de normalización β se introduce porque el operador de convolución sobreestima el número de estados ópticos. La convolución matemática implica la multiplicación entre los estados involucrados en la banda de valencia (estados ocupados) y la banda de conducción (estados vacíos finales) y, por lo tanto, no tiene en cuenta que cada estado óptico está relacionado con la generación de un par electrón-hueco. Por ejemplo, para el mismo valor de k , solo son posibles dos transiciones ópticas cuando hay dos estados ocupados en la banda de valencia y dos estados vacíos en la banda de conducción. En cambio, la operación de convolución discreta multiplica los estados en ambas bandas, lo que resulta en cuatro posibles transiciones ópticas para el mismo valor k . Por lo tanto, solo una fracción de los posibles estados ópticos calculados, representados por el factor β , son estados ópticos debido a transiciones electrónicas reales. Entonces, el número de estados, que pueden estar vinculados ópticamente, depende de cualquiera que sea el más pequeño entre el número de estados electrónicos disponibles en la banda de valencia o de estados finales en la banda de conducción para acomodar los electrones excitados [56]. El factor β se evalúa bajo el supuesto de que, en la primera zona de Brillouin (B.Z.), el número de estados ópticos es igual al número de estados en cada banda involucrados en las transiciones. Es decir, JDOS debe estar normalizado a la cantidad de estados en cada banda involucrados en las transiciones. Entonces, la normalización viene dada por:

$$\int_{\mathfrak{S}_{B.Z.}} \mathbf{J}_{if}(\xi) d\xi = \int_{\xi \in B.Z.} \mathbf{D}(\xi) d\xi, \quad (3.61)$$

donde $\mathfrak{S}_{B.Z.}$ denota el conjunto de energías en la primera B.Z. y $\mathbf{D}(\xi)$ es cualquiera que sea el menor entre $\mathbf{D}_f^e(\xi)$ y $\mathbf{D}_i^h(\xi)$. Luego:

$$\beta = \frac{\int_{\xi \in B.Z.} \mathbf{D}(\xi) d\xi}{\frac{1}{2} \int_{\mathfrak{S}_{B.Z.}} (\mathbf{D}_f^e(\xi) * \mathbf{D}_i^h(\xi) \delta_{\vec{k}_1 \vec{k}_2}) d\xi}. \quad (3.62)$$

La función JDOS, desde el punto de vista de la convolución, proporciona una medida del número de transiciones ópticas permitidas entre los estados electrónicos de la banda de valencia enlazados con los estados electrónicos de la banda de conducción trasladados en una energía de fotón $\hbar\omega$.

Se comparó la definición de JDOS (Ec.(3.60)) con la expresión analítica clásica para la densidad conjunta de estados, $N_{CV} = \frac{\sqrt{2}(m_{e-h}^*)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} (\xi - E_g)^{1/2}$, para ello se calculó la dependencia energética de la densidad conjunta de estados suponiéndose una estructura de banda parabólica simple.

Como resultado de las transiciones verticales, la operación de convolución entre funciones DOS, para electrones y huecos en las bandas f e i , necesariamente debe calcularse numéricamente como una convolución discreta. Para computar la operación de convolución, la función DOS inversa de la banda de valencia se desplaza hacia la función DOS de la banda de conducción en una cantidad igual a la energía del fotón incidente, $\hbar\omega$, ligando los estados de la banda de valencia y de conducción. Cuando $\hbar\omega$ es mayor o igual que la banda prohibida del material, aparece una región de solapamiento sobre la que los estados de valencia pueden acoplarse con estados de conducción a través de $\hbar\omega$, suponiendo una transición directa permitida. Solo los estados de energía solapados que satisfacen la conservación del vector de onda en la transición están ligados ópticamente. La operación de convolución se lleva a cabo mediante la multiplicación de los valores de DOS de electrones y huecos, de aquellos estados de energía ópticamente ligados para cada energía de fotón. Este paso se repite sobre todas las energías de fotones para finalmente obtener la JDOS.

Una buena concordancia fue lograda entre la dependencia clásica y la modelada $\mathbf{J}_{if}(\xi)$ para el GaAs, como se muestra en la Fig. (3.19). El comportamiento de raíz cuadrada deseado en JDOS volumétrico se obtiene como una consecuencia de transición óptica vertical entre bandas parabólicas.

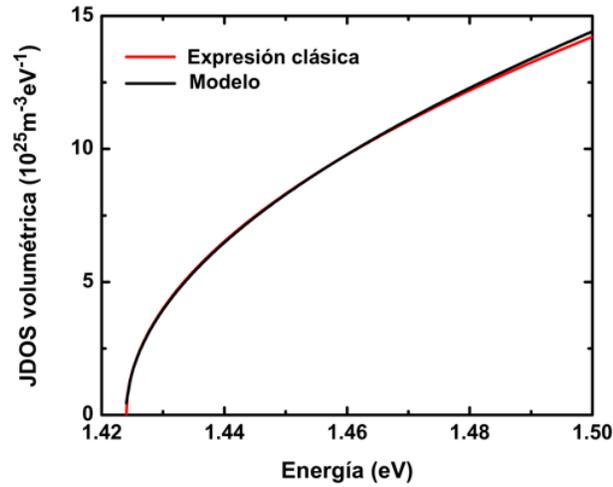


Figura 3.19: JDOS clásica y modelada en función de la energía del fotón cerca del borde de absorción del GaAs volumétrico. Una excelente concordancia es lograda entre ambas expresiones.

La pequeña diferencia a energías de fotón superior a 1.48 eV se debe al hecho de que se ha utilizado el valor de la constante de red en el cálculo del número de estados ópticos en la Ec.(3.62). Este parámetro no es requerido en la expresión clásica. Los valores de energía por encima de 1.5 eV no fueron considerados porque están fuera del rango de aproximación de las bandas parabólicas. Se ha demostrado que la Ec.(3.60) es equivalente a la expresión analítica de JDOS para las transiciones directas en semiconductores volumétricos. Sin embargo, en este caso, la solución numérica es más compleja, pero incluye la constante de red del material como un parámetro adicional, lo que proporciona una perspectiva más física. La gran ventaja de la definición de JDOS propuesta sobresale en el cálculo preciso de las transiciones ópticas en sistemas de bajas dimensiones como se verá a continuación.

3.5.2. Pozos cuánticos y superredes

La Ec.3.60 se puede extender para describir sistemas cuasi-bidimensionales teniendo en cuenta las reglas de selección para los números cuánticos en la función de onda envolvente. La primera es la conservación del vector de onda en el plano en la transición óptica $k_{\perp 1} = k_{\perp 2}$. La otra es la regla de selección en los índices de sub-banda, que está relacionada con la simetría del sistema. En sistemas cuasi-bidimensionales, las relaciones de dispersión para electrones y huecos en las sub-bandas están dadas por:

$$\varepsilon_i(\vec{k}) = -\varepsilon_i^\perp(\vec{k}_\perp) - \varepsilon_i^z(\vec{k}_z), \quad \varepsilon_f(\vec{k}) = \varepsilon_f^\perp(\vec{k}_\perp) + \varepsilon_f^z(\vec{k}_z), \quad (3.63)$$

donde el confinamiento tiene lugar en la dirección z .

Siguiendo el mismo procedimiento para obtener la Ec.(3.58), la DOS de electrones puede ser expresada en función de sus componentes:

$$\mathbf{D}_f^e(\xi) = \mathbf{D}_f^{e\perp}(\xi) * \mathbf{D}_f^{ez}(\xi), \quad (3.64)$$

donde el teorema de convolución fue usado y $\mathbf{D}_f^{e\perp}(\xi)$ y $\mathbf{D}_f^{ez}(\xi)$ denotan la densidad de estados 2D y la densidad de estados en la dirección z de los electrones en la sub-banda f . El espín se incluye solamente en $\mathbf{D}_f^{e\perp}(\xi)$. Por supuesto, El mismo procedimiento puede ser desarrollado para los huecos en la banda de valencia.

Nótese que se ha obtenido un enfoque nuevo y diferente para evaluar la DOS para sistemas cuasi-bidimensionales. Este enfoque vincula la densidad de estados en la dirección de confinamiento con la densidad bidimensional de estados que describe físicamente toda la heteroestructura semiconductor. La Ec.(3.64) muestra que la densidad de estados para electrones (o huecos) en la sub-banda f (o sub-banda i) se puede calcular mediante la operación de convolución entre la DOS de electrones (huecos) en dirección de confinamiento y en el plano.

La Ec.(3.64) y su análoga para huecos, se puede combinar con nuestra definición de JDOS (Ec.(3.60)) obteniéndose:

$$\mathbf{J}_{if}(\xi) = \beta \frac{1}{2} \mathbf{D}_f^{e\perp}(\xi) * \mathbf{D}_f^{ez}(\xi) * \mathbf{D}_i^{h\perp}(\xi) * \mathbf{D}_i^{hz}(\xi) \delta_{\vec{k}_{\perp 1} \vec{k}_{\perp 2}}, \quad (3.65)$$

donde $\mathbf{D}_i^{h\perp}(\xi)$ y $\mathbf{D}_i^{hz}(\xi)$ denotan la densidad de estados 2D y la densidad de estados en la dirección z para huecos en la sub-banda i y ahora $\delta_{\vec{k}_{\perp 1} \vec{k}_{\perp 2}}$ representa la conservación del vector de onda en el plano.

Análogamente al caso volumétrico, la condición de normalización viene dada por:

$$\int_{\mathfrak{S}} \mathbf{J}_{if}(\xi) d\xi = \int_{\mathfrak{N}} \mathbf{D}(\xi) d\xi, \quad (3.66)$$

donde ahora los límites de integración dependen del potencial de confinamiento \mathbf{V}_0 , $\mathfrak{N} = \{\xi : \text{mín}[\mathbf{V}_0] \leq \xi \leq \text{máx}[\mathbf{V}_0]\}$, \mathfrak{S} es el conjunto de energías de transición en la

región de confinamiento y $\mathbf{D}(\xi)$ es cualquiera que sea el menor entre $\mathbf{D}_f^e(\xi)$ y $\mathbf{D}_i^h(\xi)$.

Para evaluar la magnitud numérica de la densidad de estados en la dirección z para la heteroestructura, se consideró que $\mathbf{D}_f^{ez}(\xi)$ es proporcional a la DOS de electrones en la dirección de confinamiento, $\mathbf{d}_f^{ez}(\xi)$, Ec.(3.49).

Además, la densidad de estados en la heteroestructura, $\mathbf{D}_f^e(\xi)$, (Ec.(3.64)), debe satisfacer la definición de la concentración de intrínseca de portadores n_i :

$$n_i = \int_{\text{mín}[\mathbf{V}_0]}^{\text{máx}[\mathbf{V}_0]} \mathbf{D}_f^e(\xi) f_f(\xi) d\xi + \int_{\text{máx}[\mathbf{V}_0]}^{\infty} g_{bulk}^e(\xi) f_f(\xi) d\xi. \quad (3.67)$$

Sustituyendo la Ec.(3.64) en la Ec.(3.67), la relación entre $\mathbf{D}_f^{ez}(\xi)$ y $\mathbf{d}_f^{ez}(\xi)$ viene dada por:

$$\frac{\mathbf{D}_f^e(\xi)}{\mathbf{d}_f^{ez}(\xi)} = \frac{n_i - \int_{\text{máx}[\mathbf{V}_0]}^{\infty} g_{bulk}^e(\xi) f_f(\xi) d\xi}{\int_{\text{mín}[\mathbf{V}_0]}^{\text{máx}[\mathbf{V}_0]} (\mathbf{D}_f^{e\perp}(\xi) * \mathbf{d}_f^{ez}(\xi)) f_f(\xi) d\xi}. \quad (3.68)$$

Para simplificar los cálculos, se asumieron los mismos valores de n_i y $g_{bulk}^e(\xi)$ en pozos y barreras. Finalmente, usando la Ec.(3.64) y Ec.(3.68), se evaluó la magnitud numérica de la densidad de estados $\mathbf{D}_f^e(\xi)$.

La definición de JDOS, Ec.(3.65), para sistemas cuasi-bidimensionales se probó al comparar la absorción modelada y experimental para una estructura de MQW y SL. Las expresiones y los valores de los parámetros de los materiales utilizados en el cálculo se tomaron de la Ref. [44] y se supuso una relación de dispersión parabólica en el plano.

La muestra de MQW modelada consiste en capas alternadas de GaAs de 10.2 nm y $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{As}$ de 20.7 nm con un espesor total $\sim 2.4 \mu\text{m}$ [62]. Esta heteroestructura es tal que los electrones de conducción y de valencia están esencialmente confinados en la misma capa, por lo tanto, las transiciones con diferencia de índice de sub-banda, $\Delta n = 0$, son mucho más fuertes que las que corresponden a $\Delta n \neq 0$.

