

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

MAESTRÍA EN FÍSICA



ESTUDIO TEÓRICO DEL IMPACTO DE LOS MECANISMOS DE
RECOMBINACIÓN EN EL
COMPORTAMIENTO DE LAS CELDAS SOLARES DEL TIPO SnSe/CdS.

TESIS

QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN FÍSICA

PRESENTA:

ALEXIS CARRILLO OSUNA

DIRECTORES DE TESIS:

Dr. MAYKEL COUREL PIEDRAHITA

Dr. CRISTO MANUEL YEE RENDÓN

Culiacán de Rosales, Sinaloa, Enero 2023



Dirección General de Bibliotecas
Ciudad Universitaria
Av. de las Américas y Blvd. Universitarios
C. P. 80010 Culiacán, Sinaloa, México.
Tel. (667) 713 78 32 y 712 50 57
dgbuas@uas.edu.mx

UAS-Dirección General de Bibliotecas

Repositorio Institucional Buelna

Restricciones de uso

Todo el material contenido en la presente tesis está protegido por la Ley Federal de Derechos de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

Queda prohibido la reproducción parcial o total de esta tesis. El uso de imágenes, tablas, gráficas, texto y demás material que sea objeto de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente correctamente mencionando al o los autores del presente estudio empírico. Cualquier uso distinto, como el lucro, reproducción, edición o modificación sin autorización expresa de quienes gozan de la propiedad intelectual, será perseguido y sancionado por el Instituto Nacional de Derechos de Autor.

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-No Comercial
Compartir Igual, 4.0 Internacional



Resumen

En este trabajo se emplea el modelado de una celda solar basada en seleniuro de estaño y sulfuro de cadmio (SnSe/CdS) desarrollado utilizando el software *Solar Cell Capacitance Simulator* (por sus siglas en inglés SCAPS) para analizar el impacto que los mecanismos de recombinación radiativa, no radiativa por defectos de volumen, y no radiativa por defectos en la intercara tienen sobre las características fotovoltaicas de una celda solar (V_{oc} , J_{sc} , FF , y eficiencia). Además, se utiliza el modelo desarrollado para determinar un conjunto de parámetros que optimicen a la celda solar. Con el fin de lograr esto, inicialmente se emplean parámetros representativos típicos de los materiales que conforman a la celda solar, los cuales se obtienen tanto del reporte experimental en el cual está basado el modelo como de literatura adicional sobre los materiales. Empleando estos parámetros iniciales se busca corroborar numéricamente la validez del modelo ajustando parámetros sensibles que no se especifican en el reporte experimental, en este caso en particular, parámetros como la densidad de defectos, el espesor de las películas, y resistencias en serie y paralelo. Esto con el objetivo de reproducir las características J-V de la celda experimental del reporte. A partir del modelo ajustado se busca una configuración óptima en función de los espesores del buffer y absorbedor. Una vez optimizada la geometría de la celda, se analizan los efectos de los mecanismos de recombinación en conjunto con el efecto de las resistencias en serie y en paralelo, así como el efecto de los mecanismos de recombinación con resistencias ideales en las características fotovoltaicas de la celda en cada caso. Posteriormente, se varían la concentración de defectos y portadores de carga tanto en el absorbedor (SnSe), como en la intercara SnSe/CdS, con el fin de determinar en qué medida afecta la recombinación a las características fotovoltaicas. Finalmente, se propone un conjunto de parámetros bajo los cuales se obtendría una celda solar optimizada considerando las limitantes técnicas y económicas.

Abstract

In this work, the model of a tin selenide and cadmium sulfide (SnSe/CdS) solar cell is developed using the software *Solar Cell Capacitance Simulator* (SCAPS) and it is used to analyze the impact of radiative, non-radiative due to volume defects, and non-radiative due to surface defects in the absorber-buffer interface recombination mechanisms on the photovoltaic characteristics (V_{oc} , J_{sc} , FF , and efficiency). Also, the model is used to determine a set of parameters that optimize the solar cell. In order to achieve this, initial representative parameters, which are typical of the materials conforming the solar cell, are gathered from both the experimental report in which the model is based upon and additional literature about the materials. Using these initial representative parameters, the numerical verification of the model is carried out by adjusting sensitive parameters that are unspecified in the experimental report, in this particular case, parameters such as defect density, layer thicknesses, and series and shunt resistances. This, with the aim of reproducing the J-V characteristics of the experimentally reported solar cell. Henceforth and with the adjusted model, an optimal configuration as a function of the absorber and buffer thickness is searched for. Then, once the geometry of the solar cell has been optimized, the effect of recombination mechanisms on the photovoltaic characteristics along with series and shunt resistances, as well as the effect of recombination mechanisms under ideal resistances is analyzed. Later, the volume defect density in the absorber and the surface defect density at the SnSe/CdS interface are varied in order to determine to what extent recombination affects V_{oc} , J_{sc} , FF , and efficiency. Finally, a proposal of the parameters under which an optimized solar cell is obtained is offered considering economic and technical limitations.

Dedicatoria

Dedicado a mi familia y a todas las personas que con su buena voluntad me han acompañado en mi proceso de formación académica, profesional, y personal.

Agradecimientos

Quisiera agradecer en primer lugar a toda mi familia, amigos, colegas y profesores que se hicieron presentes durante el periodo que comprendió mi programa de maestría y que con sus acciones contribuyeron a mi desarrollo.

Agradecer al Dr. Maykel Courel Piedrahita por su dirección, ya que estuvo al tanto de mi progreso y que con sus observaciones y explicaciones apporto de manera muy significativa a mi formación.

Al Dr. Cristo Manuel Yee Rendón por su dirección, y quien me ha permitido desenvolverme con libertad, pero siempre manteniendo una visión crítica y objetiva de mi progreso con acertados comentarios y observaciones que mucho contribuyeron a la forma final de este trabajo y a mi formación. Además, por la confianza depositada en mí durante estos años y que no solo se ha reflejado en palabras sino hechos.

Al Dr. Fernando Javier Sánchez Rodríguez, quien se permitió llamarme “colega” en un momento crucial de mi carrera y me brindó la oportunidad de demostrar mis capacidades y conocimientos. Con quien, además, trabajé de cerca durante mis estudios de maestría pidiéndole constantemente retroalimentación de mis trabajos.

Por otro lado, al Dr. Endy Reyes, mi terapeuta personal, quien con su enorme calidad humana y conocimiento me ayudo a conocerme a profundidad, lo que me permitió entender mis vicios y mis virtudes, y obrar para exacerbar estas últimas.

Al Consejo nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el otorgamiento de la beca en el marco de la convocatoria de becas nacionales 2020 segundo periodo (No. 989667).

Agradecer, al programa de Fomento a la Investigación de CUValles-Universidad de Guadalajara en el marco de la convocatoria 2022.

Finalmente, un agradecimiento por el apoyo recibido del Programa de Fomento y Apoyo a Proyectos de Investigación, Profapi-2022, Titulado “Síntesis y Caracterización de Perovskitas Fotoluminiscentes” con Clave PRO_A1_013.

1 Contenido

Resumen	I
Abstract	II
Dedicatoria	III
Agradecimientos	IV
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	X
1 Introducción	1
1.1 Fundamento del problema.....	2
1.2 Justificación	3
1.3 Hipótesis	3
1.4 Objetivos.....	4
1.4.1 Objetivo general	4
1.4.2 Objetivos particulares	4
1.5 Estructura de la tesis	5
2 Teoría de Celdas Solares y Propiedades del SnSe/CdS	6
2.1 Materiales de la celda SnSe/CdS.	8
2.1.1 Semiconductores Cristalinos.	8
2.1.2 Semiconductores según su composición.	16
2.1.3 Parámetros que se emplean en el modelo.	20
2.2 Estructura de la celda solar.	21
2.3 Ecuaciones del semiconductor y generación/recombinación de portadores de carga.	23
2.3.1 Ecuación de Poisson, ecuaciones de continuidad, y constitutivas.....	23
2.3.2 Generación y recombinación de portadores de carga.....	28
2.3.3 Absorción óptica en semiconductores de ancho de banda prohibida directo.	34
2.4 Conformación de la unión <i>p-n</i>	36
2.5 Ecuación del circuito equivalente de la celda solar.....	41
2.6 Eficiencia cuántica externa	46
3 Metodología	47
3.1 Modelado y simulación con SCAPS	48

4	Validación numérica del modelo	57
5	Resultados y discusión	63
5.1	Características J-V del modelo de una celda experimental bajo distintos mecanismos de recombinación.	63
5.2	Influencia del espesor y resistencias en las características J-V del dispositivo bajo distintos mecanismos de recombinación.	65
5.2.1	<i>Influencia del espesor de la película de CdS y resistencias sobre las características J-V</i>	69
5.2.2	<i>Influencia del espesor de la película de SnSe y resistencias sobre las características J-V</i>	73
5.3	Influencia de la densidad de defectos de volumen en SnSe y en la intercara SnSe/CdS sobre las características J-V	77
5.4	Celda solar SnSe/CdS sin optimizar contra la celda solar optimizada.	84
6	Conclusión	88
7	Bibliografía	90
8	Apéndice A	99
	Constancias de participación y asistencia a congresos y talleres.	99
	Artículos publicados relacionados con el tema de investigación.	102
	Artículos de divulgación.	103

Índice de figuras

Figura 2-1. Representación unidimensional del sólido cristalino como un potencial periódico de pozos de energía finitos.....	10
Figura 2-2. Diagrama de bandas del cristal en una dimensión. Las regiones sombreadas son bandas de energía permitidas y las regiones claras son bandas de energía prohibidas.	12
Figura 2-3. Concentración de portadores de carga en distintos tipos de semiconductor, tipo p (I), tipo n (II), e intrínseco (III). E_F es el nivel de energía de Fermi.....	16
Figura 2-4. Estructura cristalina de seleniuro de estaño (SnSe). Selenio en naranja y estaño en gris. Además, se muestra la celda unitaria.	17
Figura 2-5. Estructura cristalina del sulfuro de cadmio (CdS). En amarillo azufre (S) y en beige, cadmio (Cd). Además, se muestra la celda unitaria.	19
Figura 2-6. Estructura de una celda solar de película delgada de unión p-n simple.	21
Figura 2-7. Transiciones en el mecanismo de recombinación Shockley-Read-Hall. a) captura y emisión de un electrón, b) captura y emisión de un hueco, c) recombinación de par electrón-hueco.	30
Figura 2-8. Diagrama de bandas de la unión de dos semiconductores (1 y 2) con distinto ancho de banda prohibida, aparecen estados permitidos en la unión de las dos bandas de energía.	33
Figura 2-9. Diagrama de bandas de dos semiconductores antes de conformar la unión p-n.	37
Figura 2-10. Diagrama de bandas de la unión de los semiconductores en la celda SnSe/CdS. F_n y F_p son los cuasi niveles de energía de Fermi de electrones y huecos respectivamente.....	38
Figura 2-11. Circuito equivalente de una celda solar ideal.	42
Figura 2-12. Circuito equivalente de una celda solar con resistencias en serie y en paralelo.	43
Figura 2-13. Efecto de la resistencia en serie sobre las características de la celda solar.	44
Figura 2-14. Efecto de la resistencia en paralelo sobre las características de la celda solar.....	44
Figura 3-1. Panel de definición del punto de operación de la celda solar en SCAPS.	48