La densidad de estados teórica de pozos cuánticos en la dirección de confinamiento y la densidad cuasi-bidimensional de estados para electrones se muestran en la Fig. 3.20a) en función de la energía. Los dos picos de $\mathbf{D}_f^{ez}(\xi)$ se pueden identificar como estados propios en el pozo de $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{As}/\text{GaAs}$. La densidad de estados cuasi-bidimensional muestra una forma de escalera y dos hechos son dignos de mención: (a) cada paso es suave, lo que se obtiene directamente del cálculo sin utilizar una descripción empírica

de los efectos de ensanchamiento, (b) es una función tipo escalera pero con diferentes alturas de escalones. Estos dos nuevos hechos surgen de calcular la densidad de estados asumiendo una componente en la dirección de confinamiento.

El coeficiente de absorción en función de la energía de fotón fue calculado usando la Ec.(3.53) y comparada con la muestra de MQW de $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{As}/\text{GaAs}$ a temperatura ambiente. Una coincidencia de alta calidad entre el experimento y el cálculo teórico es mostrado en la Fig. 3.20b). El espectro del sistema de MQW muestra tres picos de resonancia, que fueron explicados por las absorciones excitónicas asociadas con las transiciones intersubbandas e_1-hh_1 , e_1-lh_1 y e_2-hh_2 . Los picos excitónicos de absorción fueron modelados con funciones gaussianas para ajustar con precisión los datos experimentales en la región de bajas energías. La densidad de estados conjunta, observada a través de transiciones ópticas en la muestra modelada de MQW de $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{As}/\text{GaAs}$, se calculó usando la Ec.(3.65) y se muestra en el inserto de la Fig. 3.20b). La JDOS muestra una forma escalonada con peldaños suavizados y de diferentes alturas, que se obtienen directamente de las funciones DOS calculadas para electrones y huecos.

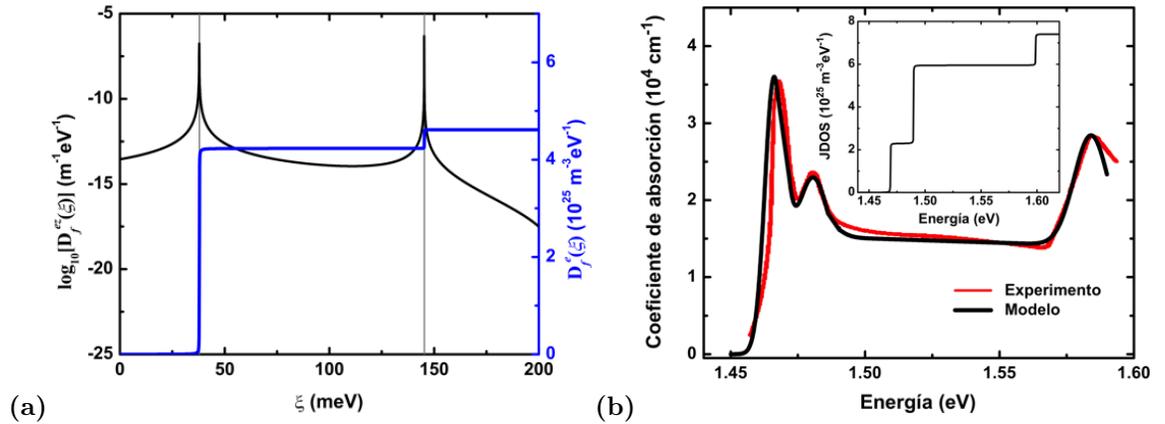


Figura 3.20: a) Densidad de estados modelada en la dirección de confinamiento y densidad de estados cuasi-bidimensional de electrones versus energía para el QW de $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{As}/\text{GaAs}$. Las líneas verticales corresponden a autoestados calculados en el QW. b) Coeficiente de absorción modelado y experimental a temperatura ambiente para el sistema de MQW de $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{As}/\text{GaAs}$. El inserto muestra la densidad de estados conjunta. Se logra una buena concordancia con los datos experimentales.

Con la finalidad de obtener una clara confirmación del presente enfoque para calcular la densidad de estados conjunta, se realizaron cálculos adicionales. La segunda muestra modelada fue una SL insertada en la región intrínseca de una celda solar $p-i-n$ convencional de GaAs a temperatura ambiente. La región intrínseca consiste en un arreglo de

50 pozos de $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{As}$ de 3.7 nm de espesor y barreras de $\text{GaAs}_{0.61}\text{P}_{0.39}$ de 5.4 nm de espesor en presencia de un campo eléctrico de 1.6 kV/cm perpendicular a las capas [52].

Se calculó la densidad de estados de electrones y huecos en la dirección de confinamiento y la densidad cuasi-bidimensional de estados para la SL de $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{As}/\text{GaAs}_{0.61}\text{P}_{0.39}$. El cálculo incluye los efectos de la tensiones en las bandas de energía del material, encontrados según el procedimiento reportado en la sección (2.6). Los resultados del cálculo de $\mathbf{D}_f^{ez}(\xi)$ indican una estructura rica en picos asociados a estados cuasi-ligados de electrones, la cuál es mostrada en la Fig. 3.21. La figura nuevamente muestra una función tipo escalón para la DOS cuasi-bidimensional con escalones suavizados y de diferentes alturas.

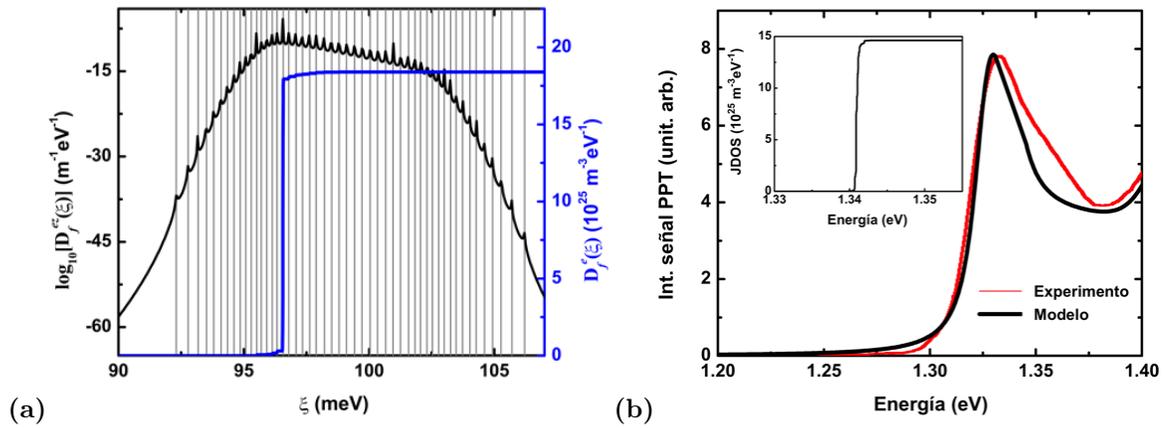


Figura 3.21: a) Densidad de estados modelada en la dirección de confinamiento y densidad de estados cuasi-bidimensional de electrones versus energía para la SL de $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{As}/\text{GaAs}_{0.61}\text{P}_{0.39}$. Las líneas verticales corresponden a autoestados calculados en la SL. b) Coeficiente de absorción modelado y experimental a temperatura ambiente para la misma SL. El inserto muestra la densidad de estados conjunta. Se logra una buena concordancia con los datos experimentales del espectro PPT.

El ancho de la minibanda de electrones se obtuvo directamente de la Fig. 3.21a), y se consideró igual a la diferencia de energía entre el pico inicial y el final en el espectro $\mathbf{D}_f^{ez}(\xi)$. El valor calculado para el ancho de la minibanda de electrones fue 14 meV que es muy pequeño porque Aihara et al. [52] no tuvieron en cuenta la presencia del campo eléctrico en la región intrínseca. El campo eléctrico causa una localización de los electrones en el pozo cuántico que produce la desaparición de la minibanda, y entonces las ventajas de la SL desaparecen. Este efecto reduce la corriente de tunelaje, causando una disminución del rendimiento de la celda solar. Para que se obtengan las celdas solares de superredes, es esencial fabricar pozos cuánticos espaciados de forma variable

en la región intrínseca para alcanzar las condición de tunelaje resonantes [4, 7].

A continuación, se intenta obtener una imagen realista del espectro fototérmico piezo-eléctrico (PPT) para la muestra de SL. El método PPT se usa para detectar el calor generado por la recombinación no-radiativa de portadores fotogenerados.

El coeficiente de absorción de la SL se calculó para ajustarse a la intensidad de la señal PPT experimental. Es de esperar que la intensidad de la señal PPT sea proporcional al coeficiente de absorción óptica en la región de energías de fotón por debajo del gap del GaAs. La Fig. 3.21b) muestra el resultado del modelaje del espectro PPT de la muestra de SL. Empleando los mismos procedimientos, se usó una función gaussiana para modelar la absorción excitónica. El inserto de la Fig. 3.21b) muestra la densidad de estados conjunta de la muestra de SL de $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{As}/\text{GaAs}_{0.61}\text{P}_{0.39}$, calculada mediante la Ec.(3.65). La función JDOS muestra características similares a las obtenidas en el caso del sistema de MQW porque en ambas heteroestructuras se consideró un espectro de energías discreto.

Para la muestra de SL, como se muestra en la Fig. 3.21b) , se observó un pico ancho alrededor de 1.333 eV que se atribuyó a la absorción excitónica asociada a la transición de la minibanda $e_1 - hh_1$. Para energías más altas a la minibanda de picos excitónicos, la diferencia entre los datos experimentales y el cálculo teórico proviene de la fluctuación en el espesor de los pozo y las capas barrera durante el proceso de crecimiento de la muestra.

La buena concordancia entre el modelo y los datos experimentales del coeficiente de absorción para MQW y la SL mostrados en la Fig. 3.20 y Fig. 3.21 respectivamente fue posible gracias a la inclusión en la densidad de estados del sistema, de una componente en la dirección de confinamiento. Los valores experimentales fueron reproducidos casi exactamente debido a que la función JDOS reflejó escalones suavizados y de alturas diferentes, lo que aporta nuevos elementos a la descripción física del sistema sin necesidad de una descripción empírica. Los resultados obtenidos avalan este enfoque como prometedor para su implementación en sistemas de bajas dimensiones.

3.6. Conclusiones

Se ha presentado un nuevo tipo de dispositivo fotovoltaico en el que se insertan GSL en la región i de una celda solar $p-i-n$ de GaAs/GaInNAs. Se desarrolló un modelo teórico para estudiar el rendimiento de estos dispositivos. Se establecieron criterios para calcular

los anchos de las minibandas en heteroestructuras de superredes en presencia de campo eléctrico. También se demostró que la optimización del ancho de las minibandas mejora significativamente la respuesta espectral de la celda en el rango de energía por debajo de la absorción del material volumétrico. Se estudió el efecto del número de clusters en la eficiencia de conversión, mostrando que para valores altos de concentración solar, se requieren menos clusters en la región i para alcanzar un alto rendimiento.

Los resultados indican que se podrían lograr eficiencias de conversión nunca antes obtenidas en celdas solares de un único gap. Debido a que las predicciones del modelo no se han comparado ni confirmado experimentalmente, sería interesante ver si los experimentos futuros pueden corroborar los resultados obtenidos.

El límite de eficiencia para celdas solares sigue siendo mucho mayor que las eficiencias obtenidas hasta el momento, incluidas las logradas en los laboratorios de investigación. Se necesitan nuevos enfoques para aumentar la eficiencia de conversión y las celdas solares basadas en GSL de GaAs/GaInNAs podrían ser un camino para alcanzar este objetivo.

Se ha encontrado una expresión matemática exitosa que vincula directamente la función de densidad de estados de la banda de valencia y de conducción con la JDOS a través de la operación de convolución. En los semiconductores de bajas dimensiones, este nuevo enfoque vincula la densidad de estados en la dirección de confinamiento con la densidad de estados 2D en el plano lo que conduce a la densidad de estados cuasi-bidimensional. Por primera vez, las transiciones ópticas directas en las heteroestructuras de semiconductores se describen considerando tres dimensiones espaciales simultáneamente. Usando la definición de JDOS propuesta, los coeficientes de absorción de la SL y el sistema de MQW se calcularon con precisión. Se obtuvo un buen acuerdo con los datos experimentales.

Con este enfoque, se revela una nueva visión física: en lugar de una densidad de estados para QW tipo función escalón pronunciada, se obtuvo una función en forma escalonada con pasos suavizados y de diferentes alturas.

Debido a la generalidad del enfoque, se espera que sea posible extender los cálculos a otros materiales de gap directo y a otros sistemas de bajas dimensiones como hilos y puntos cuánticos.

CAPÍTULO IV

Grafeno: hacia las altas eficiencias

La conversión de luz en corriente eléctrica es un proceso complejo de varias etapas que involucra partículas fotoexcitadas que experimentan procesos de dispersión por portadores de carga y por vibraciones de la red. Una pregunta clave en el campo de la optoelectrónica es identificar materiales en los que puede producirse la multiplicación de portadores, es decir, un único fotón absorbido que produzca un gran número de pares $e-h$ como resultado del único par fotoexcitado primario. La multiplicación eficiente de portadores se basa en una combinación de características tales como una amplia banda con una gran densidad de estados, fuerte dispersión electrón-electrón y una interacción electrón-fonón no demasiado fuerte.

El grafeno posee una serie de características únicas que lo distinguen de otros materiales optoelectrónicos, como es su estructura verdaderamente bidimensional. Los portadores fotogenerados en un sistema de este tipo se pueden extraer mediante un proceso de transferencia vertical, por ejemplo, una estructura túnel tipo sándwich. La extracción vertical elimina las pérdidas de portadores en el transporte lateral entre la región de fotoexcitaciones y los contactos, a menudo un factor limitante para la respuesta optoelectrónica en sistemas semiconductores [63].

Una de las tendencias en las investigaciones sobre grafeno es el estudio de las uniones $p-n$ [64–67], pues pueden separar a los fotoportadores de forma efectiva y reducir la posibilidad de recombinación.

En esta sección, se presenta un modelo teórico para evaluar la viabilidad de lograr el transporte vertical a través de heteroestructuras de grafeno / h-BN, con vista a desarrollar futuros dispositivos fotovoltaicos. Por primera vez, las propiedades de tunelaje de heteroestructuras formadas por múltiples capas de grafeno dopadas n y p , con diferentes orientaciones rotacionales, son teóricamente investigadas. Se derivan expresiones

para la dependencia con el voltaje de la corriente de tunelaje que fluye entre estados electrónicos bidimensionales (tunelaje 2D-2D) en capas de grafeno con área finita. A un voltaje tal que los puntos Dirac de las capas de grafeno están alineados, se observa un gran pico de corriente resonante. Se calcula la magnitud de este pico utilizando un modelo de tunelaje secuencial. Para un rango de energía dado, se discute la contribución a la densidad total de corriente de tunelaje, de estados electrónicos a través del elemento de matricial para la transición. Se encuentra que la fuerza de transición entre los estados en las capas de grafeno vecinas es mayor para los estados por encima del punto de Dirac.

Además, se muestran resultados en el cálculo de densidad de fotocorriente para una capa de grafeno en la que se considera la generación de múltiples portadores calientes debido a los procesos de dispersión portador-portador que involucran un portador fotoexcitado inicial. Se obtiene que tanto el número de pares e - h secundarios producidos como la densidad de fotocorriente son altamente sensibles al dopaje.

4.1. Estructura de bandas del grafeno

A diferencia de los sistemas convencionales, donde los portadores de carga son descritos por la ecuación de Schrödinger con masa efectiva, los portadores de carga en grafeno son descritos por la misma ecuación usada para describir los fermiones de Dirac bidimensionales sin masa, la ecuación de Dirac-Weyls.

Las bandas de conducción y de valencia en grafeno se tocan en seis puntos, \mathbf{K}_+ , \mathbf{K}_- , localizados en el borde de la primera zona de Brillouin, Fig. 4.22. En grafeno intrínseco la superficie de Fermi coincide con estos puntos (conocidos como puntos de Dirac) y en estos puntos la relación de dispersión es lineal [68]. Dos de estos puntos son no equivalentes y son degenerados en términos de energía. Este grado de degeneración es el llamado grado de libertad de valle.

El hamiltoniano matricial efectivo en torno a los puntos de simetría \mathbf{K}_+ y \mathbf{K}_- , tiene la forma [68]:

$$H_s \left(\left| \vec{k} \right| \right) = \hbar v_F (s\sigma_x k_y + \sigma_y k_x), \quad (4.69)$$

donde $v_F = 10^6$ m/s es la velocidad de Fermi, k_x y k_y son las componentes del vector de onda, \vec{k} , relativo a los puntos de simetría, Fig. 4.22, y σ_x y σ_y son las matrices de

espín de Pauli dadas por, $\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$, $\sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$. El índice de valle s toma los valores $s = +1$ para el punto \mathbf{K}_+ y $s = -1$ para el punto \mathbf{K}_- . Los correspondientes autovectores de energía normalizados vienen dados explícitamente por [68]:

$$|\Psi_{s,\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm \frac{sk_y - ik_x}{|\vec{k}|} \end{pmatrix}, \quad (4.70)$$

con las autoenergías, $E_{\pm}(\vec{k}) = \pm \hbar v_F |\vec{k}|$, donde el signo superior es para la banda de conducción y el inferior para la banda de valencia.

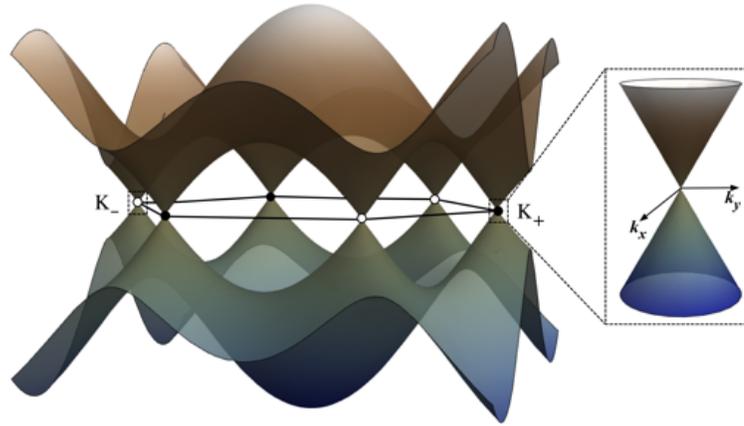


Figura 4.22: Estructura de bandas del grafeno obtenida a partir de la aproximación de amarre fuerte a primeros vecinos. En la ampliación se muestra la relación de dispersión lineal (conos de Dirac) alrededor de una de las esquinas de la primera zona de Brillouin .

4.2. Heteroestructura de grafeno/h-BN

Es provechoso considerar cómo se podría usar el tunelaje 2D-2D en este nuevo sistema. En los últimos años, varios grupos de investigación han publicado resultados teóricos y/o experimentales, relacionados con las estructuras verticales de tunelaje de grafeno-aislante-grafeno [65,69–71]. Este tipo de dispositivo funciona en base al tunelaje cuántico a través de una delgada barrera aislante, como la capa de h-BN, intercalada entre un par de contactos de grafeno. El h-BN se utiliza cada vez más como material de sustrato para el crecimiento de grafeno [72]. Los átomos alternos de B y N forman capas bidimensionales con fuertes enlaces sp^2 con un gran gap (5.97 eV) y pequeña diferencia en la constante de red con el grafeno ($\approx 1.8\%$). El h-BN es relativamente inerte, debido

a la fuerte interacción iónica en el plano de su estructura reticular hexagonal [73]. El sustrato h-BN afecta el proceso heteroepitaxial solo a través de la interacción de Van der Waals, adecuada para alinear las dos redes [74]. Como resultado, los dispositivos de grafeno sobre h-BN, con movilidad de electrones altamente mejorada, han sido reportados [75, 76]. En esas estructuras, se descubrió que el grafeno mantiene su gap cero y se apila con orientación cuasialeatoria sobre el sustrato h-BN.

En sistemas que consisten en multicapas de heteroestructuras de grafeno/h-BN sin dopar, la presencia de voltaje aplicado induce una desalineación entre los puntos de Dirac. Por lo tanto, el principal desafío es lograr la condición de tunelaje resonante a un valor específico de voltaje para maximizar el escape de portadores de las capas de grafeno. En esta sección se demuestra que dicha dificultad se supera fabricando capas de grafeno con diferentes niveles de dopaje, en los que las concentraciones de portadores se eligen para garantizar que los puntos de Dirac estén alineados en el voltaje de operación.

El dispositivo propuesto está compuesto por un canal de tunelaje hecho de capas de h-BN intercaladas con capas de grafeno, como se ilustra esquemáticamente en la Fig. 4.23. A voltaje $V = 0$, las estructuras de banda están desalineadas, como se muestra en la Fig. 4.23 a). Para un voltaje entre capas dado, solo un anillo individual de puntos k , integrado por estados con la misma energía y momento, contribuye a la corriente de tunelaje. Por esta razón, solo hay una corriente de tunelaje en la heteroestructura de grafeno/h-BN en resonancia, donde existen estados sobre todas las energías que satisfacen la conservación de k . Para alcanzar la condición de resonancia, se asumió una variación de la concentración de portadores entre las capas de grafeno adyacentes, que conducen a la separación idéntica de sus niveles de Fermi al voltaje de resonancia, V_R , cuando los puntos de Dirac están alineados, como se muestra en la Fig. 4.23 b).

El procedimiento para calcular las concentraciones de portadores en las diferentes capas de grafeno se describe a continuación. La unión p - n , en el centro del dispositivo tiene asociada una capacidad geométrica por unidad de área, de tal modo que la separación entre niveles de Fermi varía con el voltaje debido a la carga que se acumula en ambas capas de grafeno. Se consideraron las mismas concentraciones de portador para las dos capas de grafeno que constituyen la unión, $n_1 = p_1 = 5.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ y la separación entre niveles de Fermi se calculó siguiendo la referencia [66]. En condición de resonancia, se calculó una separación entre niveles de Fermi de 0.14 eV . Los valores de concentración de dopaje para las otras capas de grafeno (n_2, p_2, n_3, p_3) se evaluaron para satisfacer la condición resonante, y la separación entre niveles de Fermi de las capas de grafeno adyacentes se fijó a 0.14 eV . Debido a que no hay efectos capacitivos entre las capas de

grafeno con la misma conductividad, se calcularon las concentraciones de portadores usando las expresiones clásicas:

$$n = \frac{2}{\pi (\hbar v_F)^2} \int_0^\infty \frac{E dE}{1 + e^{(E-\mu)/k_B T}}; \quad p = \frac{2}{\pi (\hbar v_F)^2} \int_{-\infty}^0 \frac{E dE}{1 + e^{(\mu-E)/k_B T}}. \quad (4.71)$$

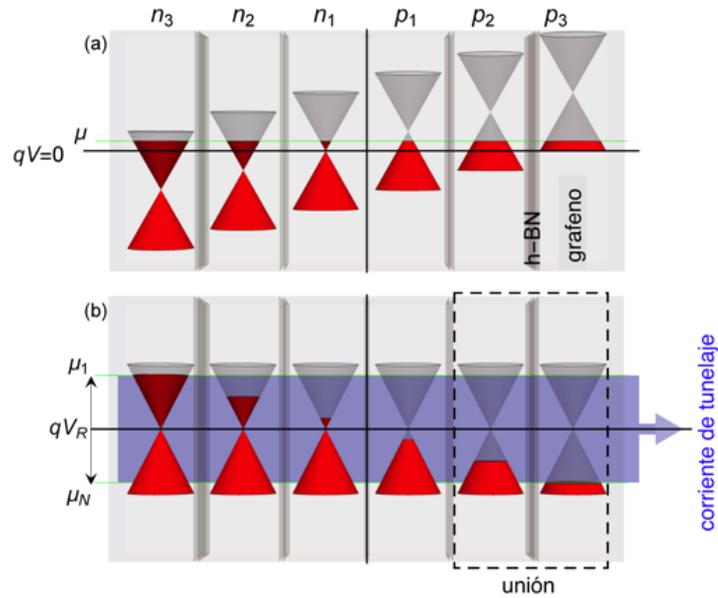


Figura 4.23: Diagrama de la heteroestructura de grafeno/h-BN, con la distribución de los conos de Dirac dopados indicada para cada capa de grafeno. Las zonas de color rojo representan estados ocupados. Los planos grises representan barreras de tunelaje que consisten en cuatro capas atómicas de h-BN. a) voltaje cero, b) alineación de los puntos de Dirac a voltaje de operación produciéndose tunelaje resonante. Las concentraciones de dopaje son: $n_1 = p_1 = 5.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $n_2 = p_2 = 3.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $n_3 = p_3 = 9.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Los valores de concentración se calcularon como se describen en el texto.

4.2.1. Tunelaje resonante

Para modelar el transporte por tunelaje vertical a través de la heteroestructura de grafeno/h-BN, se desarrolló una expresión matemática para la densidad de corriente utilizando el modelo de tunelaje secuencial: la transmisión de electrones a través de la heteroestructura se considera como transiciones sucesivas entre capas de grafeno (capas-G).