Figura 3-2. Panel de iluminación en SCAPS. En el lado izquierdo se determina la iluminación y en el lado derecho se puede especificar un modelo de generación en el cual el papel de la luz va implícito.	48
Figura 3-3. Panel de definición de la celda en SCAPS. En este caso se muestra la configuración de la celda solar del presente trabajo y la geometría optimizada. Los semiconductores tipo p aparecen en color rojo y los tipos n en azul. Semiconductores intrínsecos aparecen en color verde (no se muestra).....	49
Figura 3-4. Panel de propiedades de la película en SCAPS. En particular propiedades optoelectrónicas y geométricas.	50
Figura 3-5. Panel de absorción en el panel de propiedades de la capa.	50
Figura 3-6. Opciones de recombinación en el panel de propiedades de la capa.	51
Figura 3-7. Panel de propiedades del defecto.	52
Figura 3-8. Propiedades de la intercara SnSe/CdS.	53
Figura 3-9. Panel de propiedades de defectos en la intercara.	53
Figura 3-10. Panel de resistencias en serie y en paralelo.	54
Figura 3-11. Panel de acción en la interfaz principal de SCAPS.	54
Figura 4-1. Coeficientes de absorción del absorbedor (SnSe, en negro) y emisor (CdS, en rojo) con respecto a la energía de los fotones incidentes.	58
Figura 4-2. Primer resultado del modelo. Curvas de densidad de corriente contra voltaje..	59
Figura 4-3. Curvas de densidad de corriente contra voltaje. Densidad de defectos en el absorbedor ajustada.	60
Figura 4-4. Curvas de densidad de corriente contra voltaje. Densidad de defectos y sección eficaz de captura de electrones y huecos en la intercara ajustada.	61
Figura 4-5. Resultado final. Curvas de densidad de corriente contra voltaje. Valores de resistencia en serie y en paralelo ajustados.	62
Figura 5-1. Curvas de densidad de corriente contra voltaje bajo distintos mecanismos de recombinación. Recombinación: Radiativo (R), Shockley-Read-Hall (SRH), por defectos en la intercara (IR). a) Con resistencias, b) Con resistencias ideales.	64
Figura 5-2. Variación de V_{oc} , J_{sc} , FF , y eficiencia de la celda solar en función del espesor del buffer bajo distintos mecanismos de recombinación: Radiativo (R), por defectos en la intercara SnSe/CdS (IR), Shockley-Read-Hall (SRH). El absorbedor tiene un espesor de 800 nm y las resistencias en serie y paralelo del dispositivo son $26.8 \Omega cm^2$ y $103 \Omega cm^2$, respectivamente.	69

Figura 5-3. Variación de V_{oc} , J_{sc} , FF , y eficiencia de la celda solar en función del espesor del buffer bajo distintos mecanismos de recombinación: Radiativo (R), por defectos en la intercara SnSe/CdS (IR), Shockley-Read-Hall (SRH). El absorbedor tiene un espesor de 800 nm y se consideran resistencias ideales.....	70
Figura 5-4. Eficiencia cuántica externa (EQE) para distintos espesores de CdS, bajo los mecanismos de recombinación R-IR (solo defectos de volumen en CdS y defectos superficiales en la intercara SnSe/CdS).	71
Figura 5-5. Razón de recombinación y generación de portadores para distintos espesores de CdS bajo los mecanismos de recombinación R-IR, sin defectos en SnSe.	72
Figura 5-6. Variación de V_{oc} , J_{sc} , FF , y eficiencia de la celda solar en función del espesor del absorbedor bajo distintos mecanismos de recombinación: Radiativo (R), por defectos en la intercara SnSe/CdS (IR), Shockley-Read-Hall (SRH). El buffer tiene un espesor de 100 nm y las resistencias en serie y paralelo en el dispositivo son de 26.8 Ωcm^2 y 103 Ωcm^2 , respectivamente.	74
Figura 5-7. Variación de V_{oc} , J_{sc} , FF , y eficiencia de la celda solar en función del espesor absorbedor bajo distintos mecanismos de recombinación: Radiativo (R), por defectos en la intercara SnSe/CdS (IR), Shockley-Read-Hall (SRH). El buffer tiene un espesor de 100 nm y se consideran resistencias ideales.....	75
Figura 5-8. Eficiencia en dependencia de la densidad de defectos en SnSe y la densidad de defectos la intercara SnSe/CdS. con resistencias, a), y resistencias ideales, b).	78
Figura 5-9. Densidad de corriente de corto circuito en dependencia de la densidad de defectos en SnSe y la densidad de defectos la intercara SnSe/CdS. con resistencias, a), y resistencias ideales, b).....	79
Figura 5-10. Voltaje de circuito abierto en dependencia de la densidad de defectos en SnSe y la densidad de defectos la intercara SnSe/CdS. con resistencias, a), y resistencias ideales, b).	80
Figura 5-11. Factor de forma en dependencia de la densidad de defectos en SnSe y la densidad de defectos la intercara SnSe/CdS. con resistencias, a), y resistencias ideales, b).	80
Figura 5-12. Curvas J-V de las tres configuraciones: El modelo ajustado al reporte experimental, el modelo de celda solar optimizada y el modelo de celda solar optimizada con resistencias. Se muestra la tabla con las características fotovoltaicas de cada uno.	85
Figura 5-13. Diagrama de bandas de la celda solar SnSe/CdS optimizada, se puede ver que la diferencia de los cuasi niveles de energía de Fermi es el voltaje máximo, V_{oc}	86
Figura 5-14. Eficiencia cuántica externa de las tres configuraciones de la celda. En negro, se tiene la curva simulada del modelo ajustado al reporte experimental y en azul la curva de las dos celdas optimizadas, con y sin resistencias ideales.....	87

Índice de tablas

Tabla 2-1. Propiedades optoelectrónicas y geométricas de los materiales que constituyen a la celda solar.....	20
Tabla 5-1. Características fotovoltaicas de la celda solar experimental y del modelo bajo distintos mecanismos de recombinación, con y sin resistencias ideales.	64
Tabla 5-2. Parámetros bajo los cuales se obtienen las curvas J-V y de EQE del modelo ajustado, la celda optimizada, y la celda optimizada con valores de resistencia distintos a los ideales.	84

1 Introducción

Los materiales semiconductores fueron primeramente descritos a finales del siglo XIX y desde entonces el estudio y comprensión de sus propiedades han ido en aumento. Propiedades tales como la cristalinidad, respuesta óptica, de transporte de carga eléctrica, y como estas pueden variarse mediante la inclusión de dopaje los hacen materiales muy versátiles. Esta versatilidad de las propiedades optoelectrónicas de los semiconductores ha permitido el desarrollo de diversos componentes y dispositivos como lo son los diodos, diodos emisores de luz (LEDs), diodos fotosensibles, detectores de humo, transistores y entre los cuales destacan aquellos para la generación de energía, como celdas termoeléctricas y fotovoltaicas, cuya demanda ha ido incrementando en las últimas décadas debido la necesidad de fuentes de energías alternativas, más sustentable y amigables con el medio ambiente. En particular, la demanda de dispositivos fotovoltaicos ha requerido que estos sean cada vez más eficientes y económicos sin dejar de constituir una fuente de energía limpia. Es así, que para el desarrollo de celdas fotovoltaicas se han utilizado diversos materiales semiconductores entre los cuales se encuentran el Si, Ge, CdS, SnS, CdTe, GaAs, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), CuInGaSe_2 (CIGS) y Perovskita (definida por la fórmula ABX_3 donde X representa un halógeno, y A y B son cationes de diferente tamaño) entre otros. Ciertas celdas basadas en algunos de estos materiales como por ejemplo la celda solar tándem presentada por *Shi et al.* basada en perovskita logró una eficiencia de conversión en torno al 30% [1]. Sin embargo, tienen el gran inconveniente de que posee algunos iones metálicos de alta toxicidad como Pb^{2+} , a diferencia del uso de compuestos de baja o nula toxicidad, y esto repercute en que gran parte del costo de producción se debe a la necesidad de emplear equipo de protección para evitar la exposición al plomo. Adicionalmente, la perovskita requiere en muchos casos de cationes orgánicos de alta inestabilidad química, por lo que las celdas requieren remplazo constante debido a la acelerada degradación de su constituyentes [2]. Por otro lado, algunos materiales como SnS y SnSe ofrecen alternativas baratas, de muy baja toxicidad y cuya abundancia es relativamente alta [3]. Particularmente, el seleniuro de estaño (SnSe) el cual es un compuesto binario IV-VI semiconductor tipo *p* de estructura cristalina ortorrómbica con un ancho de banda prohibida directo entre 1.0 eV y 1.2 eV, y un coeficiente de absorción de $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$, ha mostrado ser un material prometedor para su aplicación como absorbedor en celdas solares

ya que además posee una muy alta estabilidad química [4]–[8]. Hasta ahora algunos de los valores de eficiencia de conversión que se han obtenido experimentalmente son 0.1%, 1.42%, 2.51%, y 6.44% [6], [9]–[11]. A pesar de la tendencia hacia valores de eficiencia cada vez más atractivos, se encuentra aún lejos de alcanzar la eficiencia teórica máxima que de acuerdo al límite *Shockley-Queisser*, es de 32% (25°C, AM 1.5G) [12], por lo que es evidente que la eficiencia máxima de las celdas basadas en SnSe aún no se ha conseguido y es imperativo conocer los parámetros o mecanismos que impiden alcanzar dicha eficiencia si se busca diseñar una posible vía para la optimización e implementación escalada de los dispositivos fotovoltaicos basados en SnSe. La relevancia de llevar a cabo estudios de carácter teórico surge de la necesidad de contar con una serie de parámetros que sirvan como guía para el posterior desarrollo experimental de una celda, lo cual resulte en dispositivos más eficientes.

1.1 Fundamento del problema

Como se ha mencionado anteriormente, la eficiencia de las celdas solares que emplean SnSe como absorbedor se encuentran muy por debajo de la eficiencia teórica máxima que establece el límite de Shockley-Queisser. En particular, las celdas solares basadas en SnSe/CdS que se han desarrollado experimentalmente no exceden el 3% de eficiencia de conversión a pesar de que las propiedades optoelectrónicas de los materiales que conforman la heterounión favorecen la separación de las cargas debido al tipo de alineación de sus bandas de energía. Entre las causas a las cuales se les atribuye la baja eficiencia se encuentran la recombinación en la intercara entre el absorbedor y el buffer, la recombinación en la región del absorbedor debido defectos relacionados con la uniformidad, compacidad, y fronteras de los granos que conforman la película, lo que afecta la corriente fotogenerada, y finalmente, las propiedades geométricas de las películas que influyen en la resistencia en serie a lo largo de la celda y afectan los valores de voltaje máximo que es posible obtener [13].