Inicialmente, introduzcamos el número de ocupación promedio $f_j(E_{\alpha_j})$ de los estados

de electrones α_j con energía E_{α_j} en la j -ésima ($j = 1, \dots, N$ de izquierda a derecha) capa-G. De acuerdo con el cuadro físico del tunelaje secuencial, los números de ocupación promedio f_j satisfacen las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} f_1(E_{\alpha_1}) &= I_1(\alpha_1) - \sum_{\alpha_2} W(\alpha_1, \alpha_2) [f_1(E_{\alpha_1}) - f_2(E_{\alpha_2})] \\ \frac{d}{dt} f_j(E_{\alpha_j}) &= - \sum_{\alpha_{j-1}} W(\alpha_j, \alpha_{j-1}) [f_j(E_{\alpha_j}) - f_{j-1}(E_{\alpha_{j-1}})] \\ &\quad - \sum_{\alpha_{j+1}} W(\alpha_j, \alpha_{j+1}) [f_j(E_{\alpha_j}) - f_{j+1}(E_{\alpha_{j+1}})]; \quad j = 2, \dots, N-1 \\ \frac{d}{dt} f_N(E_{\alpha_N}) &= -I_N(\alpha_N) - \sum_{\alpha_{N-1}} W(\alpha_j, \alpha_{j-1}) [f_N(E_{\alpha_N}) - f_{N-1}(E_{\alpha_{N-1}})], \end{aligned} \quad (4.72)$$

donde $I_1(\alpha_1)$ es el número de electrones entrantes a los estados α_1 en la primera capa, desde la izquierda, por unidad de tiempo. $I_N(\alpha_N)$ es el número de electrones salientes de los estados α_N en la última capa, hacia la derecha, por unidad de tiempo. $W(\alpha_j, \alpha_{j+1})$ denota la razón de transición entre estados de capas-G consecutivas:

$$W(\alpha_j, \alpha_{j+1}) = \frac{2\pi}{\hbar} |M(\alpha_j, \alpha_{j+1})|^2 \delta(E_{\alpha_j} - E_{\alpha_{j+1}}), \quad (4.73)$$

donde el elemento matricial de la transición, $M(\alpha_j, \alpha_{j+1})$, contiene la integral de solapamiento entre estados en ambas capas y está dada por [66]:

$$M(\alpha_j, \alpha_{j+1}) = \frac{\hbar^2 \kappa}{2Sm_0D} e^{-\kappa d} g_\varphi(\theta_j, \theta_{j+1}) \iint e^{i\Delta\vec{k}_j \cdot \vec{r}} d\vec{r}^2, \quad (4.74)$$

donde d es la separación entre capas-G, S es el área de la sección transversal de la heteroestructura y κ es la constante de decaimiento de la función de onda en la barrera de h-BN. En los cálculos se usó el valor experimental $\kappa = 6nm^{-1}$, reportado en Ref. [77]. El término:

$$g_\varphi(\theta_j, \theta_{j+1}) = u_{11}^2 \left(e^{i(\theta'_j \mp \theta'_{j+1})/2} + s_j s_{j+1} e^{-i(\theta'_j \mp \theta'_{j+1})/2} \right) + u_{12}^2 \left(s_{j+1} e^{i(\theta'_j \pm \theta'_{j+1})/2} + s_j e^{-i(\theta'_j \pm \theta'_{j+1})/2} \right), \quad (4.75)$$

comprende el solapamiento de la parte periódica de la función de onda para un ángulo de desorientación φ entre capas-G adyacentes y $\theta'_j = \theta_j + (j-1)\varphi$, donde θ_j es la orientación angular. Se asumieron los valores $u_{11} = 1$ y $u_{12} = 1$. El signo superior en Ec.(4.75) es usado para el caso de tunelaje entre puntos de Dirac equivalentes en la zona de Brillouin y el signo inferior para no equivalentes, $s_j = \pm 1$ denota a electrones en la banda de conducción (+) y de valencia (-). La integral de superficie en Ec.(4.74), es evaluada sobre la sección transversal de la heteroestructura y $\Delta \vec{k} = \vec{k}_j - \vec{k}_{j+1}$ donde el vector de onda tiene componentes $\vec{k}_j = |\vec{k}_j| \{ \cos(\theta'_j); \sin(\theta'_j) \}$.

Para resolver el sistema de ecuaciones (4.72) se expresa $I_1(\alpha_1)$ a través de la diferencia ($f_1 - f_N$) en el régimen estacionario:

$$I_1(\alpha_1) = \sum_{\alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_N} \left\{ \frac{W(\alpha_1, \alpha_2) \dots W(\alpha_{N-1}, \alpha_N) [f_1(E_{\alpha_1}) - f_N(E_{\alpha_N})]}{\Gamma_N} \right\}, \quad (4.76)$$

donde

$$\Gamma_N = \begin{cases} 1 & ; N = 2 \\ \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_{i-1}, \alpha_{i+2}, \dots, \alpha_N} \left\{ \begin{array}{l} W(\alpha_1, \alpha_2) \dots W(\alpha_{i-1}, \alpha_i) \times \\ W(\alpha_{i+1}, \alpha_{i+2}) \dots W(\alpha_{N-1}, \alpha_N) \end{array} \right\} & ; N \geq 3 \end{cases} \quad (4.77)$$

Resuelto el sistema de ecuaciones (4.72), se calcula la densidad de corriente total a través del número total de electrones que abandonan la primera capa-G [78]:

$$J = g_s g_v \frac{q}{S} \sum_{\alpha_1} I_1(\alpha_1), \quad (4.78)$$

donde $g_s = 2$ es la degeneración de espín, g_v es la degeneración de valle. Sustituyendo Ecs.(4.76) y (4.77) en Ec.(4.78) y teniendo en cuenta que $g_v = 2$ para el grafeno, finalmente se arriba a la expresión para la densidad de corriente:

$$J = \frac{4q}{S} \left\{ \begin{array}{l} \sum_{\alpha_1, \alpha_2} W(\alpha_1, \alpha_2) [f_1(E_{\alpha_1}) - f_2(E_{\alpha_2})] \quad ; N = 2 \\ \sum_{\{\alpha\}} \left\{ \frac{W(\alpha_1, \alpha_2) \dots W(\alpha_{N-1}, \alpha_N) [f_1(E_{\alpha_1}) - f_N(E_{\alpha_N})]}{\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{\{\alpha\} \setminus \{\alpha_i, \alpha_{i+1}\}} \left\{ \begin{array}{l} W(\alpha_1, \alpha_2) \dots W(\alpha_{i-1}, \alpha_i) \times \\ \times W(\alpha_{i+1}, \alpha_{i+2}) \dots W(\alpha_{N-1}, \alpha_N) \end{array} \right\}} \right\} \quad ; N \geq 3 \end{array} \right\} \quad (4.79)$$

donde $\{\alpha\} = \{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\}$. La expresión general (4.79) es un resultado novedoso, el cual incluye como caso particular la aproximación de hamiltoniano de transferencia de Bardeen usado para modelar de la unión grafeno/h-BN (caso $N = 2$) en Ref. [66]. Cuando los puntos de Dirac están alineados, $E_{\alpha_j} = E_{\alpha_{j+1}}$ y se simplifica el cálculo de la corriente a través de la Ec.(4.79).

Para una expresión analítica de J , la cual tenga en cuenta los efectos de ensanchamiento, simplemente se toma el valor de la densidad de corriente de Ec.(4.79) y se multiplica por un término de ensanchamiento:

$$J_T(V) = J \exp \left[-\frac{S}{4\pi} \left(\frac{q(V - V_R)}{\hbar v_F} \right)^2 \right]. \quad (4.80)$$

Los cálculos consideraron el tunelaje entre puntos de Dirac equivalentes, $\mathbf{K}_+ \rightarrow \mathbf{K}_+$, $\mathbf{K}_- \rightarrow \mathbf{K}_-$. Para el tunelaje entre puntos de Dirac no equivalentes el resultado es el mismo, pero con u_{11} y u_{12} intercambiados en Ec.(4.75) [66, 79].

Las heteroestructuras modeladas tienen el mismo número de capas-G dopadas n y p . El dopaje de las capas es simétrico con respecto a la unión n - p de tal modo que la condición de idéntica separación de niveles de Fermi entre capas adyacentes de grafeno es satisfecha. La densidad de corriente calculada en función del voltaje aplicado para varias heteroestructuras de grafeno/h-BN dopadas n - p a $T = 300 K$ es mostrado en la Fig. 4.24. Inicialmente la densidad de corriente asciende con el número de capas-G, hasta alcanzar un máximo para seis capas-G, después del cual disminuye. La corriente de tunelaje cambia significativamente con la adición de capas-G. El pico de resonancia se mueve a un mayor voltaje y el pico de densidad de corriente aumenta dos ordenes de magnitud. Este corrimiento en el voltaje, de 0.14 a 0.97 eV, es causado por el acoplamiento de la corriente entre las capas, el cual empuja la condición hacia mayores voltajes, debido a que el voltaje total es la suma de los voltajes entre capas-G consecutivas.

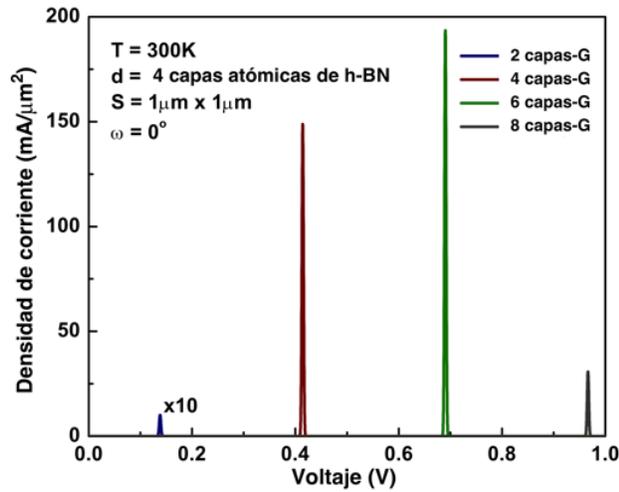


Figura 4.24: Densidad de corriente calculada en función del voltaje aplicado para heteroestructuras de grafeno/h-BN con diferentes números de capas-G.

El aumento del número de las capas-G, ensancha el canal de tunelaje, permitiendo un incremento del número de estados de electrones que contribuyen a la corriente de tunelaje. Sin embargo, a mayor número de capas-G insertadas, mayor será el número de barreras de h-BN, lo cual reduce la probabilidad de tunelaje a través de toda la heteroestructura. Consecuentemente, la corriente eventualmente disminuye, como se muestra en la Fig. 4.24 para 8 capas-G. El aumento del canal de tunelaje debido a la adición de capas-G es compensado por la reducción de la probabilidad de tunelaje por el consecuente aumento de barreras de h-BN. Un balance entre estos dos fenómenos debe encontrarse, llevando a un número óptimo de capas-G para una estructura dada.

El modelo presentado permite evaluar las consecuencias de la orientación de la red del grafeno. La Fig. 4.25 muestra el efecto sobre J de cambiar φ . La corriente pico disminuye a medida que φ aumenta, debido a la disminución del solapamiento de la parte periódica de la función de onda. También se aprecia que a mayor número de capas-G desorientadas, más marcada es la disminución de J . Por lo tanto, con el propósito de obtener densidades de corrientes altas en estas heteroestructuras de múltiples capas, la desorientación entre capas-G debe ser evitada. El modelo describe acertadamente un resultado físico esperado.

Se investigó la contribución a la corriente total de los estados electrónicos en diferentes estados de energía, debido a que las capas-G poseen diferentes niveles de dopaje, y las transiciones ocurren para diferentes valores de la densidad de estados. Se escogieron los diferentes intervalos de energía como sub-bandas delimitadas por los niveles de Fermi

de capas-G consecutivas (ver inserto en Fig. 4.26).

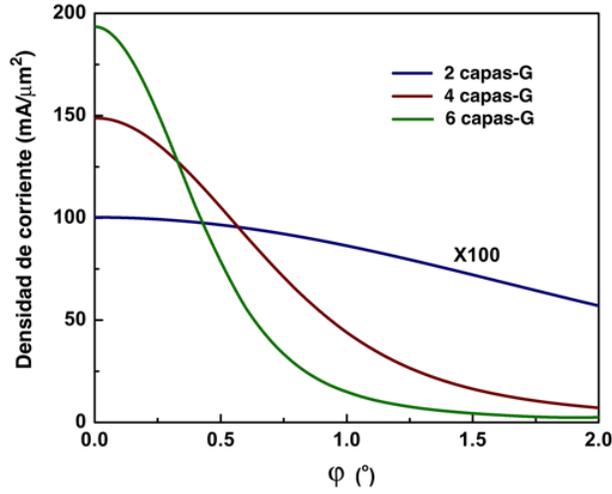


Figura 4.25: Densidad de corriente pico en función del ángulo de desorientación φ , a temperatura ambiente. La sección transversal de la heteroestructura es $1\mu m \times 1\mu m$.

La contribución a la densidad de corriente pico de cada sub-banda individual para una heteroestructura de 6 capas-G es mostrada en la Fig. 4.26. Los niveles de dopaje son tales que se tienen dos uniones n - n , dos uniones p - p , y una unión n - p . La menor contribución a la corriente pico es observada en la sub-banda 3, correspondiente a la unión n - p . Por otra parte, para las otras sub-bandas, la contribución al pico de corriente aumenta a medida que el nivel de dopaje incrementa. Un importante resultado es digno de mencionar en la Fig. 4.26: la contribución de las capas-G dopadas n , a la corriente de tunelaje total es mayor que la contribución de las capas-G dopadas p , resultando en un comportamiento asimétrico.

Para entender claramente este aspecto, se examinó separadamente el rol del elemento matricial de la transición y la densidad de estados de la capa-G en el comportamiento asimétrico. Se calculó el rol del elemento matricial de la transición en la densidad de corriente total para cada unión individual usando:

$$\Pi(\alpha_j, \alpha_{j+1}) = \int_{\mu_{j+1}}^{\mu_j} \int_{\mu_{j+1}}^{\mu_j} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} |M(\alpha_j, \alpha_{j+1})|^2 d\theta_j d\theta_{j+1} dE_{\alpha_j} dE_{\alpha_{j+1}}, \quad (4.81)$$

donde μ_j y μ_{j+1} son los niveles de Fermi en la j -ésima y la $(j+1)$ -ésima capa-G respectivamente y los valores de $\Pi(\alpha_j, \alpha_{j+1})$ son mostrados en la Fig. 4.26 para transiciones entre la j -ésima y la $(j+1)$ -ésima capa-G. Teniendo en cuenta el solapamiento entre los

estados en ambas capas, la fortaleza de la transición entre estados α_j y α_{j+1} llega a ser mayor para estados por encima del punto de Dirac, en capas dopadas n , que para estados por debajo del punto de Dirac en capas-G dopadas p . Adicionalmente, la fortaleza de la transición tiene un valor máximo para transiciones desde un estado inicial en una capa-G dopada n hacia estados finales en una capa-G dopada p . Por lo tanto, el tipo de dopaje repercute diferentemente en las transiciones entre capas-G, originando un comportamiento asimétrico. Nótese que a pesar de que la fortaleza de la transición es mayor entre las capas dopadas n y p , la sub-banda 3 hace la menor contribución a la corriente total de tunelaje. Este comportamiento está relacionado al bajo número de estados disponibles para la transición en torno al punto de Dirac. Combinando a $\Pi(\alpha_j, \alpha_{j+1})$ y la densidad de estados del grafeno, la cual exhibe un comportamiento $|E|$ en la vecindad del punto de Dirac, se esclarece la asimetría en las contribuciones a la densidad de corriente pico por parte de las sub-bandas individuales.

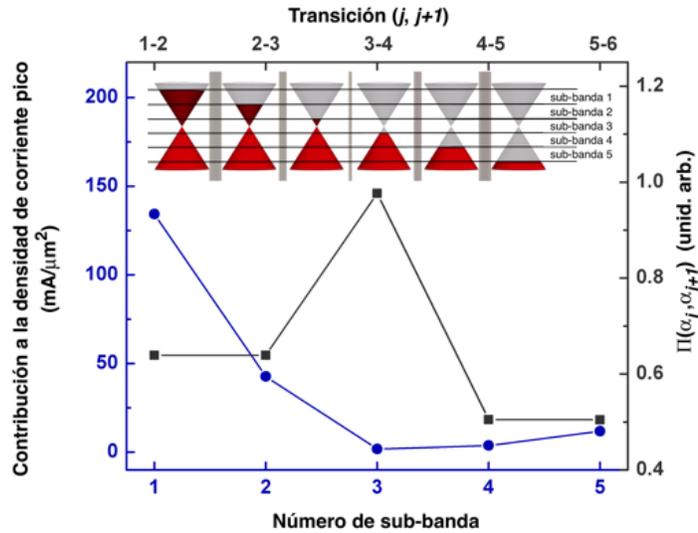


Figura 4.26: Azul: Contribución al pico de densidad de corriente para cada sub-banda individual. El inserto muestra las 5 sub-bandas en condición de resonancia. Gris: $\Pi(\alpha_j, \alpha_{j+1})$ (ver Ec.(4.81)) graficada en función de las transiciones entre las capas-G j -ésima y $(j+1)$ -ésima en cada unión.

4.3. Generación de múltiples portadores calientes en grafeno

Los portadores calientes se han estudiado en una variedad de otros sistemas, incluidos semiconductores como el GaAs [80, 81] y metales [82]. Sin embargo, en estos otros

materiales, los portadores calientes solo existen a temperaturas muy bajas o bajo un bombeo intenso. Por el contrario, en el grafeno pueden existir incluso a temperatura ambiente y bajo conducción débil [83].

La fotoexcitación en el grafeno dopado procede de la siguiente manera: los fotones con energía $\hbar\omega > 2\mu$ crean pares $e-h$ de alta energía que forman una distribución periférica de portadores muy por encima del nivel de Fermi. Una distribución similar está formada por huecos en la banda de valencia. Los portadores de alta energía luego se relajan, perdiendo energía en forma de fonones o dispersándose con otros portadores [84–86]. La cantidad de energía capturada por el sistema electrónico en este rápido proceso de termalización depende de la competencia entre estas vías. Después de la termalización, se forma una distribución de portadores calientes con una temperatura electrónica elevada. Esta distribución de portadores calientes se enfría posteriormente mediante la emisión de fonones acústicos a la red [85, 87].

Una pregunta central en la cascada de termalización es cómo la energía de los portadores fotoexcitados se divide entre el electrón y los grados de libertad de la red. Hay dos tipos principales de vías de relajación de la energía: (i) dispersión portador-portador [84, 88] y (ii) emisión de fonones ópticos [89, 90]. Solo los procesos de tipo (i) ayudan a producir portadores calientes, ya que la energía perdida en los grados de libertad de la red tiene muy poco impacto en la temperatura del electrón. La competencia entre estos dos procesos, determina la cantidad de energía que la distribución de electrones captura de los portadores de alta energía inicialmente fotoexcitados.

Los fuertes enlaces carbono-carbono, que dan a la red del grafeno su rigidez, también dan como resultado una alta frecuencia de fonones ópticos, $\omega_0 = 200\text{meV}$. El gran valor de ω_0 suprime la contribución de los fonones ópticos a la relajación electrón-red por debajo de unos pocos cientos de Kelvin. Al mismo tiempo, la dispersión generalmente débil entre electrones y fonones acústicos de longitud de onda larga se ve aún más limitada por la gran diferencia entre la velocidad de Fermi y la velocidad del sonido, $v/s \approx 100$. Como resultado, una vez que los electrones se calientan permanecen fuera de equilibrio térmico con la red.

Para los procesos de dispersión portador-portador que ocurren en la cascada desencadenada por una fotoexcitación, los tiempos pueden ser tan rápidos como decenas de femtosegundos [85, 91]. Una vez que se establece una distribución de portadores calientes, los procesos más lentos (hasta cientos de picosegundos), como la emisión de fonones, determinan durante cuánto tiempo los portadores pueden mantenerse calientes. Ambos

procesos, la dispersión rápida y el enfriamiento lento, contribuyen al rendimiento de los dispositivos optoelectrónicos. La gran diferencia en las escalas de tiempo para la generación y enfriamiento de los portadores calientes, nos permite tratar estos procesos por separado.

4.3.1. Cascada de impacto-excitaciones

Los procesos de dispersión portador-portador son una vía de relajación altamente eficiente que domina sobre las vías mediadas por fonones en una amplia gama de energías. Como resultado, la cascada de excitaciones procede de manera escalonada como se muestra en la Fig. 4.27a) produciendo múltiples pares $e-h$.

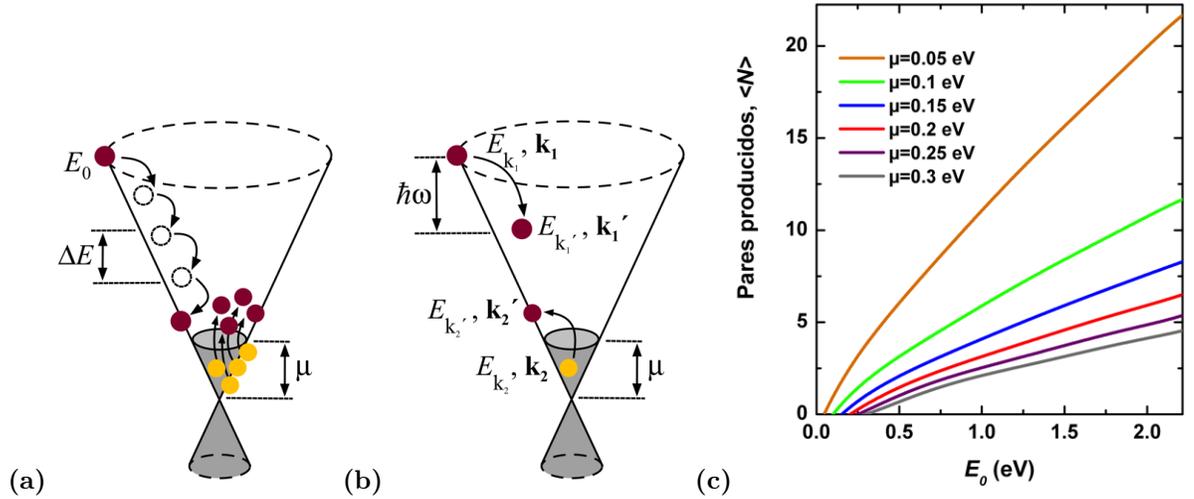


Figura 4.27: a) Cascada de excitación por impacto de un portador fotoexcitado con energía inicial E_0 . Cada paso de la cascada implica excitaciones de pares de $e-h$ con energía ΔE . El número total de pares generados y la razón de relajación dependen fuertemente de μ . b) Cinemática de la dispersión portador-portador intrabanda en grafeno dopado. Un electrón fotoexcitado hace una transición intrabanda de \vec{k}_1 a \vec{k}_1' excitando un par $e-h$ desde \vec{k}_2 a \vec{k}_2' . c) Número promedio de pares $e-h$ producidos en la cascada provocada por un electrón fotoexcitado con energía E_0 para varios niveles de dopaje.

El número promedio de pares $e-h$ producidos en la cascada provocada por un solo electrón fotoexcitado es [84]:

$$\langle N \rangle = \int_{E_L}^{E_0} \frac{dE}{\langle \Delta E \rangle}, \quad \langle \Delta E \rangle = \frac{\Xi_{el}(E)}{\mathbf{S}(E)}, \quad (4.82)$$

donde $\langle \Delta E \rangle$ es la energía promedio perdida por paso, $\Xi_{el}(E)$ y $\mathbf{S}(E)$ son la razón de relajación de energía y la razón de dispersión en la cascada de excitaciones por impacto, respectivamente. $E_L = 2\mu$ es un límite de baja energía correspondiente a la energía por debajo de la cual los procesos de excitación por impacto se apagan [84], E_0 es la energía inicial del portador fotoexcitado.

El proceso de dispersión de interés, ilustrado en la Fig. 4.27b), envuelve un portador fotoexcitado con energía y momento $E_{\vec{k}_1} \gg \mu$ y $|\vec{k}_1| \gg |\vec{k}_\mu|$, el cual es dispersado a un estado de menor energía y momento \vec{k}'_1 , cediendo la diferencia en momento, $\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}'_1$, a un electrón en el mar de Fermi. El proceso resulta en la excitación de un par e - h , como es ilustrado por la transición de \vec{k}_2 a \vec{k}'_2 en la Fig. 4.27b). La razón de transición para este proceso, evaluada por la regla de oro de Fermi, toma la forma [85]:

$$W_{\vec{k}'_1, \vec{k}_1} = g_s g_v \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{q}, \vec{k}_2, \vec{k}'_2} f_{\vec{k}_2} (1 - f_{\vec{k}'_2}) F_{\vec{k}_2, \vec{k}'_2} |\tilde{V}_{\vec{q}}|^2 \delta_{\vec{k}'_1, \vec{k}_1 + \vec{q}} \delta_{\vec{k}'_2, \vec{k}_2 - \vec{q}} \delta(E_{\vec{k}'_1} - E_{\vec{k}_1} + E_{\vec{k}'_2} - E_{\vec{k}_2}), \quad (4.83)$$

donde $f_{\vec{k}}$ es la función de Fermi, $F_{\vec{k}', \vec{k}} = \left| \langle \vec{k}' s' | \vec{k} s \rangle \right|^2$ con (s' , $s = \pm$ etiqueta los estados en los conos de Dirac para electrones y huecos). El potencial efectivo de Coulomb, \tilde{V} , que media la dispersión entre el portador fotoexcitado y los portadores en el mar de Fermi se toma en la forma:

$$\tilde{V}_{\vec{q}} = \frac{2\pi q^2}{|\vec{q}| \kappa \epsilon(\omega, \vec{q})}, \quad (4.84)$$

donde $\kappa = 4$ es la constante dieléctrica de la red (contribución debido a la polarización atómica de los átomos presentes en la red) [92] y $\epsilon(\omega, \vec{q})$ es la función dieléctrica dinámica para un vector de onda \vec{q} y frecuencia arbitraria ω , la cual es calculada según Ref. [92], y tiene en cuenta el apantallamiento dinámico el cual describe la forma en que los electrones se reorganizan para reducir la interacción entre partículas y la energía total del sistema.

Para que la Ec.(4.83) arroje un resultado no nulo, las transiciones $\vec{k}_1 \rightarrow \vec{k}'_1$, $\vec{k}_2 \rightarrow \vec{k}'_2$ deben ocurrir en pares iguales, es decir, ambas transiciones ser intrabanda (en el mismo cono de Dirac) o ambas ser interbanda (entre conos de Dirac diferentes). Si bien la dispersión interbanda puede ocurrir técnicamente cuando la energía y el momento intercambiados son colineales, $|\Delta E| = \hbar v_F |\Delta k|$, el reducido espacio de fase para estas transiciones las bloquea efectivamente. Como resultado se espera que la dispersión

intrabanda, Fig. 4.27b), juegue el papel dominante en el proceso de relajación en el grafeno dopado. Como la transición $\vec{k}_1 \rightarrow \vec{k}'_1$ está restringida a estar dentro de una sola banda, la transición $\vec{k}_2 \rightarrow \vec{k}'_2$ también debe ser intrabanda. Como resultado, la relajación por dispersión interbanda es bloqueada, mientras que la dispersión intrabanda es permitida.