1.2 Justificación

En este trabajo se utiliza el software unidimensional *Solar Cell Capacitance simulator* (SCAPS) para simular una celda reportada experimentalmente con estructura Au/SnSe/CdS/ITO [14], con el fin de comprender las pérdidas y buscar una ruta de optimización de las características fotovoltaicas. Hay dos razones por las cuales se justifica el llevar a cabo el modelado a través de un software en lugar de realizar experimentalmente el dispositivo. La primera de estas es que no es claro el porqué de las pérdidas de voltaje de circuito abierto y densidad de corriente de corto circuito en este tipo de celdas y, por lo tanto, no hay un criterio técnico que seguir con el fin de obtener el dispositivo en el laboratorio. Esto, resultaría en un fuerte costo económico y no hay garantía de que se obtendrá una eficiencia récord. La segunda razón es precisamente buscar los parámetros de la celda SnSe/CdS que se deben lograr en el laboratorio con el fin de acercarse a una mejor eficiencia. En resumen, este trabajo pudiera contribuir potencialmente al desarrollo de una guía que establezca los parámetros optoelectrónicos y geométricos que debe tener una celda solar eficiente y con ello definir la técnica, ruta y parámetros de síntesis más adecuada.

1.3 Hipótesis

La recombinación debida a los defectos de volumen y de intercara, así como la presencia de resistencias del dispositivo limitan la obtención de eficiencias máximas en celdas solares de SnSe/CdS obtenidas experimentalmente.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

- Optimizar la eficiencia de una celda solar de SnSe/CdS mediante una ruta que logre minimizar las pérdidas debido a los distintos mecanismos que afectan a la misma.

1.4.2 Objetivos particulares

- Recopilar los parámetros representativos de los materiales SnSe y CdS que se utilizarán en el modelado de la celda.
- Reproducir mediante el modelado las características de celdas SnSe/CdS logradas experimentalmente y publicadas para corroborar la consistencia entre las características reales y teóricas.
- Determinar espesores de las películas de SnSe y CdS que optimicen las características de la celda.
- Determinar el impacto de las resistencias en serie y en paralelo en las características de la celda.
- Determinar las características de la celda bajo el límite radiativo.
- Determinar las características de la celda considerando la recombinación debido a la densidad de defectos en el absorbedor.
- Determinar las características de la celda considerando la recombinación debido a la densidad de defectos en la intercara SnSe/CdS.
- Determinar los límites de densidad de defectos en el absorbedor y en la intercara requeridos para limitar las pérdidas por recombinación.
- Obtener las curvas de densidad de corriente contra voltaje (J-V) de la celda con resistencias ideales, y con los parámetros óptimos.
- Comparar las características de las celdas con parámetros representativos, con resistencias ideales y la celda optimizada.

1.5 Estructura de la tesis

En el capítulo 1 (presente capítulo) se da una introducción al trabajo de investigación en el cual se aborda la principal problemática por resolver acerca del uso de las celdas solares basadas en SnSe/CdS y presenta la hipótesis y objetivos de la investigación.

En el capítulo 2 se presentan el contexto histórico que ha llevado al desarrollo de las celdas solares de seleniuro de estaño (SnSe), así como el estado de arte, las bases teóricas y las propiedades de los materiales que constituyen a la celda (SnSe, CdS). Estas propiedades son principalmente las que se requieren para el desarrollo del modelo y se incluyen descripciones e ilustraciones de sus estructuras cristalinas. Se define la celda solar de película delgada y se describe la constitución y la función de cada uno de los elementos que la conforman. Además, se describen los fundamentos físicos detrás del funcionamiento de la celda solar de heterounión $p-n$ simple. Y finalmente, se presentan las figuras de mérito a través de las cuales se caracteriza el desempeño de la celda.

En el capítulo 3 se presentan las principales características del software SCAPS-1D. Entre las cuales destacan la descripción de su funcionamiento, las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo el modelado y simulación de una celda, y cómo se presentan los resultados.

En el capítulo 4 se presenta el proceso de modelado de la celda basada en SnSe/CdS que se emplea en el estudio del impacto de la variación del espesor, características óhmicas y los mecanismos de recombinación en el desempeño de la celda. Se presentan los resultados de la simulación, el análisis y la discusión de la celda solar de SnSe/CdS.

En el capítulo 5 se presentan las conclusiones obtenidas a partir de los resultados y su discusión, y se incluye una propuesta del conjunto de parámetros para la optimización de una celda solar de este tipo.

2 Teoría de Celdas Solares y Propiedades del SnSe/CdS

El desarrollo de las celdas fotovoltaicas ha sido posible gracias a las numerosas contribuciones por parte de científicos e inventores que desde la primera mitad del siglo XIX comenzaron a describir las interacciones entre la luz y la materia. Una de estas interacciones es la que se denomina el efecto fotovoltaico. El efecto fue primeramente descubierto por Becquerel en el año 1839, quien observó que cuando se disponían dos placas de platino a modo de electrodos dentro de una solución ácida e iluminaba una de ellas, se creaba una diferencia de voltaje entre estas. Becquerel lo describiría como el proceso a través del cual se obtiene un voltaje a partir de la interacción de la luz con la materia. Posterior a ello, siguió la creación de la primera celda fotovoltaica de estado sólido que fue desarrollada en 1883 por *Fritts*, un inventor estadounidense. Esta celda estaba formada por una placa de cobre recubierta por selenio y una fina capa de oro, formando lo que en un enfoque moderno constituye una unión Schottky entre el selenio semiconductor y el oro, con la placa de cobre como contacto posterior. Esta celda presentaba una eficiencia de alrededor del 2% [15]. A principios del siglo XX, más precisamente en el año 1905, Einstein publicaría formalmente los aspectos teóricos del efecto fotoeléctrico, es decir, la generación de electrones debido a la incidencia de la luz sobre un material y a través del cual se explica el efecto fotovoltaico anteriormente descrito [16]. Sin embargo, no fue sino hasta el año 1954 en los *laboratorios Bell* que *Daryl Chapin* y su equipo desarrollaron la primera celda solar como las conocemos actualmente. La celda estaba basada en silicio y presentaba ya una eficiencia ligeramente mayor al 4%. Décadas después, en 1990 *Singh et al.* reportaron la fabricación de la primera celda solar que utilizaba SnSe como material absorbedor. La celda consistía en una heterounión FTO/Se/SnSe, en donde la película de Se, se depositó para mantener la estequiometría de la película de SnSe, y ambas se depositaron mediante evaporización. Esta celda solar alcanzó una eficiencia máxima de conversión de 2.3%. [17]. En 2012, *Mathews* fabricó la primera celda solar de heterounión SnSe/CdS mediante depósito por baño químico logrando una eficiencia de 0.03% bajo una iluminación de 100 mW/cm² [18]. La baja

eficiencia de esta celda se atribuyó a la recombinación debido a los defectos en la unión p-n. Otras celdas se han fabricado con esta heterounión obteniendo mejores eficiencias. En 2014 *Barrios-Salgado et al.* lograron una celda mediante depósito por baño químico con una eficiencia del 0.1% bajo una iluminación de 850 W/m^2 [6]. Mientras que, en el mismo año, *Shinde et al.* obtuvieron por medio de electrodeposición una celda de estado sólido con una eficiencia del 0.8% y una celda con unión líquida con una eficiencia del 1.4%, esta última debido a la reducción en las pérdidas por recombinación bajo una iluminación de 100 mW/cm^2 [14].

En 2014, *Abd El Rahman et al.* obtuvieron una celda solar de heterounión p-SnSe/n-Si que presentó una eficiencia de 6.44% bajo una iluminación de 50 mW/cm^2 [10]. En la actualidad no se han reportado eficiencias mayores a la anterior para celdas solares basadas en SnSe obtenidas experimentalmente. A pesar de que actualmente no se ha logrado obtener experimentalmente eficiencias superiores al 7%, numerosos esfuerzos en el desarrollo de modelos teóricos se han llevado a cabo para diseñar una ruta que conduzca a la obtención de eficiencias cercanas al límite de Shockley-Queisser para SnSe. En 2019 *Mao et al.* llevaron a cabo el estudio de una heteroestructura GeSe/SnSe bidimensional mediante el software *Quantum Espresso*. La eficiencia de conversión teórica obtenida fue de 21.47% [19]. En 2021, *Beltrán-Bobadilla et al.* demostraron que bajo el límite radiativo (En donde las únicas transiciones permitidas son las de banda a banda) tomando parámetros como la resistividad, densidad de defectos entre otros como ideales, es posible obtener una eficiencia teórica máxima de 25.6% para una celda de heterounión basada en SnSe [13]. Distintas herramientas informáticas se han utilizado para el modelado numérico de celdas solares y la obtención teórica de sus características. *Quantum Espresso*, *COMSOL Multiphysics*, *TCAD Silvaco-Atlas simulator*, *AMPS-1D* son algunos ejemplos de estas [19]–[22]. Entre estas herramientas se encuentra *Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS-1D)*. Desarrollado en el Departamento de Electrónica y Sistemas (por sus siglas en inglés *ELIS*) de la *Universidad de Gent* en Bélgica a finales de los años 90, *SCAPS* es un simulador de celdas solares unidimensionales que se basa en la solución de un sistema de cinco ecuaciones diferenciales parciales no homogéneas en el potencial electrostático y la concentración de electrones y huecos, las cuales constituyen a las ecuaciones del semiconductor, más específicamente, las ecuaciones son la ecuación de Poisson, y las ecuaciones de transporte de electrones y huecos

junto con sus condiciones de frontera [23]. En el año 2000, *Burgelman et al.* demostraron que es posible determinar mediante el uso de *SCAPS* las características de dos celdas solares de película delgada policristalinas basadas en los absorbedores CdTe y CIGS [24]. Recientemente en el año, 2018, *Minbashi et al.* diseñaron una celda solar basada en SnS cuyas películas fueron depositadas mediante *PVD* con distintos ángulos de inclinación y de donde obtuvieron propiedades optoelectrónicas que les permitieron simular y analizar mediante *SCAPS* las características de la celda [25]. Más recientemente en el año 2019, se simuló nuevamente una celda solar basada en perovskita en un arreglo tipo emparedado con estructura *FTO/ZnO/CZTS/PSCS/CZTS/HTM* cuyas características resultaron ser consistentes con los valores reportados experimentalmente para este tipo de celdas [26]. El uso de *SCAPS* en distintos arreglos de celda y utilizando distintos materiales ha mostrado ser consistente cuando la precisión de los parámetros utilizados en la simulación de las celdas es la adecuada. Por tanto, a pesar de sus limitaciones a celdas unidimensionales, *SCAPS* sigue siendo una herramienta relevante para el diseño y modelado de celdas solares de película delgada.

2.1 Materiales de la celda SnSe/CdS.

Para comprender como está constituida la celda es necesario introducir algunos aspectos teóricos sobre su funcionamiento y las propiedades de los materiales que la conforman. Primeramente, se describen los semiconductores cristalinos y cómo mediante el análisis de su estructura es posible conocer los niveles de energía en los cuales se encuentran los electrones en el material y que resulta fundamental para explicar el funcionamiento de la celda.