La razón de dispersión total y de relajación de la energía de un portador fotoexcitado a través de la dispersión portador-portador intrabanda están dadas por [84]:

$$\mathbf{S}(E) = \sum_{\vec{k}'_1} W_{\vec{k}'_1, \vec{k}_1} \left(1 - f_{\vec{k}'_1}\right) F_{\vec{k}'_1, \vec{k}_1}, \quad (4.85)$$

$$\Xi_{el}(E) = \sum_{\vec{k}'_1} \left(E_{\vec{k}'_1} - E_{\vec{k}_1}\right) W_{\vec{k}'_1, \vec{k}_1} \left(1 - f_{\vec{k}'_1}\right) F_{\vec{k}'_1, \vec{k}_1}. \quad (4.86)$$

La dependencia del número promedio de pares $e-h$ (Ec.(4.82)) producidos en la cascada por un electrón fotoexcitado con energía E_0 es mostrado en la Fig. 4.27c) para varios valores del nivel de Fermi. La figura indica que $\langle N \rangle$ excede la unidad y crece rápidamente para valores de E_0 por encima de algunos μ . Como se observa en la Fig. 4.27c), el nivel de Fermi define el umbral de generación de pares $e-h$. A medida que aumenta el nivel de Fermi se reduce la región energética en la que se llevan a cabo los procesos de excitación por impacto provocando una disminución en el número de pares $e-h$ generados por fotón absorbido.

4.4. Absorción de fotones en grafeno dopado

La absorción óptica está relacionada con la conductividad óptica, la cual describe la respuesta del sistema a un campo eléctrico transversal. Mientras que las transiciones interbandas dominan la respuesta a altas energías del fotón, a bajas energías las transiciones intrabandas ganan importancia. Ambas contribuciones fueron calculadas teniendo en cuenta el efecto de la temperatura y el dopaje, los cuales reducen la fortaleza de la transición debido a la ocupación de estados, y vienen dadas por las expresiones [93]:

$$\sigma_{interband}(\omega, T) = \frac{G_0}{8} \pi \left[\tanh\left(\frac{\hbar\omega + 2\mu}{4k_B T}\right) + \tanh\left(\frac{\hbar\omega - 2\mu}{4k_B T}\right) \right], \quad (4.87)$$

$$\sigma_{intraband}(\omega, T) = (2 \ln 2) G_0 \frac{(\hbar\tau) k_B T}{(\hbar\omega)^2 + (\hbar\tau)^2}, \quad (4.88)$$

donde $G_0 = e^2/\pi\hbar$ es la conductancia cuántica [94] y se asume una razón de dispersión fenomenológica, $\tau = 10meV$ [93]. Se aprecia que para energías de fotón apreciablemente más alta que dos veces el nivel de Fermi y $k_B T$, no se aprecia el efecto de los estados ocupados y se obtiene al valor de conductividad universal, $\sigma = \pi G_0/4$.

La transmitancia, \mathbf{T} , y reflectancia, \mathbf{R} , de la luz incidente perpendicularmente a la capa de grafeno están dadas por [94]:

$$\mathbf{T} = \left| 1 + \frac{2\pi}{c} \sigma(\omega, T) \right|^{-2}, \quad \mathbf{R} = \left[\frac{2\pi}{c} \sigma(\omega, T) \right]^2 \mathbf{T}, \quad (4.89)$$

El coeficiente de absorción para una capa de grafeno puede ser calculado por medio de la transmitancia óptica [95]:

$$\alpha_{GL} = \frac{1}{d_{GL}} \ln(AB), \quad (4.90)$$

donde $A = (1-\mathbf{R})^2/(2\mathbf{T})$, $B = 1 + (1 + \mathbf{R}^2/A^2)^{1/2}$ y d_{GL} fue tomada como la distancia interplanar en la bicapa de grafeno.

4.4.1. Densidad de fotocorriente

La densidad de fotocorriente para una capa de grafeno es determinada a partir de la integración de la eficiencia cuántica $QE_{hot}(\lambda)$ la cual tiene en cuenta la generación de los múltiples portadores calientes a partir de un solo fotón absorbido. Se definió como el producto $QE(\lambda)$ (Ec.(2.20)) y $\langle N(\lambda) \rangle$ (Ec.(4.82)) y se calculó a partir de la expresión (Ec.(2.7)):

$$J_{ph} = q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) QE_{hot}(\lambda) d\lambda, \quad (4.91)$$

donde λ_1 y λ_2 son los límites del espectro solar incidente AM1.5.

La dependencia de la densidad de fotocorriente con el nivel de Fermi es mostrado en la Fig. 4.28 en la que se considera la cascada de excitación por impacto de los portadores fotoexcitados (curva roja). A medida que aumenta el nivel de dopaje (nivel de Fermi) incrementa el número de estados ocupados por lo que se reducen los estados disponibles para fotoexcitaciones y en consecuencia la absorción en la capa de grafeno decae (causa de la disminución de

la densidad de fotocorriente en la curva negra de la Fig. 4.28). Adicionalmente, disminuyen los procesos de excitación por impacto lo cual reduce la generación de portadores calientes que contribuyen a la fotocorriente.

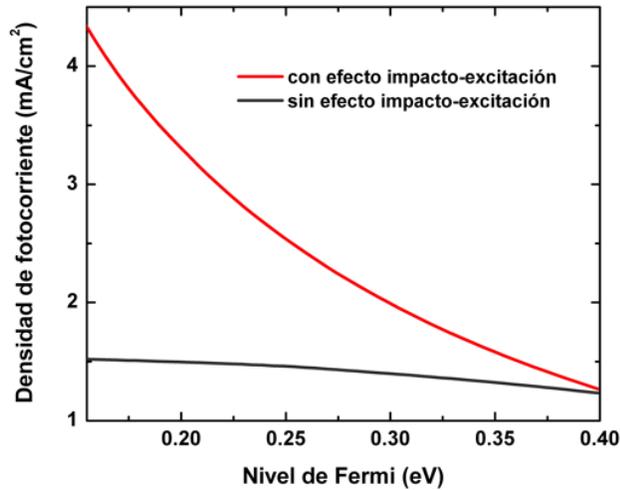


Figura 4.28: Densidad de fotocorriente en función del nivel de Fermi para una capa de grafeno dopado tipo n . También es mostrada la dependencia de la densidad de fotocorriente para el caso de generación de solo un par $e-h$ por fotón absorbido con fines comparativos.

4.5. Conclusiones

Se diseñó un dispositivo multicapas de grafeno/h-BN que amplifica el transporte por tunelaje vertical. Se modelaron capas de grafeno asumiendo diferentes niveles de dopaje de manera que los puntos de Dirac se alinean en el voltaje de operación y entonces la corriente de tunelaje resonante se establece. Se derivó una expresión matemática que describe la densidad de corriente a través de la heteroestructura multicapa de grafeno/h-BN con diferentes orientaciones rotacionales. Se encontró que la fortaleza de la transición entre capas de grafeno vecinas es mayor para estados por encima del punto de Dirac, lo cual sugiere que el dispositivo solo debe ser fabricado con capas de grafeno dopadas n .

Se calculó la densidad de fotocorriente para una capa de grafeno considerando la generación de múltiples portadores calientes para el espectro solar AM1.5. Se computó la dependencia de la fotocorriente en función del nivel de Fermi obteniéndose una alta sensibilidad con el dopaje.

CAPÍTULO V

Conclusiones y recomendaciones

La SB-QWSC y la SLSC han demostrado sus potencialidades como candidatas para alcanzar altas eficiencias de conversión, y con la posibilidad de incluirse en estructuras tandem, al constituir un enfoque alternativo al problema de disminuir el gap del GaAs. Muchas son las investigaciones actuales y diseños ingenieriles ideados con tal propósito, por lo que son dispositivos que han centrado la atención y el trabajo de muchos expertos y científicos hasta poderse lograr su producción a escala industrial con una eficiencia media elevada en toda la estructura. A través del método propuesto en la Tesis se ha optimizado individualmente la eficiencia de conversión de una SB-QWSC y de una SLSC con superredes gaussianas:

- Se optimizó el diseño de la SB-QWSC obteniéndose eficiencias por encima del 30%. Este resultado en SB-QWSC con DBR muestra que son prometedoras para el uso en celdas solares de una o múltiples uniones para aplicaciones espaciales o aplicaciones terrestres con concentración.
- Se ha presentado un nuevo tipo de dispositivo fotovoltaico basado en GSL insertadas en la región i de una celda solar $p-i-n$ de GaAs/GaInNAs. Se demostró que la optimización del ancho de las minibandas mejora significativamente la respuesta espectral de la celda lográndose alcanzar eficiencias de conversión de hasta un 37% bajo concentración solar.

Como punto inicial en la propuesta de una celda solar nanoestructurada donde el grafeno juegue un papel activo en los procesos de fotogeneración y transporte sin grandes pérdidas:

- Se diseñó un dispositivo multicapas de grafeno/h-BN que grandemente aumenta el transporte por tunelaje.

- Se calculó la fotocorriente para una capa de grafeno dopado donde la generación de múltiples portadores calientes fue considerada.

Empleando los métodos propuestos en la Tesis se han investigado y diseñado celdas solares basadas en heteroestructuras cuánticas. Se recomienda el empleo de los modelos presentados para la investigación de una estructura tandem que contenga a la SB-QWSC como celda intermedia y a la SLSC como celda base, donde la optimización también dependerá del resto de la estructura y del espectro solar incidente, pues existe una fuerte correlación entre los gap de las subceldas que componen el tandem debido a la existencia de una única corriente a través de todo el arreglo de celdas. Pudiera entonces buscarse la optimización del borde de absorción efectivo de la SB-QWSC y la SLSC con el fin de lograr ajustar la corriente y así elevar la eficiencia de conversión de la celda tandem como un todo. Estos aspectos serán tenidos en cuenta para trabajos futuros.

Esta Tesis constituye un punto de partida para investigar la celda tandem que se estima llegue al 50 % de eficiencia. Esta sería una celda de triple juntura donde se tendrían pozos cuánticos en las tres subceldas. La superior sería una celda de InGaP con pozos tensionados de InP. La celda intermedia sería la SB-QWSC la cual es objeto de estudio de esta Tesis y la inferior una celda solar con superredes de GaAs/InGaNASb propuesta por nuestro grupo. Esta celda tandem pretende ser modelada por primera vez en nuestro grupo de trabajo.

APÉNDICES

APÉNDICE A

Descripción de las muestras experimentales

Especificaciones del crecimiento de las SB-QWSC del Quantum Photovoltaics Group, Imperial College London, Reino Unido. Las mediciones de eficiencia cuántica, densidad de corriente oscura y coeficiente de reflexión de la capa antirreflejante fueron ofrecidas para ser usadas en los cálculos.

Tabla A.1 Celda qt1897c (1 pozo de 8.9 nm).

Capa	Material	Espesor (nm)	Concentración de dopaje (m^{-3})	Vel. recomb. ($\mu m s^{-1}$)
Ventana	$Al_{0.82}Ga_{0.18}As$	43	$1.6 \cdot 10^{26}$	0
Emisor	GaAs	500	$8.5 \cdot 10^{23}$	300
Buffer	GaAs	369	$1.0 \cdot 10^{20}$	0
Barrera	$GaAs_{0.911}P_{0.089}$	37.8	$1.0 \cdot 10^{20}$	0
Pozo	$In_{0.170}Ga_{0.830}As$	8.9	0	0
Buffer	GaAs	369	$1.0 \cdot 10^{20}$	0
Base	GaAs	2000	$1.5 \cdot 10^{23}$	300

Tabla A.2 Celda qt1897b (5 pozos de 9.6 nm).

Capa	Material	Espesor (nm)	Concentración de dopaje (m^{-3})	Vel. recomb. ($\mu m s^{-1}$)
Ventana	$Al_{0.82}Ga_{0.18}As$	43	$1.8 \cdot 10^{26}$	0
Emisor	GaAs	500	$8.5 \cdot 10^{23}$	300
Buffer	GaAs	294	$1.0 \cdot 10^{20}$	0
Barrera	$GaAs_{0.911}P_{0.089}$	191	$1.0 \cdot 10^{20}$	0
Pozo	$In_{0.167}Ga_{0.833}As$	47.8	0	0
Buffer	GaAs	294	$1.0 \cdot 10^{20}$	0
Base	GaAs	2000	$1.5 \cdot 10^{23}$	300

Tabla A.3 Celda qt1897a (10 pozos de 9.4 nm).

Capa	Material	Espesor (nm)	Concentración de dopaje (m^{-3})	Vel. recomb. ($\mu m s^{-1}$)
Ventana	$Al_{0.82}Ga_{0.18}As$	43	$1.6 \cdot 10^{26}$	0
Emisor	GaAs	500	$8.5 \cdot 10^{23}$	300
Buffer	GaAs	199	$1.0 \cdot 10^{20}$	0
Barrera	$GaAs_{0.911}P_{0.089}$	386	$1.0 \cdot 10^{20}$	0
Pozo	$In_{0.169}Ga_{0.831}As$	94.0	0	0
Buffer	GaAs	199	$1.5 \cdot 10^{20}$	0
Base	GaAs	2000	$1.5 \cdot 10^{23}$	300

APÉNDICE B

Parámetros empleados en la modelación de la SB-QWSC

Datos de materiales y referencias usados para la modelacion de las SB-QWSC de GaAsP/InGaAs/GaAs .