2.1.1 Semiconductores Cristalinos.

Un semiconductor se puede describir como un material que exhibe propiedades eléctricas intermedias entre las de un metal y un material aislante. Sin embargo, para describir en mayor

detalle el origen de las propiedades de un semiconductor es necesario introducir el concepto de los sólidos cristalinos. Esta clase de sólido se caracteriza por presentar idealmente una estructura atómica ordenada y periódica en todo su volumen. Este arreglo periódico se conoce como red cristalina. Así el cristal está formado por unidades constitutivas idénticas con un volumen definido y mediante las cuales es posible reproducir el cristal en su totalidad. Estas unidades se denominan celdas unitarias. En la estructura del cristal existen más de un tipo de celda, pero aquella celda que presenta el mínimo volumen se denominan celda primitiva. Dado que el interés es conocer el transporte de carga en el cristal, el arreglo de los átomos que los constituyen se puede modelar de manera ideal como un potencial electrostático periódico.

Al estudiar el comportamiento de los electrones bajo la acción de un potencial periódico, como el del cristal, la solución de la ecuación de Schrödinger da lugar a las llamadas funciones de Bloch. Este resultado constituye lo que se conoce como el teorema de Bloch y establece que las soluciones de la ecuación de onda para un potencial periódico son el producto de una onda plana de la forma e^{ikx} y una función $u_k(\mathbf{x})$ periódica con la periodicidad del cristal. Este resultado se puede representar como la siguiente ecuación:

$$\psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx} \quad (1)$$

La onda de Bloch es esencial para entender el comportamiento de un electrón dentro de un cristal. Con el fin de explorar las implicaciones de describir el electrón mediante la función de Bloch, Considérese uno de los modelos más simples que se pueden emplear el cual consiste en un modelo unidimensional de un potencial periódico de pozos de energía finita

(Figura 2-1. Representación unidimensional del sólido cristalino como un potencial periódico de pozos de energía finitos.).

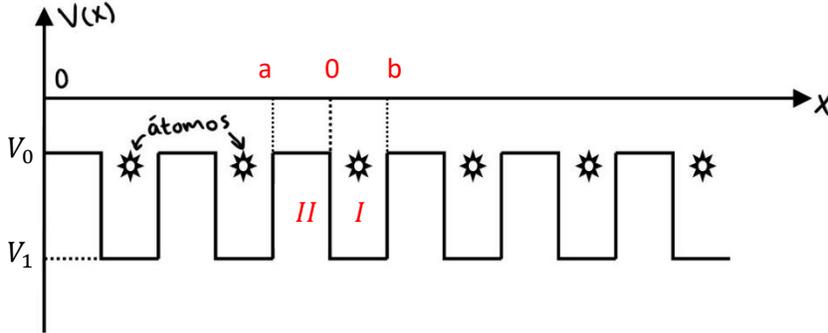


Figura 2-1. Representación unidimensional del sólido cristalino como un potencial periódico de pozos de energía finitos.

Esta aproximación es el conocido modelo de Krönig – Penney. A partir de este modelo es posible determinar los niveles de energía de un electrón en el cristal mediante la resolución de las ecuaciones de Schrödinger en las distintas regiones del potencial (regiones II y I) con las condiciones de frontera periódicas o de Born-von Karman, es decir:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_I(x)}{dx^2} + [E - V_1] \psi_I(x) = 0; \quad 0 < x < a \\ \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{II}(x)}{dx^2} + [E - V_0] \psi_{II}(x) = 0; \quad -b < x < 0 \\ V(x + a + b) = V(x); \text{ Condición de Born-von Karman} \end{array} \right. \quad (2)$$

En donde $V(x)$ es el potencial asociado al cristal con una periodicidad $T = a + b$, es decir, se tiene que para cualquier posición x en el cristal se cumple que $V(x + nT) = V(x)$, en donde n es un número entero. Las soluciones a la ecuación de Schrödinger en cada región están dadas por ondas planas que se pueden escribir como:

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_I(x) = A \cdot \exp(i\beta x) + B \cdot \exp(-i\beta x); \quad \beta = \sqrt{\frac{2m(E - V_1)}{\hbar^2}} \\ \psi_{II}(x) = C \cdot \exp(i\alpha x) + D \cdot \exp(-i\alpha x); \quad \alpha = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \end{array} \right. \quad (3)$$

Las soluciones en (3) junto con la condición para el potencial permiten aplicar el teorema de Bloch que da como resultado:

$$\begin{cases} \psi_I(x + n(a + b)) = \psi_I(x) \cdot \exp(ink(a + b)) \\ \psi_{II}(x + n(a + b)) = \psi_{II}(x) \cdot \exp(ink(a + b)) \end{cases} \quad (4)$$

Para determinar la solución se requiere aplicar las condiciones de frontera para las cuales tanto $\psi(x)$ como $d\psi(x)/dx$ deben de ser continuas en $x = 0$ y $x = a$. Después de encontrar las constantes A, B, C y D , se obtiene una función Γ , de la energía E por un lado y en términos de el vector de onda k por otro:

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \frac{\alpha^2 - \beta^2}{2\alpha\beta} \sinh(\alpha a) \sin(\beta b) + \cosh(\alpha a) \cos(\beta b) \\ &= \cos(k(a + b)) \end{aligned} \quad (5)$$

De esta última relación, tomando la expresión central se obtienen valores continuos de $\Gamma(E)$ en función de la energía, mientras que en virtud del lado derecho de (5) se tiene que $|\Gamma(E)| \leq 1$, por lo que valores de energía, E para los cuales $|\Gamma(E)| > 1$ no están permitidos, por lo que existen valores k asociados a estas energías prohibidas para los cuales no se satisface la ecuación (5).

Teniendo en consideración la relación entre α y β con la energía E , a partir de (5) se obtiene una expresión para la energía en términos del vector de onda, $E(k)$, de donde es posible obtener una representación como la que se muestra en la Figura 2-2, que muestra las bandas de energía prohibidas y aquellas bandas de energía permitidas.

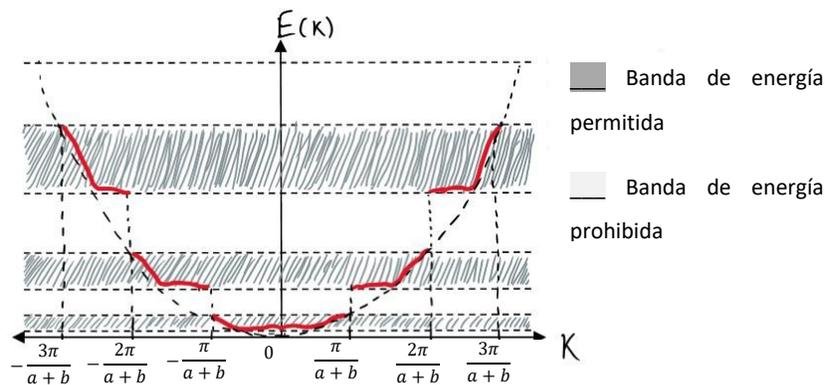


Figura 2-2. Diagrama de bandas del cristal en una dimensión. Las regiones sombreadas son bandas de energía permitidas y las regiones claras son bandas de energía prohibidas.

Debido a que la periodicidad del cristal es de $a + b$, la periodicidad de la red recíproca del cristal, en el espacio de los vectores de onda es $2\pi/a + b$. Por lo que es posible obtener el diagrama de bandas en su forma reducida dentro de la región $-\frac{\pi}{a+b} \leq k \leq +\frac{\pi}{a+b}$, sin pérdida de información alguna. Esta región se denomina primera zona de Brillouin [27].

Los electrones que están unidos más débilmente al átomo se encuentran en un nivel de energía que se denomina banda de valencia, la cual es la última banda de energía que contiene a los electrones que se encuentran unidos al átomo. De manera similar, la primera banda de energía permitida cuando el electrón se desprende del átomo se denomina banda de conducción y en esta banda los electrones tienen la energía mínima necesaria para moverse libres en el cristal.

La diferencia entre el mínimo de la banda de conducción, E_c , y el máximo de la banda de valencia, E_v , es lo que usualmente se refiere como banda de energía prohibida del cristal o *ancho de banda prohibida*, E_g . Si los portadores de carga llevan a cabo transiciones entre el mínimo de la banda de valencia y el máximo de la banda de conducción sin intercambio de momento, el cual está asociado al vector de onda k , se dice que el material presenta un ancho

de banda prohibida directo. Por otro lado, si existe un desfase en el momento entre E_c y E_v , el material presenta un ancho de banda prohibida indirecto.

El valor de E_g , determina si un material cristalino es un aislante o un semiconductor. Aunque la línea que separa a un semiconductor de un aislante varía de autor a autor, por lo general un semiconductor presenta valores de ancho de banda prohibida por debajo de 5.0 eV [28].

Hay en esencia dos tipos de semiconductores según su conductividad, el semiconductor tipo n y el semiconductor tipo p . Que un semiconductor presente conductividad tipo p o tipo n , depende de la densidad de portadores de carga mayoritarios tanto en la banda de valencia, como en la banda de conducción y el tipo de conductividad se puede inducir mediante la adición de impurezas o bien, si el material presenta defectos puntuales como vacancias, átomos sustitucionales o intersticiales. Para un semiconductor tipo n , existe una mayor densidad de electrones en la banda de conducción, mientras que para un semiconductor tipo p se tiene una mayor densidad de huecos en la banda de valencia. La posición del nivel de energía de Fermi permite determinar el tipo de semiconductor según la posición en la que este nivel de energía se encuentra dentro de la brecha de energía prohibida. Para determinar los niveles de energía de Fermi, se requiere de conocer la densidad de estados, P , para cada portador de carga en la primera zona de Brillouin la cual es posible obtener empleando la aproximación de bandas parabólicas. Para un rango de energías entre E y $E + dE$, se obtiene:

$$P(E)dE = \left[\frac{1}{2\pi^2\hbar^3} (2m^*)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \right] dE \quad (6)$$

En donde m^* es la masa efectiva del portador de carga y dependiendo en que región de la banda de energía se localice, la energía, E , se toma con respecto al mínimo de la banda de conducción, $E - E_c$, o al máximo de la banda de valencia, $E_v - E$.

Empleando la expresión (6) así como la distribución de *Fermi-Dirac* para los electrones, $f_e(E)$, e integrando la densidad de estados con su distribución de probabilidad en $E_c < E < \infty$, y para los huecos, $f_h(E) = [1 - f_e(E)]$, e integrando la densidad de estados con su distribución de probabilidad en $-\infty < E < E_v$ se obtiene la densidad de portadores de carga en términos de E_c, E_v y la energía de Fermi, E_F , la cual a temperatura ambiente, es la densidad de electrones en la banda de conducción y la densidad de huecos en la banda de

valencia . Para $\frac{\Delta E}{kT} \gg 1$, la distribución de probabilidad de *Fermi-Dirac* se puede aproximar mediante la distribución de *Maxwell-Boltzmann*, por lo que las integrales quedan como:

$$n(E_c) = \int_{E_c}^{\infty} P(E - E_c) f_e(E) dE ; \text{densidad de electrones} \quad (7)$$

$$p(E_v) = \int_{-\infty}^{E_v} P(E_v - E) [1 - f_e(E)] dE ; \text{densidad de huecos} \quad (8)$$

Cuyas soluciones dan como resultado:

$$n(E_c) = N_c \exp\left[-\frac{E_c - E_F}{\kappa T}\right] \text{ con } N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* \kappa T}{h^2}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (cm^{-3}) \quad (9)$$

$$p(E_v) = N_v \exp\left[-\frac{E_F - E_v}{\kappa T}\right] \text{ con } N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* \kappa T}{h^2}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (cm^{-3}) \quad (10)$$

Donde N_c y N_v son las densidades de estados efectivas en la banda de conducción y de valencia respectivamente, κ es la constante de Boltzmann, y m_e^* , m_h^* son las masas efectivas de electrones y huecos respectivamente.

En un semiconductor intrínseco en equilibrio térmico, el producto de la concentración de electrones y huecos tiene un valor que depende de E_g , T , y las propiedades del material.

Dicho valor está dado por la siguiente expresión:

$$np = N_c N_v \exp\left[-\frac{E_c - E_F}{\kappa T}\right] \exp\left[-\frac{E_F - E_v}{\kappa T}\right] = N_c N_v \exp\left[-\frac{E_g}{\kappa T}\right] = n_i^2 \quad (11)$$

En donde, n_i es la concentración de portadores intrínsecos en el semiconductor, para los cuales el nivel de energía de Fermi corresponde con el nivel de energía intrínseco E_i , dado por:

$$E_F = E_i = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} \kappa T \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) \quad (12)$$

El cual es muy cercano al centro de la banda de energía prohibida. En un semiconductor intrínseco, cada electrón que migra a la banda de conducción deja un hueco en la banda de valencia, por lo que se cumple:

$$p = n = n_i \quad (13)$$

Una vez se tiene un semiconductor dopado ya sea por impurezas o por la presencia de defectos puntuales, utilizando las expresiones (9) y (10), y la condición de neutralidad de carga bajo equilibrio térmico se puede determinar el nivel de energía de Fermi. Para un semiconductor tipo n se tiene que la concentración de donores es mucho mayor que la de aceptores y que la concentra de portadores intrínseca, es decir $N_D \gg N_A$ y $N_D \gg n_i$, por lo que $n(E_c) \approx N_D$. Similarmente para un semiconductor tipo p, $N_A \gg N_D$ y $N_A \gg n_i$, por lo que $p(E_v) \approx N_A$. Según la cercanía del nivel de energía de Fermi a la banda de valencia o banda de conducción por debajo o por encima respectivamente del nivel de energía de los portadores intrínsecos se define la naturaleza del semiconductor.

Empleando las condiciones dadas por la neutralidad de carga para un semiconductor tipo n y un semiconductor tipo p , y las ecuaciones (9) y (10) se obtienen las relaciones para los niveles de energía de Fermi de un semiconductor tipo n , $E_{F,n}$ y un semiconductor tipo p , $E_{F,p}$ en función de la densidad de donores y aceptores respectivamente.

$$E_{F,n} - E_i = \kappa T \ln \left(\frac{N_D}{n_i} \right), \text{ tipo } n \quad (14)$$

$$E_i - E_{F,p} = \kappa T \ln \left(\frac{N_A}{n_i} \right), \text{ tipo } p \quad (15)$$

En la Figura 2-3, se muestran los niveles de energía y la concentración de portadores de tres tipos de semiconductores. En el semiconductor I, existe una alta concentración de huecos en la banda de valencia por lo que el semiconductor es tipo p y el nivel de energía de Fermi se encuentra cercano a la banda de valencia. En el semiconductor II, existe una alta concentración de electrones en la banda de conducción y el nivel de energía de Fermi se encuentra cercano a la banda de conducción por lo que el semiconductor es tipo n . Finalmente, en el semiconductor III la concentración de electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia son muy similares y el nivel de energía de Fermi coincide con el nivel de energía intrínseco en el semiconductor, este es un semiconductor intrínseco.

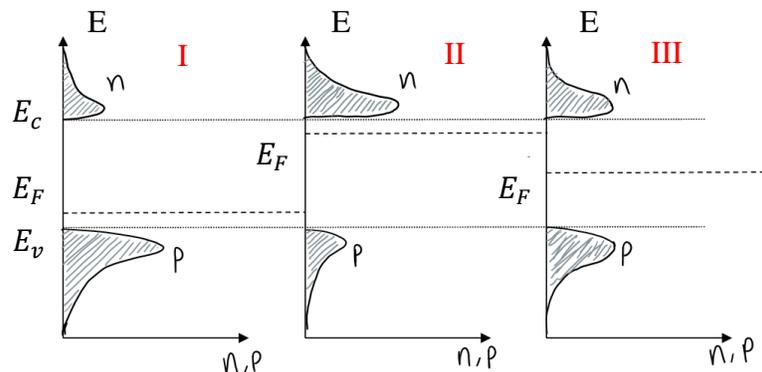


Figura 2-3. Concentración de portadores de carga en distintos tipos de semiconductor, tipo p (I), tipo n (II), e intrínseco (III). E_F es el nivel de energía de Fermi.

2.1.2 Semiconductores según su composición.

En la sección anterior se describió al semiconductor y los tipos de semiconductores según su conductividad, es decir tipo p , tipo n , o intrínseco. Por otro lado, los semiconductores cristalinos se pueden clasificar de acuerdo con el número de especies atómicas que los constituyen. Así en el caso que el semiconductor está constituido por un único tipo de átomo es un semiconductor elemental. Por otro lado, si el semiconductor está constituido por dos o más especies diferentes es un semiconductor compuesto. Algunos ejemplos de semiconductores elementales a temperatura ambiente son el silicio (Si) y el germanio (Ge), que en conjunto con distintos perfiles de dopaje, se emplean en aplicaciones diversas entre

las cuales se encuentran los fotovoltaicos [29]. A temperaturas elevadas el diamante, una forma alotrópica del carbono (C), ha mostrado propiedades semiconductoras y el estaño (Sn), a temperaturas por debajo de los 17 °C en condiciones estándares de presión adopta la estructura cristalina del diamante y se comporta como un semiconductor, esta forma es conocida también como estaño gris [28]. Mientras que el grupo de los semiconductores cristalinos constituidos por un único elemento es reducido, el grupo de los semiconductores compuestos es muy numeroso. Existe una clasificación de acuerdo con el número de especies atómicas o iones que los constituyen. De este modo, existen los semiconductores binarios, ternarios, cuaternarios, e incluso quinarios constituidos por dos, tres, cuatro y cinco especies distintas, respectivamente. Los semiconductores binarios pueden clasificarse a su vez de acuerdo con el grupo en la tabla periódica al que pertenecen los elementos que los conforman. Por ejemplo, semiconductores como el carburo de silicio (SiC) y la aleación Silicio-Germanio (Si_xGe_{1-x}) son semiconductores $IV-IV$ pues C, Si y Ge, pertenecen al grupo IV de la tabla periódica. Similarmente, semiconductores como ZnO , $CdTe$, CdS , y $CdSe$ son semiconductores $II-VI$, y SnS , $PbTe$, $PbSe$ y $SnSe$ son semiconductores VI_x-VI_y .

2.1.2.1 Seleniuro de estaño ($SnSe$).

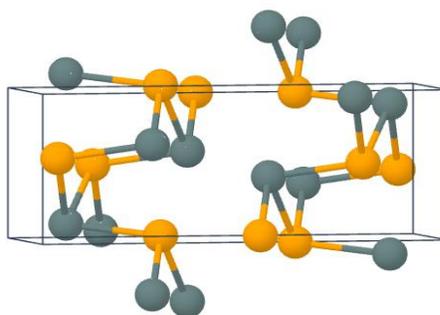


Figura 2-4. Estructura cristalina de seleniuro de estaño ($SnSe$). Selenio en naranja y estaño en gris. Además, se muestra la celda unitaria.

Entre los semiconductores binarios descritos anteriormente se encuentra el seleniuro de estaño ($SnSe$), el cual es un semiconductor $IV-VI$ con estructura cristalina típicamente ortorrómbica con constantes de red $a = 4.19 \text{ \AA}$, $b = 4.46 \text{ \AA}$, y $c = 11.57 \text{ \AA}$, presentando muy poca variación entre distintos valores reportados en la literatura [28], [30]. La estructura cristalina se ilustra en la Figura 2-4 [31]. La conductividad que presenta es comúnmente tipo p y tiene una concentración de huecos que va desde 10^{15} cm^{-3} hasta 10^{18} cm^{-3} [32],[28],

[33]. Además, tiene un ancho de banda prohibida directo, E_g , de $1.0\text{ eV} - 1.2\text{ eV}$, y un coeficiente de absorción óptica, α , del orden de $1 \times 10^5\text{ cm}^{-1}$, lo cual lo vuelve un potencial candidato en aplicaciones de absorbedor en celdas solares [34], [35].

2.1.2.2 Sulfuro de cadmio (CdS).

Otro de los semiconductores empleados en el modelado de la celda solar es el sulfuro de cadmio (CdS). El CdS posee un ancho de banda prohibida directo que va de 2.34 eV a 2.5 eV y un coeficiente de absorción en torno a 10^4cm^{-1} para energías por encima de 2.5 eV [36]. Por lo cual, se emplea como buffer (emisor), debido a que es transparente para longitudes de onda largas y presenta una buena fotoconductividad, lo que favorece el paso de luz a la región del absorbedor. El Sulfuro de cadmio es un semiconductor *II-VI* con una estructura cristalina tipo wurtzita (hexagonal) con constantes de red $a = 4.1348 \text{ \AA}$, y $c = 6.7490 \text{ \AA}$ y la cual se muestra en la Figura 2-5 [28], [37]. Además, presenta conductividad tipo *n*, y tiene una concentración de portadores mayoritarios entre $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ y $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [38].

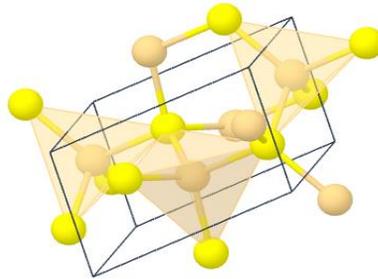


Figura 2-5. Estructura cristalina del sulfuro de cadmio (CdS). En amarillo azufre (S) y en beige, cadmio (Cd). Además, se muestra la celda unitaria.

2.1.3 Parámetros que se emplean en el modelo.

Además de contar con las propiedades anteriores, para definir en su totalidad a los materiales en el modelo se requiere una serie de parámetros adicionales. Estos parámetros son la permitividad eléctrica del semiconductor, ϵ , la afinidad electrónica, χ , la velocidad térmica de electrones, $v_{th,n}$ y huecos, $v_{th,h}$, la densidad de estados efectiva (DEE) en la banda de valencia, N_v , y en la banda de conducción, N_c , la movilidad de electrones, μ_n , y huecos, μ_h , y finalmente, la densidad de donores y aceptores, N_D y N_A , respectivamente. Los parámetros mencionados se muestran en la tabla 1. La densidad de estados efectiva en la banda de conducción y en la banda de valencia para SnSe, la movilidad de electrones, y velocidad térmica de electrones y huecos, se calcularon utilizando valores de masas efectivas obtenidos mediante estudios de primeros principios [39]. Los parámetros de CdS y ITO, excepto espesor, están predeterminados en SCAPS.