Parámetro	Expresión analítica o rango de valores	Ref.
movilidad (μ_e, μ_h)	$\log_{10}(\mu_e) = [-1.5545 + 0.0016 + 0.735 \log_{10}(N_a) - 0.0253 \log_{10}(N_a)^2] \left(\frac{300}{T}\right) \frac{cm^2}{Vs}$	[96]
	$\log_{10}(\mu_h) = [-9.723 + 0.0095 + 1.576 \log_{10}(N_d) + 0.0507 \log_{10}(N_d)^2] \left(\frac{300}{T}\right)^{3/4} \frac{cm^2}{Vs}$	[96]
longitud de difusión de portadores minoritarios (L_e, L_h)	$L_e = [-210.06 + 27.254 \log_{10}(N_a) - 0.850 \log_{10}(N_a)^2] \left(\frac{T}{300}\right) \mu m$	[96]
	$L_h = [-116.92 + 14.466 \log_{10}(N_d) - 0.438 \log_{10}(N_d)^2] \left(\frac{T}{300}\right) \mu m$	[96]

Parámetro	Expresión analítica o rango de valores	Ref.
masas efectivas (m_e, m_{lh}, m_{hh} m_{lhl}, m_{hhl})	$m_e(x, y) = 0.158 + y(-0.0948 + 0.0391x) - 0.081x$ m_0 $m_{lh}(x, y) = 0.16 + y(-0.072 - 0.024x) - 0.04x$ m_0 $m_{hh}(x, y) = 0.54 + y(-0.04 - 0.0028x) + 0.02x$ m_0 $m_{lhl}(x, y) = 0.19 + y(-0.08 - 0.0378x) - 0.0407x$ m_0 $m_{hhl}(x, y) = 0.34 + y(-0.11 - 0.0981x) - 0.0479x$ m_0	[97]
coeficientes de recombinación radiativa	$B_B = 1.2 \times 10^{-16} \frac{cm^2}{s}$ $B_W = 0.96 \times 10^{-16} \frac{cm^2}{s}$	[44]
coeficientes de recombinación no-radiativa	$A_B = 10^5 s^{-1}$ $A_W = 10^4 s^{-1}$	
velocidad de recombinación superficial	$S_n = 30 \frac{cm}{s}$ $S_p = 30 \frac{cm}{s}$	[44]
coeficientes de Kohn-Luttinger	$\gamma_1(x, y) = 4.05 + 1.01x + y(2.63 + 14.11x)$ $10^{11} \frac{dyn}{cm^2}$ $\gamma_2(x, y) = 1.1 + 0.537x + y(1.24 + 7.0563x)$ $10^{11} \frac{dyn}{cm^2}$ $\gamma_3(x, y) = 1.66 + 1.1x + y(1.62 + 4.91x)$ $10^{11} \frac{dyn}{cm^2}$	[97]
constantes elásticas	$c_{11}(x, y) = 14.05 + y(-2.15 + 0.369x) - 3.94x$ A° $c_{12}(x, y) = 6.203 + y(-0.823 - 0.261x) - 0.593x$ A°	[97]
potenciales de deformación	$a(x, y) = -\frac{1}{3}E_p(x, y)(c_{11} + 2c_{12})$ $E_p(x, y) = 10.7 - 2.3x + y(0.6 + 1.2x)$ $\frac{eV}{bar}$ $a(x, y) = -1.8 + y(0.1 + 0.1x) - 0.2x$ eV	[97]
Constante de red	$a_0 = 5.4505 + y(0.2028 - 0.0132x) + 0.4182x$ A°	[97]

$m_0 = 9.11 \times 10^{-31} kg$

APÉNDICE C

Reglas de selección para transiciones interbandas

Reglas de selección para transiciones interbandas obtenidas del valor absoluto del elemento matricial $\langle u_{c\vec{k}} | \vec{p}_a | u_{v\vec{k}} \rangle$ [37].

Tipo de transición	Polarización Propagación	a_x	a_y	a_z
<i>hh-e</i>	\hat{z}	$\frac{\Pi^2}{2}$	$\frac{\Pi^2}{2}$	<i>imposible</i>
	\hat{x}	<i>imposible</i>	$\frac{\Pi^2}{2}$	<i>prohibido</i>
	\hat{y}	$\frac{\Pi^2}{2}$	<i>imposible</i>	<i>prohibido</i>
<i>lh-e</i>	\hat{z}	$\frac{\Pi^2}{6}$	$\frac{\Pi^2}{6}$	<i>imposible</i>
	\hat{x}	<i>imposible</i>	$\frac{\Pi^2}{6}$	$\frac{2}{3}\Pi^2$
	\hat{y}	$\frac{\Pi^2}{6}$	<i>imposible</i>	$\frac{2}{3}\Pi^2$

$$\Pi^2 = \frac{E_p}{2m_0}$$

Bibliografía

- [1] ASTM-G173-03(2012), “Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface,” tech. rep., ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org, 2012.
- [2] M. A. Green, “Third generation photovoltaics: advanced solar electricity generation,” *Springer-Verlag, Berlin*, p. 4, 2003.
- [3] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961.
- [4] M. Courel, J. C. Rimada, and L. Hernández, “GaAs/GaInNAs quantum well and superlattice solar cell,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 7, p. 073508, 2012.
- [5] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Ho-Baillie, “Solar cell efficiency tables (version 51),” *Prog Photovolt Res Appl.*, vol. 26, no. 1, pp. 3–12, 2017.
- [6] K. W. J. Barnham and G. Duggan, “A new approach to high-efficiency multi-band-gap solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 67, no. 7, pp. 3490–3493, 1990.
- [7] M. Courel, J. C. Rimada, and L. Hernández, “AlGaAs/GaAs superlattice solar cells,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 21, no. 3, pp. 276–282, 2013.
- [8] A. Varonides, “Tunneling photoconductivity computations of multi-quantum well p-i (nano)-n photovoltaic nanostructures by means of the causal Green’s function,” *Thin Solid Films*, vol. 451, pp. 393 – 396, 2004. Proceedings of Symposium D on Thin Film and Nano-Structured Materials for Photovoltaics, of the E-MRS 2003 Spring Conference.

- [9] J. Leo and A. MacKinnon, “Stark-Wannier states and Stark ladders in semiconductor superlattices,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 1, no. 8, p. 1449, 1989.
- [10] M. Courel, J. C. Rimada, and L. Hernández, “An approach to high efficiencies using GaAs/GaInNAs multiple quantum well and superlattice solar cell,” *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 5, p. 054511, 2012.
- [11] W. Haixiao, Z. Xinhe, G. Xingyuan, W. Naiming, and Y. Hui, “Designing of 1 eV GaNAs/GaInAs superlattice subcell in current-matched four-junction solar cell,” *Journal of Semiconductors*, vol. 37, no. 1, p. 014004, 2016.
- [12] J. Nelson, M. Paxman, K. Barnham, J. Roberts, and C. Button, “Steady-state carrier escape from single quantum wells,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 29, no. 6, pp. 1460–1468, 1993.
- [13] Y. Yazawa, T. Kitatani, J. Minemura, K. Tamura, and T. Warabisako, “Carrier generation and transport in InGaAs/GaAs multiple quantum well solar cells,” in *Proceedings of 1994 IEEE 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion - WCPEC (A Joint Conference of PVSC, PVSEC and PSEC)*, vol. 2, pp. 1878–1881 vol.2, 1994.
- [14] J. Barnes, J. Nelson, K. W. J. Barnham, J. S. Roberts, M. A. Pate, R. Grey, S. S. Dosanjh, M. Mazzer, and F. Ghirardo, “Characterization of GaAs/InGaAs quantum wells using photocurrent spectroscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 10, pp. 7775–7779, 1996.
- [15] S. C. McFarlane, J. Barnes, K. W. J. Barnham, E. S. M. Tsui, C. Button, and J. S. Roberts, “Space charge effects in carrier escape from single quantum well structures,” *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 9, pp. 5109–5115, 1999.
- [16] I. Serdiukova, C. Monier, M. F. Vilela, and A. Freundlich, “Critical built-in electric field for an optimum carrier collection in multiquantum well p-i-n diodes,” *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 19, pp. 2812–2814, 1999.
- [17] C. Cabrera, D. Contreras-Solorio, and L. Hernández, “Joint density of states in low dimensional semiconductors,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 76, pp. 103 – 108, 2016.

- [18] K. W. J. Barnham, B. Braun, J. Nelson, M. Paxman, C. Button, J. S. Roberts, and C. T. Foxon, “Short-circuit current and energy efficiency enhancement in a low-dimensional structure photovoltaic device,” *Applied Physics Letters*, vol. 59, no. 1, pp. 135–137, 1991.
- [19] J. Rimada and L. Hernández, “Modelling of ideal AlGaAs quantum well solar cells,” *Microelectronics Journal*, vol. 32, no. 9, pp. 719 – 723, 2001.
- [20] J. Rimada, L. Hernández, J. Connolly, and K. Barnham, “Conversion efficiency enhancement of AlGaAs quantum well solar cells,” *Microelectronics Journal*, vol. 38, no. 4, pp. 513 – 518, 2007. Special Issue of the 6th International Symposium on Quality Electronic Design (ISQED) March 21-23 San Jose, CA.
- [21] N. J. Ekins-Daukes, K. W. J. Barnham, J. P. Connolly, J. S. Roberts, J. C. Clark, G. Hill, and M. Mazzer, “Strain-balanced GaAsP/InGaAs quantum well solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 26, pp. 4195–4197, 1999.
- [22] R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif, and N. H. Karam, “40 multijunction solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 18, p. 183516, 2007.
- [23] N. Ekins-Daukes, J. Barnes, K. Barnham, J. Connolly, M. Mazzer, J. Clark, R. Grey, G. Hill, M. Pate, and J. Roberts, “Strained and strain-balanced quantum well devices for high-efficiency tandem solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 68, no. 1, pp. 71 – 87, 2001. Solar cells in space.
- [24] D. C. Johnson, I. M. Ballard, K. W. J. Barnham, J. P. Connolly, M. Mazzer, A. Bessière, C. Calder, G. Hill, and J. S. Roberts, “Observation of photon recycling in strain-balanced quantum well solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 21, p. 213505, 2007.
- [25] I. Gómez, F. Domínguez-Adame, E. Diez, and V. Bellani, “Electron transport across a Gaussian superlattice,” *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 7, pp. 3916–3918, 1999.
- [26] M. de la Luz Silba-Vélez, R. Pérez-Álvarez, and D. A. Contreras-Solorio, “Transmission and escape in finite superlattices with gaussian modulation,” *Rev. Mex. Fis.*, vol. 61, no. 2, pp. 132–136, 2015.

- [27] C. Guo, H. Yang, Z. Sheng, Z. Lu, Q. Song, and C. Li, “Layered Graphene/Quantum Dots for Photovoltaic Devices,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 17, pp. 3014–3017, 2010.
- [28] K. W. J. Barnham, P. Abbott, I. Ballard, D. B. Bushnell, J. P. Connolly, N. J. Ekins-Daukes, M. Mazzer, J. Nelson, C. Rohr, T. N. D. Tibbits, R. Airey, G. Hill, and J. S. Roberts, “Recent results on quantum well solar cells,” *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 2003.
- [29] M. C. Lynch, I. M. Ballard, D. B. Bushnell, J. P. Connolly, D. C. Johnson, T. N. D. Tibbits, K. W. J. Barnham, N. J. Ekins-Daukes, J. S. Roberts, G. Hill, R. Airey, and M. Mazzer, “Spectral response and I-V characteristics of large well number multi quantum well solar cells,” *Journal of Materials Science*, vol. 40, no. 6, pp. 1445–1449, 2005.
- [30] K. W. J. Barnham, J. P. Connolly, P. Griffin, G. Haarpaintner, J. Nelson, E. Tsui, A. Zachariou, J. Osborne, C. Button, G. Hill, M. Hopkinson, M. Pate, J. Roberts, and T. Foxon, “Voltage enhancement in quantum well solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 80, no. 2, pp. 1201–1206, 1996.
- [31] P. R. Griffin, J. Barnes, K. W. J. Barnham, G. Haarpaintner, M. Mazzer, C. Zanotti-Fregonara, E. Grünbaum, C. Olson, C. Rohr, J. P. R. David, J. S. Roberts, R. Grey, and M. A. Pate, “Effect of strain relaxation on forward bias dark currents in GaAs/InGaAs multiquantum well p-i-n diodes,” *Journal of Applied Physics*, vol. 80, no. 10, pp. 5815–5820, 1996.
- [32] K. W. J. Barnham, I. M. Ballard, D. B. Bushnell, J. P. Connolly, R. Day, N. J. Ekins-Daukes, D. C. Johnson, C. Lim, M. Lynch, M. Mazzer, T. N. D. Tibbits, C. Calder, G. Hill, and J. S. Roberts, “Observation of ideal dark-current behaviour in strain-balanced quantum well solar cells,” in *Proc. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris*, pp. 328–331, 2004.
- [33] T. N. D. Tibbits, I. Ballard, K. W. J. Barnham, D. C. Johnson, M. Mazzer, J. S. Roberts, R. Airey, and N. Foan, “Efficiency Enhancement of Single Junction GaAs Solar Cells using Strain-Balanced Quantum Well Structures Under Concentration,” *IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference*, vol. 1, pp. 861–864, 2006.