Parámetros	Materiales		
	SnSe	CdS	ITO
Espesor, t (nm)	800	100	400
Ancho de banda prohibida, E_g (eV)	~1.2	2.45	3.65
Afinidad electrónica, χ (eV)	~4.1[40]	4.4	4.8
Permitividad dieléctrica, ϵ (relativa)	9.94[41]	9.4	8.9
Densidad de estados efectiva en la banda de conducción (CB), N_c (1/cm ³)	~1.967x10 ¹⁹	2.2x10 ¹⁸	5.2x10 ¹⁸
Densidad de estados efectiva en la banda de valencia (VB), N_v (1/cm ³)	~3.852x10 ¹⁸	1.8x10 ¹⁹	1.0x10 ¹⁸
Velocidad térmica de electrones (cm/s)	7.3139x10 ⁶	1x10 ⁷	1x10 ⁷
Velocidad térmica de huecos (cm/s)	1.2594x10 ⁷	1x10 ⁷	1x10 ⁷
Movilidad del electrón, μ_n (cm ² /Vs)	125	100	10
Movilidad del hueco, μ_p (cm ² /Vs)	371[42]	50	10
Densidad de donores, N_D (1/cm ³)	0	1x10 ¹⁷	1x10 ¹⁷
Densidad de aceptores, N_A (1/cm ³)	1x10 ¹⁷	0	0

Tabla 2-1. Propiedades optoelectrónicas y geométricas de los materiales que constituyen a la celda solar.

2.2 Estructura de la celda solar.

La celda solar que se modela es una celda solar de película delgada de unión $p-n$ simple que tiene como estructura CM/p-semiconductor/n-semiconductor/TCO, en donde CM se refiere al contacto metálico y TCO al óxido conductor transparente (por sus siglas en inglés Transparent conductive oxide). Estos tipos de celdas están conformados por tres películas semiconductoras y un contacto metálico (Figura 2-6).

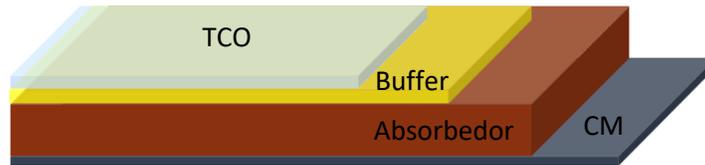


Figura 2-6. Estructura de una celda solar de película delgada de unión $p-n$ simple.

La unión $p-n$ está conformada por dos semiconductores con conductividad opuesta, es decir, un semiconductor tipo p en contacto con un semiconductor tipo n . El semiconductor tipo p es lo que se denomina absorbedor pues presenta un ancho de banda prohibida pequeño y un coeficiente de absorción óptica alto ($\approx 1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) en la región del visible, mientras que el semiconductor tipo n , presenta un ancho de banda prohibida mayor que el del absorbedor y un coeficiente de absorción menor ($\approx 1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) en la misma región. Al igual que las celdas solares de silicio, las celdas solares de película delgada requieren dos contactos para conducir a los portadores de carga hacia el elemento de carga externo. En las celdas tradicionales, tanto el contacto posterior como el contacto frontal son metálicos y en el caso del contacto posterior se suelen emplear metales con una función de trabajo alta ($\approx 5 \text{ eV}$) con el fin de favorecer la creación de un contacto óhmico efectivo que permita disminuir las pérdidas por resistencia impidiendo el transporte de huecos y por tanto afectando al voltaje de circuito abierto [43], [44].

En las celdas solares de película delgada se emplea un contacto metálico y un contacto de algún óxido conductor transparente. Los óxidos conductores transparentes son semiconductores típicamente tipo n , que sirven para el transporte de carga al igual que los contactos metálicos. Estos materiales, tienen una alta concentración de portadores de carga ($\approx 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), un ancho de banda prohibida muy amplio ($\approx 3 \text{ eV}$), y transmitancia en

torno al 80%, esto permite que sean transparentes en gran parte del espectro visible por lo cual se emplean como contactos frontales ya que permiten el paso de la luz incidente hacia las otras regiones de la celda [45]. En particular, la celda que se simula tiene como contacto metálico posterior una configuración que se denomina de banda plana, la cual es una idealización del contacto, aunque es muy similar en comportamiento a tener un contacto de oro (Au), cuya función de trabajo varía en torno a 5.3 eV . La capa del absorbedor está conformada por SnSe y la capa buffer, por CdS y finalmente, el contacto posterior, el cual es un TCO, conformado por óxido de estaño dopado con indio (por sus siglas en Inglés ITO).

2.3 Ecuaciones del semiconductor y generación/recombinación de portadores de carga.

2.3.1 Ecuación de Poisson, ecuaciones de continuidad, y constitutivas.

Mediante las ecuaciones del semiconductor es posible determinar algunas propiedades importantes que rigen el comportamiento de los semiconductores en un dispositivo. En la celda solar de unión $p-n$, se puede determinar por ejemplo el potencial de la unión, la magnitud del campo eléctrico a lo ancho de la unión, el ancho de la región de empobrecimiento, y la curvatura de las bandas de energía. Las ecuaciones del semiconductor son la ecuación de Poisson, las ecuaciones de continuidad, y las ecuaciones constitutivas derivadas del análisis de los fenómenos de transporte de carga.

La ecuación de Poisson describe la relación que existe entre el potencial electrostático en la unión y la densidad de carga debido a la concentración de electrones y huecos, a las impurezas ionizadas o defectos en el material.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\epsilon \epsilon_0 \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) = -q \left(p - n + N_D - N_A + \frac{\rho_{def}}{q} \right) \quad (16)$$

En esta ecuación, Ψ es el potencial electrostático, ϵ es la permitividad relativa del semiconductor, q es la carga del electrón, y ρ_{def} es la densidad de carga asociada a los defectos. A partir de esta ecuación con las condiciones de frontera adecuadas es posible obtener la magnitud del campo eléctrico a lo ancho de la región de empobrecimiento.

En las ecuaciones de continuidad garantizan que no haya pérdidas o generación espontánea de portadores de carga a lo ancho del semiconductor. En la derivación de las ecuaciones se tienen en cuenta el flujo de portadores de carga que entran en una determinada región del semiconductor y el que sale, además, los procesos de generación y recombinación que ocurren en esta región. En el caso estacionario, se tiene que la tasa de entrada y salida de portadores de carga a esta región es igual a la tasa de generación y recombinación, por lo que las ecuaciones de continuidad quedan descritas de la siguiente forma:

$$-\frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} + G - U_p = \frac{\partial p}{\partial t} \quad (17)$$

$$\frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + G - U_p = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (18)$$

En donde G es la tasa de generación de portadores de carga, U_p y U_n son la tasa neta de recombinación de electrones y huecos respectivamente, en donde se consideran los distintos mecanismos de recombinación presentes en la celda. En condiciones estacionarias, las cuales se emplean en la simulación, $\partial p/\partial t = 0$, y $\partial n/\partial t = 0$.

Finalmente, hay dos ecuaciones constitutivas de las cuales se obtiene la densidad de corriente de electrones y huecos a partir de los cuasi niveles de energía de Fermi y se derivan de considerar los fenómenos de transporte de carga por difusión en las regiones cuasi neutrales, y por arrastre en la región de empobrecimiento. La densidad corriente de difusión, $J_{difusión}$, para electrones y huecos en las regiones cuasi neutrales en el semiconductor está dada por las siguientes expresiones para el caso unidimensional:

$$J_{p,difusión} = -qD_p \frac{dp}{dx} \quad (19)$$

$$J_{n,difusión} = qD_n \frac{dn}{dx} \quad (20)$$

En donde D_n y D_p son coeficientes de difusión de electrones y huecos, respectivamente, e indican la facilidad con la cual los portadores de carga se pueden desplazar y difundir en el semiconductor, mientras que dn/dx y dp/dx son los gradientes de concentración de electrones y huecos.

A diferencia de las regiones cuasi neutrales del semiconductor en donde la magnitud del campo eléctrico nula en términos prácticos, en la presencia de un campo eléctrico en el semiconductor, el transporte de los portadores de carga no ocurre por difusión simple, sino

que es propiciado por el campo eléctrico dando lugar al transporte por arrastre. La densidad de corriente por arrastre para electrones y huecos está dada por las siguientes relaciones:

$$J_{p,arraastre} = q\mu_p p \mathcal{E} \quad (21)$$

$$J_{n,arraastre} = q\mu_n n \mathcal{E} \quad (22)$$

En donde, μ_n y μ_p , son las movilidades de electrones y huecos respectivamente, y \mathcal{E} es la magnitud del campo eléctrico presente en el semiconductor. La movilidad es un parámetro relacionado con la capacidad que el portador de carga tiene para desplazarse en el material bajo el efecto de un campo eléctrico y por tanto depende de la densidad de defectos e impurezas en el material y de la temperatura.

La dependencia de la movilidad con la temperatura y la densidad de defectos obedece las siguientes relaciones:

$$\mu_T = C_L T^{-\frac{3}{2}}; \quad \mu_N = C_I \frac{T^{\frac{3}{2}}}{N} \quad (23)$$

En donde, T es la temperatura en K, y N es la densidad de defectos total, C_L y C_I son parámetros relacionados a la dispersión debido a la red cristalina y a los defectos respectivamente. La movilidad total está dada por:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_T} + \frac{1}{\mu_N} \quad (24)$$

Por tanto, el factor que limita la movilidad en todo caso depende del valor mínimo de movilidad según su dependencia. En el modelo, la movilidad permanece constante en tanto no se varíen los parámetros de los cuales depende. En caso de que se varíe alguno de dichos parámetros, se emplean dependencias como las descritas en las expresiones (23).

La densidad de corriente total en la estructura del semiconductor en la cual hay regiones neutrales y otras bajo el efecto de un campo eléctrico, es la suma de las dos contribuciones, es decir:

$$J_p = J_{p,difusión} + J_{p,arrastre} = q\mu_p p \mathcal{E} - qD_p \frac{dp}{dx} \quad (25)$$

$$J_n = J_{n,difusión} + J_{n,arrastre} = q\mu_n n \mathcal{E} + qD_n \frac{dn}{dx} \quad (26)$$

En equilibrio térmico el nivel de energía de Fermi en cada semiconductor es único para ambos tipos de portadores de carga. Sin embargo, fuera del equilibrio térmico, como cuando una celda solar se encuentra en operación, los niveles de energía de Fermi se separan para cada tipo de portador de carga debido al exceso de portadores de carga generados por la incidencia de la luz. Producto de esta separación aparecen los denominados cuasi niveles de energía de Fermi para electrones y para huecos. La concentración de portadores de carga entonces queda definida en términos de nuevos niveles de energía denominados cuasi niveles de Fermi, como:

$$n = N_c \exp\left[\frac{E_{Fn} - E_c}{\kappa T}\right] \exp\left[\frac{q\Psi}{\kappa T}\right] \quad (27)$$

$$p = N_v \exp\left[\frac{E_v - E_{Fp}}{\kappa T}\right] \exp\left[-\frac{q\Psi}{\kappa T}\right] \quad (28)$$

En donde Ψ es el potencial electrostático interno en el semiconductor. Si se toman las ecuaciones (22) y (23), y se sustituyen en las ecuaciones (20) y (21), utilizando las relaciones de Einstein para el coeficiente de difusión y la movilidad de los portadores de carga, se obtienen las densidades de corriente de electrones y huecos en la celda bajo iluminación:

$$J_p = p\mu_p \frac{dE_{Fp}}{dx} \quad (29)$$

$$J_n = n\mu_n \frac{dE_{Fn}}{dx} \quad (30)$$

Como se puede apreciar, la densidad de corriente no depende del potencial interno Ψ sino de la variación de los cuasi niveles de energía de Fermi a lo ancho del semiconductor.

Las ecuaciones principales descritas en esta sección forman un sistema de ecuaciones diferenciales parciales acopladas el cual constituye la base del modelado de celdas solares. Este sistema se puede resolver de manera numérica y con ello describir las características fotovoltaicas de la celda solar.

2.3.2 Generación y recombinación de portadores de carga.

En las ecuaciones (17) y (18) de la sección anterior se mencionan la tasa de generación y recombinación como parte imprescindible para determinar la densidad de corriente en cada región de la celda solar. La tasa de generación depende del coeficiente de absorción óptica del semiconductor, $\alpha(\lambda, x)$, y el flujo de fotones incidentes en cada punto en el semiconductor, $N_{photon}(\lambda, x)$. En el modelado de la celda se emplean modelos de absorción óptica mismos que se describen en la siguiente sección. Para cada longitud de onda de la luz incidente, λ , y posición dentro del semiconductor, x , se tiene que la tasa de generación está dada como:

$$G(\lambda, x) = \alpha(\lambda, x) * N_{fotón}(\lambda, x); \quad (31)$$

con

$$N_{fotón}(\lambda, x) = N_0(\lambda) T_{front}(\lambda) \exp(-\alpha x) \frac{1 + R_{post}(\lambda) \exp(-2(d-x)\alpha)}{1 - R_{post}(\lambda) R_{int} \exp(-2d\alpha)} \quad (32)$$

En donde, N_0 es el flujo de fotones incidente sobre la superficie más externa de la celda solar, T_{front} el coeficiente de transmisión del contacto más externo, R_{post} es el coeficiente de reflexión del contacto posterior, R_{int} , es un coeficiente que considera y agrupa las posibles reflexiones internas, y d es el espesor de la película individual para la cual se esté determinando el flujo de fotones [46].

La expresión (31) es una forma sencilla de expresar la generación, sin embargo, dado que nos interesa la densidad de corriente fotogenerada para todas longitudes de onda del espectro incidente y acumulada a lo ancho del semiconductor, la generación de portadores de carga se debe obtener como

$$G = \int_0^d \int_{\lambda_{Min}}^{\lambda_{Max}} G(\lambda, x) d\lambda dx; \quad (33)$$

En donde d es el espesor de la película individual sobre la cual se está obteniendo la generación, λ_{Min} es la longitud de onda mínima en el espectro incidente, mientras que, λ_{Max} , es la longitud de onda máxima. El rango de longitudes de onda es continuo, sin embargo, en el modelo se considera discreto, por lo que las integrales se pueden reemplazar por sumas.

A partir de la tasa de generación se obtiene la densidad de corriente total fotogenerada y la cual se puede describir como la densidad de corriente ideal:

$$J_{ideal} = qG; \quad (34)$$

En un semiconductor, el mecanismo inverso al mecanismo de generación de portadores de carga se denomina recombinación y según su naturaleza se clasifica como mecanismo de recombinación radiativo o no radiativo. El mecanismo de recombinación radiativo ocurre típicamente cuando un electrón en la banda de conducción se relaja hacia la banda de valencia liberando un fotón en el proceso. Este mecanismo puede ocurrir en estados discretos por encima o por debajo de la banda de conducción y de valencia, sin embargo, en el modelado de la celda se consideran únicamente las transiciones de banda de conducción a banda de valencia. La tasa de recombinación debido a este mecanismo es:

$$U = B_{rad}(np - n_i^2) \quad (35)$$

En donde B es el coeficiente de recombinación radiativa, el cual no depende de la densidad de portadores de carga, n , y es una propiedad del material. El coeficiente de recombinación radiativa está dado por la siguiente expresión [47]:

$$B_{rad} = \frac{1}{n_i^2} \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_0^\infty n_s^2 \alpha(E) e^{-E/\kappa T} E^2 dE \quad (36)$$

En esta expresión h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz en el vacío, n_s es el índice de refracción en el semiconductor, y $\alpha(E)$ es el coeficiente de absorción óptica. El coeficiente de recombinación radiativa depende en gran medida del coeficiente de absorción, por lo que, en semiconductores con ancho de banda prohibida directo, en los cuales el coeficiente de absorción es mayor, este mecanismo tiene mayor relevancia. La dependencia

con el término exponencial indica que los eventos de recombinación que ocurren de banda a un estado discreto debido a la presencia de una impureza pueden dominar sobre los que ocurren de banda a banda.

Por otro lado, el mecanismo de recombinación no radiativo, el cual es el que ocurre típicamente debido a las transiciones de banda a impureza o defecto en el volumen del semiconductor recibe el nombre de recombinación de Shockley-Read-Hall (SRH). Los defectos presentes en un semiconductor crean niveles intermedios dentro de la banda prohibida de energía con energía E_t . En la Figura 2-7, se muestran los dos posibles resultados del proceso de recombinación SRH, si la energía de este defecto es muy cercana al centro del ancho de la banda prohibida, el estado se denomina centro de recombinación y es capaz de capturar un electrón y un hueco de forma tal que se recombinan generando un fonón que se absorbe en la red cristalina (Figura 2-7c)). Por otro lado, si la energía del defecto está más cercana a la banda de conducción o de valencia, estos niveles se denominan trampas y se caracterizan por la captura y liberación del portador de carga y la energía se transfiere a la red cristalina del semiconductor en forma de calor mediante fonones (Figura 2-7a)) y Figura 2-7b)).

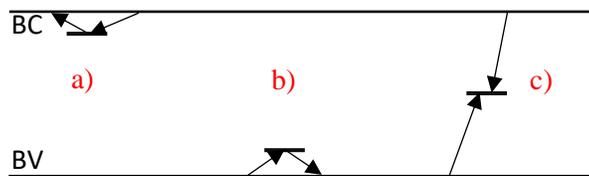


Figura 2-7. Transiciones en el mecanismo de recombinación Shockley-Read-Hall. a) captura y emisión de un electrón, b) captura y emisión de un hueco, c) recombinación de par electrón-hueco.

Para determinar la tasa de recombinación SRH, se debe tener en consideración la captura y liberación de electrones y huecos, además de la condición de que la tasa neta de captura de electrones es igual a la tasa neta de captura de huecos. La tasa de captura (37) y liberación (38) de electrones debido a la presencia de defectos está dada por:

$$U_{nc} = B_n n N_t (1 - f_t) = \frac{n(1 - f_t)}{\tau_{n0}} \quad (37)$$

$$G_{nc} = B_n n_t N_t f_t \quad (38)$$

En donde B_n , es el producto de la velocidad térmica promedio de los electrones, $v_{th,n}$ en el semiconductor y la sección eficaz de captura, σ_n . N_t es la densidad de defectos en el volumen del semiconductor, y f_t es la probabilidad de que la trampa esté ocupada. De la misma ecuación (37), se define τ_{n0} como el tiempo de vida media del electrón, el cual es el tiempo que transcurre antes de que un electrón generado sea capturado por un defecto. Finalmente, n_t corresponde a la densidad de electrones con energía E_t con respecto a la banda de conducción, dado por:

$$n_t = N_c \exp\left[\frac{E_t - E_c}{\kappa T}\right] \quad (39)$$

Similarmente, para los huecos las tasas de captura (40) y liberación (41), están dadas por las siguientes relaciones:

$$U_{pc} = B_p p_t N_t f_t = \frac{p f_t}{\tau_{p0}} \quad (40)$$

$$G_{pc} = B_p p_t N_t (1 - f_t) \quad (41)$$

En donde B_p , τ_{p0} , y p_t son cantidades análogas, pero para huecos. En condiciones estacionarias, la tasa neta de captura de electrones debe ser igual a la tasa neta de captura de huecos, por lo que se tiene:

$$U_{nc} - G_{nc} = U_{pc} - G_{pc} \quad (42)$$

Es posible obtener f_t de las anteriores ecuaciones, la cual si se sustituye en el lado izquierdo o derecho de la expresión (42) se obtiene la tasa de recombinación Shockley-Read-Hall para una densidad de defectos de un único nivel de energía:

$$U_{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_{n0}(p + p_t) + \tau_{p0}(n + n_t)} \quad (43)$$

Esta expresión se puede simplificar para el caso de un semiconductor tipo n o tipo p . Si el semiconductor es tipo n , y se tiene que $\tau_{p0}N_D \gg \tau_{n0}p_t$ y $N_D \gg n_t$, entonces:

$$U_{SRH} \approx \frac{p - p_0}{\tau_{p0}} \quad (44)$$

Y si el semiconductor es tipo p y se tiene que $\tau_{n0}N_A \gg \tau_{p0}n_t$ y $N_A \gg p_t$, entonces:

$$U_{SRH} \approx \frac{n - n_0}{\tau_{n0}} \quad (45)$$

Lo cual nos dice que, en el semiconductor, el proceso de recombinación no radiativo es conducido por la densidad de portadores minoritarios excedentes, es decir, $\delta n = n - n_0$ y $\delta p = p - p_0$, para el semiconductor tipo p y tipo n , respectivamente [47].

Lo común en un semiconductor es encontrar una distribución de defectos con distintos niveles de energía, en su conjunto esto daría lugar a una expresión más completa de la recombinación SRH. Sin embargo, para los fines de este trabajo en el cual se busca determinar el orden de importancia de los mecanismos de recombinación, se tiene en consideración un único defecto localizado en un nivel energético justo en el centro de la banda prohibida del absorbedor debido a que de este se obtiene la mayor contribución a las pérdidas por recombinación ya que es un proceso dominante. Para este defecto se satisface que $n_t \approx p_t$, que es la condición que maximiza a la ecuación (43).

La recombinación en la intercara se debe a defectos superficiales en la unión metalúrgica. La presencia de superficies libres a otro medio como la atmósfera o intercara entre la unión de un semiconductor con otro semiconductor, un metal, o un aislante, suponen la discontinuidad en la estructura cristalina del semiconductor. En la unión de dos semiconductores, dicha discontinuidad propicia la aparición de defectos en la intercara, los cuales inducen la aparición de numerosos niveles discretos en la brecha de energía prohibida y los cuales pueden ser ocupados por los portadores de carga. Físicamente estos defectos se ubican en la intercara o superficies de los semiconductores. Ejemplos del origen de estos defectos son el desacople reticular entre las diferentes estructuras cristalina en heterouniones, la difusión de elementos de los semiconductores hacia la superficie [48], la intrusión de elementos presentes

en la atmosfera durante la síntesis, o defectos puntuales como vacancias, átomos intersticiales, u ocupacionales. En este caso particular, el seleniuro de estaño presenta una estructura ortorrómbica con constantes de red $a = 11.57 \text{ \AA}$, $b = 4.19 \text{ \AA}$, y $c = 4.46 \text{ \AA}$, mientras que el sulfuro de cadmio presenta típicamente una estructura hexagonal con constantes de red $a = 4.13 \text{ \AA}$ y $c = 6.74 \text{ \AA}$ [28], lo que puede dar lugar, como se mencionó anteriormente, a la aparición de defectos. Los defectos en la intercara se ilustran en la Figura 2-8.