- [34] J. Adams, W. Elder, P. Stavrinou, K. Barnham, and N. Ekins-Daukes, “Efficiency Enhancement in Strain-Balanced Quantum Well Solar Cells via Anisotropic Emission,” *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 16–21, 2009.
- [35] D. Johnson, I. Ballard, K. Barnham, D. Bishnell, J. Connolly, M. Lynch, T. Tibbits, N. Ekins-Daukes, M. Mazzer, R. Airey, G. Hill, and J. Roberts, “Advances in Bragg stack quantum well solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 87, no. 1, pp. 169 – 179, 2005. International Conference on Physics, Chemistry and Engineering.
- [36] J. Singh, *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*. Cambridge University Press, 2003.
- [37] G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. Editions de Physique, Paris, 1988.
- [38] H. Mathieu, “Simple analytical method for calculating exciton binding energies in semiconductor quantum wells,” *Physical Review B*, vol. 46, no. 7, pp. 4092–4101, 1992.
- [39] H. J. Hovel, *Semiconductors and semimetals, Solar cells*, vol. 11. Academic Press, 1975.
- [40] M. Paxman, J. Nelson, B. Braun, J. Connolly, K. W. J. Barnham, C. T. Foxon, and J. S. Roberts, “Modeling the spectral response of the quantum well solar cell,” *Journal of Applied Physics*, vol. 74, no. 1, pp. 614–621, 1993.
- [41] K. W. J. Barnham and D. Vvedensky, *Low-Dimensional Semiconductor Structures*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2001.
- [42] S. L. Chuang, “Efficient band-structure calculations of strained quantum wells,” *Physical Review B*, vol. 43, no. 12, pp. 9649–9661, 1991.
- [43] J. C. Hensel, “Cyclotron Resonance Experiments in Uniaxially Stressed Silicon: Valence Band Inverse Mass Parameters and Deformation Potentials,” *Physical Review*, vol. 129, no. 3, pp. 1041–1062, 1963.
- [44] www.ioffer.rssi.ru

- [45] G. L. Araújo and A. Martí, “Absolute limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 33, no. 2, pp. 213 – 240, 1994.
- [46] L. C. Hirst and N. J. Ekins-Daukes, “Fundamental losses in solar cells,” *Progress in Photovoltaics : Research and Application*, vol. 19 (3), p. 286, 2011.
- [47] V. Sabnis, H. Yuen, and M. Wiemer, “High-efficiency multijunction solar cells employing dilute nitrides,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 1477, no. 1, pp. 14–19, 2012.
- [48] M. Henini, *Dilute Nitride Semiconductors*. Nottingham, UK: Elsevier, 2005.
- [49] I. Gómez, F. Domínguez-Adame, E. Diez, and V. Bellani, “Electron transport across a Gaussian superlattice,” *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 7, pp. 3916–3918, 1999.
- [50] I. Gómez, E. Diez, F. Domínguez-Adame, and V. Bellani, “Unusual behaviour of the conductance in Gaussian superlattices,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 23, no. 1, pp. 65–69, 2004.
- [51] S.-H. Yen, M.-L. Chen, and Y.-K. Kuo, “Gain and threshold properties of InGaAsN/GaAsN material system for 1.3 μm semiconductor lasers,” *Optics and Laser Technology*, vol. 39, no. 7, pp. 1432–1436, 2007.
- [52] T. Aihara, A. Fukuyama, Y. Yokoyama, M. Kojima, H. Suzuki, M. Sugiyama, Y. Nakano, and T. Ikari, “Detection of miniband formation in strain-balanced InGaAs/GaAsP quantum well solar cells by using a piezoelectric photothermal spectroscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 4, p. 044509, 2014.
- [53] M. Helm, W. Hilber, T. Fromherz, F. M. Peeters, K. Alavi, and R. N. Pathak, “Infrared absorption in superlattices: A probe of the miniband dispersion and the structure of the impurity band,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 3, pp. 1601–1606, 1993.
- [54] E. Reyes-Gómez, L. Oliveira, and M. de Dios-Leyva, “Quasi-bound states and intra-band transition energies in GaAs-(Ga,Al)As variably spaced semiconductor superlattices,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 358, no. 1, pp. 269 – 278, 2005.
- [55] R. H. Yan, F. Laruelle, and L. A. Coldren, “Tight-binding analysis on exciton binding energy in field-induced Stark-localized superlattices,” *Applied Physics Letters*, vol. 55, no. 19, pp. 2002–2004, 1989.

- [56] W. Y. Liang and A. R. Bea, “A study of the optical joint density of states function,” *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 9, no. 14, p. 2823, 1976.
- [57] S. K. O’Leary, “An analytical density of states and joint density of states analysis of amorphous semiconductors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 7, pp. 3680–3686, 2004.
- [58] F. Orapunt and S. K. O’Leary, “Optical transitions and the mobility edge in amorphous semiconductors: A joint density of states analysis,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 7, p. 073513, 2008.
- [59] J. J. Thevaril and S. K. O’Leary, “A dimensionless joint density of states formalism for the quantitative characterization of the optical response of hydrogenated amorphous silicon,” *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 8, p. 083105, 2010.
- [60] P. Voisin, G. Bastard, and M. Voos, “Optical selection rules in superlattices in the envelope-function approximation,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, pp. 935–941, 1984.
- [61] J. Bleuse, G. Bastard, and P. Voisin, “Electric-Field-Induced Localization and Oscillatory Electro-optical Properties of Semiconductor Superlattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, pp. 220–223, 1988.
- [62] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, D. J. Eilenberger, P. W. Smith, A. C. Gossard, and W. T. Tsang, “Large room-temperature optical nonlinearity in GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs multiple quantum well structures,” *Applied Physics Letters*, vol. 41, no. 8, pp. 679–681, 1982.
- [63] R. T. Ross and A. J. Nozik, “Efficiency of hot-carrier solar energy converters,” *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 5, pp. 3813–3818, 1982.
- [64] J. H. Hinnefeld, R. Xu, S. Rogers, S. Pandya, M. Shim, L. W. Martin, and N. Mason, “Single gate p-n junctions in graphene-ferroelectric devices,” *Applied Physics Letters*, vol. 108, no. 20, p. 203109, 2016.
- [65] S. C. de la Barrera and R. M. Feenstra, “Theory of resonant tunneling in bilayer-graphene/hexagonal-boron-nitride heterostructures,” *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 9, p. 093115, 2015.
- [66] R. M. Feenstra, D. Jena, and G. Gu, “Single-particle tunneling in doped graphene-insulator-graphene junctions,” *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 4, p. 043711, 2012.

- [67] L. M. Zhang and M. M. Fogler, “Nonlinear Screening and Ballistic Transport in a Graphene p-n Junction,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 116804, 2008.
- [68] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, pp. 109–162, 2009.
- [69] S. C. de la Barrera, Q. Gao, and R. M. Feenstra, “Theory of graphene-insulator-graphene tunnel junctions,” *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 32, no. 4, p. 04E101, 2014.
- [70] L. Britnell, R. V. Gorbachev, A. K. Geim, L. A. Ponomarenko, A. Mishchenko, M. T. Greenaway, T. M. Fromhold, K. S. Novoselov, and L. Eaves, “Resonant tunnelling and negative differential conductance in graphene transistors,” *Nature Communications*, vol. 4, p. 1794, 2013.
- [71] A. G. Kelly, D. Finn, A. Harvey, T. Hallam, and J. N. Coleman, “All-printed capacitors from graphene-BN-graphene nanosheet heterostructures,” *Applied Physics Letters*, vol. 109, no. 2, p. 023107, 2016.
- [72] B. Sachs, “Adhesion and electronic structure of graphene on hexagonal boron nitride substrates,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 19, 2011.
- [73] H. Sediri, D. Pierucci, M. Hajlaoui, H. Henck, G. Patriarche, Y. J. Dappe, S. Yuan, B. Toury, R. Belkhou, M. G. Silly, F. Sirotti, M. Boutchich, and A. Ouerghi, “Atomically Sharp Interface in an h-BN-epitaxial graphene van der Waals Heterostructure,” *Scientific Reports*, vol. 5, p. 16465, 2015.
- [74] S. Tang, H. Wang, Y. Zhang, A. Li, H. Xie, X. Liu, L. Liu, T. Li, F. Huang, X. Xie, and M. Jiang, “Precisely aligned graphene grown on hexagonal boron nitride by catalyst free chemical vapor deposition,” *Scientific Reports*, vol. 3, p. 2666, 2013.
- [75] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone, “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics,” *Nature Nanotechnology*, vol. 5, p. 722, 2010.
- [76] I. Meric, C. Dean, A. Young, J. Hone, P. Kim, and K. L. Shepard, “Graphene field-effect transistors based on boron nitride gate dielectrics,” *Electron Devices Meeting (IEDM), 2010 IEEE International*, 2010.

- [77] J. Bardeen, “Tunnelling from a Many-Particle Point of View,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 6, pp. 57–59, 1961.
- [78] *Quantum Heterostructures: Microelectronics and Optoelectronics*. Cambridge University Press, 1999.
- [79] J. Gaskell, L. Eaves, K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. K. Geim, T. M. Fromhold, and M. T. Greenaway, “Graphene-hexagonal boron nitride resonant tunneling diodes as high-frequency oscillators,” *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 10, p. 103105, 2015.
- [80] D. R. Leadley, R. J. Nicholas, J. J. Harris, and C. T. Foxon, “Cyclotron phonon emission and electron energy loss rates in GaAs-GaAlAs heterojunctions,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 4, pp. 879–884, 1989.
- [81] J. Lutz, F. Kuchar, K. Ismail, H. Nickel, and W. Schlapp, “Time resolved measurements of the energy relaxation in the 2DEG of AlGaAs/GaAs,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 3, 1993.
- [82] M. L. Roukes, M. R. Freeman, R. S. Germain, R. C. Richardson, and M. B. Ketchen, “Hot electrons and energy transport in metals at millikelvin temperatures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, pp. 422–425, 1985.
- [83] N. M. Gabor, J. C. W. Song, Q. Ma, N. L. Nair, T. Taychatanapat, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. S. Levitov, and P. Jarillo-Herrero, “Hot Carrier-Assisted Intrinsic Photoresponse in Graphene,” *Science*, vol. 334, no. 6056, pp. 648–652, 2011.
- [84] J. C. W. Song, K. J. Tielrooij, F. H. L. Koppens, and L. S. Levitov, “Photoexcited carrier dynamics and impact-excitation cascade in graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 155429, 2013.
- [85] J. C. W. Song and L. S. Levitov, “Energy flows in graphene: hot carrier dynamics and cooling,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 27, p. 164201, 2015.
- [86] T. Winzer, “Impact of Auger processes on carrier dynamics in graphene,” *Physical Review B*, vol. 85, no. 24, 2012.
- [87] R. Bistritzer, “Electronic Cooling in Graphene,” *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 20, 2009.

- [88] K. J. Tielrooij, J. C. W. Song, S. A. Jensen, A. Centeno, A. Pesquera, A. Zurutuza Elorza, M. Bonn, L. S. Levitov, and F. H. L. Koppens, “Photoexcitation cascade and multiple hot-carrier generation in graphene,” *Nature Physics*, vol. 9, p. 248, 2013.
- [89] T. Kampfrath, “Strongly Coupled Optical Phonons in the Ultrafast Dynamics of the Electronic Energy and Current Relaxation in Graphite,” *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 18, 2005.
- [90] S. Butscher, F. Milde, M. Hirtschulz, E. Malić, and A. Knorr, “Hot electron relaxation and phonon dynamics in graphene,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 20, p. 203103, 2007.
- [91] J. C. Johannsen, “Direct View of Hot Carrier Dynamics in Graphene,” *Physical Review Letters*, vol. 111, no. 2, 2013.
- [92] E. H. Hwang and S. Das Sarma, “Dielectric function, screening, and plasmons in two-dimensional graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 205418, 2007.
- [93] K. F. Mak, M. Y. Sfeir, Y. Wu, C. H. Lui, J. A. Misewich, and T. F. Heinz, “Measurement of the Optical Conductivity of Graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 196405, 2008.
- [94] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, “Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene,” *Science*, vol. 320, no. 5881, pp. 1308–1308, 2008.
- [95] J. F. Muth, J. H. Lee, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, H. C. C. Jr., B. P. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, “Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements,” *Applied Physics Letters*, vol. 71, no. 18, pp. 2572–2574, 1997.
- [96] H. C. Hamaker, “Computer modeling study of the effects of inhomogeneous doping and/or composition in GaAs solar cell devices,” *Journal of Applied Physics*, vol. 58, no. 6, pp. 2344–2351, 1985.
- [97] E. Li, “Material parameters of InGaAsP and InAlGaAs systems for use in quantum well structures at low and room temperatures,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 5, no. 4, pp. 215 – 273, 2000.