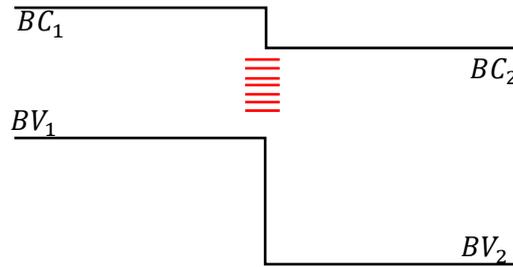


Figura 2-8. Diagrama de bandas de la unión de dos semiconductores (1 y 2) con distinto ancho de banda prohibida, aparecen estados permitidos en la unión de las dos bandas de energía.

A partir de la teoría de recombinación de Shockley-Read-Hall, Pauwels y Vanhoutte describieron la tasa de recombinación debido a la presencia de estados discretos creados en la unión metalúrgica de una heteroestructura, es decir, en la unión de dos semiconductores distintos [49]. La tasa de recombinación en la intercara puede ser expresada como

$$U_{IR} = \frac{S_{p0}S_{n0}n_{cds,s}p_{snse,s}}{S_{p0}n_{cds,s} + S_{n0}p_{snse,s}} \quad (46)$$

En donde S_{n0}, S_{p0} son la velocidad de recombinación superficial de electrones y huecos respectivamente, la cual se define en términos de la velocidad térmica de los portadores de carga, v_{th} , la densidad de defectos superficiales, N_{ts} , así como la sección eficaz de captura de los portadores de carga de la siguiente manera [50]:

$$S_{n0} = N_{ts}\sigma_n v_{th,n}; \quad S_{p0} = N_{ts}\sigma_p v_{th,p} \quad (47)$$

Además, $n_{CdS,s}$ y $p_{SnSe,s}$ son las concentraciones de electrones y huecos respectivamente en el buffer y el absorbedor, que en este caso aparecen como CdS y SnSe, respectivamente, pero se satisface con cualquier buffer y absorbedor.

En cuanto a la consideración de un solo estado discreto localizado en el centro de la banda prohibida de la intercara entre el absorbedor y el buffer, se considera un razonamiento similar para el caso de los defectos en el volumen del absorbedor.

2.3.3 Absorción óptica en semiconductores de ancho de banda prohibida directo.

Los modelos utilizados en el software para describir el perfil de absorción óptica de cada uno de los semiconductores empleados obedecen a las siguientes funciones:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_{bg} \quad (48)$$

$$\alpha(h\nu) = \left(\alpha_0 + \beta_0 \frac{E_g}{h\nu} \right) \sqrt{\frac{h\nu}{E_g} - 1} \quad (49)$$

$$\alpha(h\nu) \approx \exp \left[-\frac{E_g - h\nu}{E_0} \right] \quad (50)$$

En donde α_{bg} es un valor constante del coeficiente de absorción que siempre está presente. α_0 y β_0 son parámetros que tienen unidades de absorción, mientras que E_g es el valor del ancho de banda prohibida y finalmente, E_0 es un factor que suaviza la absorción en el rango de longitudes de onda largas con energías por debajo del ancho de banda prohibida, $h\nu < E_g$. El valor β_0 usualmente tiene valores tan pequeños que se puede omitir por lo que el valor que mayor relevancia tiene en la expresión (49) es el coeficiente α_0 . Dado que el semiconductor al que se aplican los modelos de absorción mencionados anteriormente presenta ancho de banda prohibida directo, las transiciones energéticas de los portadores de carga conservan el momento, por lo que la energía del electrón es simplemente la diferencia de energía que existe entre un estado final y el estado inicial. Asumiendo la aproximación

de bandas parabólicas para la energía del estado final e inicial, obtenemos la expresión (51), en término de las masas efectivas:

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left[\frac{1}{m_r^*} \right]; \text{ con } \frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_h^*} + \frac{1}{m_e^*} \quad (51)$$

Obteniendo k de (51) y sustituyendo en la densidad de estados $P(k)dk = \frac{k^2}{\pi^2} dk$, ya que, solo los estados iniciales y finales que presentan los mismos valores de k pueden participar en la transición. Se tiene en términos de la energía del electrón, $h\nu$ [51]:

$$\alpha(h\nu) = \left[\frac{q^2 (2m_r^*)^{\frac{3}{2}} E_g^{\frac{1}{2}}}{n_s c h^2 m_e^* h\nu} \right] \sqrt{\frac{h\nu}{E_g} - 1} = \alpha_0 \sqrt{\frac{h\nu}{E_g} - 1} \quad (52)$$

En dónde n_s es el índice de refracción, c es la velocidad de la luz en el vacío y q es la carga del electrón. Esta expresión es muy similar a la expresión (49), con β_0 igual a 0. Variando los valores de α_{bg} , α_0 , y E_0 es posible obtener los valores del coeficiente de absorción para distintos valores de energía de los fotones incidentes y así lograr que cada material tenga un perfil de absorción adecuado a sus propiedades.

2.4 Conformación de la unión $p-n$.

Las celdas solares más simples están conformadas por la unión de dos materiales semiconductores con tipo de conductividad opuesta, es decir conformadas la unión de un semiconductor tipo p y un semiconductor tipo n , dando lugar a lo que se conoce como unión $p-n$. La unión $p-n$ se caracteriza por la presencia de una región en la cual existe un potencial electrostático cuyo principal efecto es actuar como una barrera para los portadores mayoritarios de cada material, pero permitiendo la migración de portadores minoritarios dando lugar a una acumulación de carga y por tanto a una diferencia de potencial entre las terminales de la celda. Cuando los semiconductores que conforman la unión son el mismo material, pero con un dopaje distintos, la unión $p-n$ recibe el nombre de homounión u homoestructura, mientras que, si se emplean semiconductores distintos para conformar la unión, como en el caso de SnSe y CdS, la unión $p-n$ se denomina heterounión o heteroestructura y el principal parámetro que caracteriza a las heteroestructuras es que sus anchos de banda prohibida son distintos. Con el fin de entender como ocurre la conformación de la unión $p-n$ en término de niveles de energía es necesario describir algunos de los elementos de los diagramas de banda de cada uno de los materiales previo y posterior a la formación de la unión. Empleando la ecuación de Poisson junto con las condiciones de frontera dadas por el teorema de Gauss aplicado a la unión metalúrgica, es posible describir la magnitud del potencial en la unión y el ancho de la región de empobrecimiento.

En la figura 9 se muestran los diagramas de bandas de dos semiconductores y los distintos parámetros con los cuales se caracterizan.

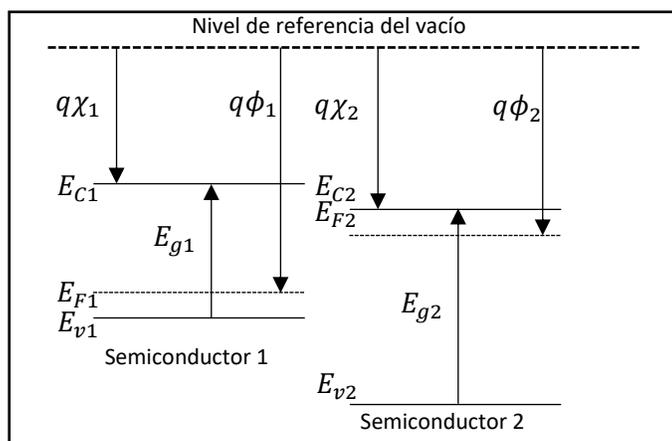


Figura 2-9. Diagrama de bandas de dos semiconductores antes de conformar la unión p-n.

En donde χ es la afinidad electrónica, y es la energía necesaria para llevar a un electrón de la banda de conducción al nivel de referencia del vacío. ϕ es la función de trabajo y es la energía que se requiere para remover un electrón con energía E_F del semiconductor. En una celda solar de unión $p-n$ típica, El semiconductor 1 es un semiconductor tipo p el cual se emplea como absorbedor, esto de acuerdo con la posición del nivel de energía de Fermi y al ancho de banda prohibida menor con respecto al del semiconductor 2. El semiconductor 2 es un semiconductor tipo n según la posición de su nivel de energía de Fermi y el ancho de su banda prohibida lo hace adecuado para ser un buffer. Esta configuración favorece el transporte de carga a través de la unión, ya que de emplearse una unión $n-p$ la unión representaría una barrera de energía para los electrones. Cuando ocurre la unión de los dos semiconductores, ocurre un proceso de difusión de portadores mayoritarios a la región opuesta, es decir, los electrones son conducidos al semiconductor tipo p y los huecos son conducidos a la semiconductor tipo n , como resultado de este proceso de equilibrio los niveles de energía de Fermi se alinean. En la Figura 2-10 se muestra la unión de tres semiconductores y como las bandas se curvan.

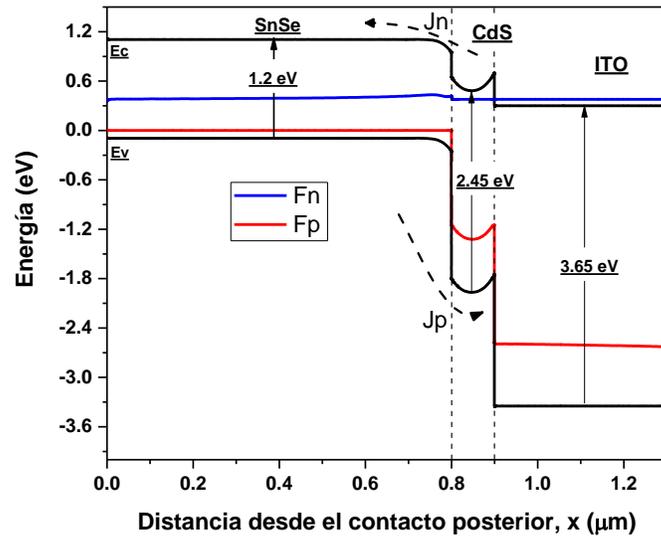


Figura 2-10. Diagrama de bandas de la unión de los semiconductores en la celda SnSe/CdS. F_n y F_p son los cuasi niveles de energía de Fermi de electrones y huecos respectivamente.

Resultado de este proceso, aparecen dos regiones ionizadas en torno a la unión metalúrgica definiendo la región de empobrecimiento, la diferencia en la polaridad de la densidad de carga en cada región da lugar la aparición de potencial electrostático que se denomina potencial de la unión, Ψ_{bi} dado por:

$$\Psi_{bi} = \phi_1 - \phi_2 \quad (53)$$

Lejos de la región de empobrecimiento cada semiconductor se mantiene neutral y la función de trabajo no cambia, por lo que permite posicionar los niveles de energía de la unión con respecto al nivel de referencia del vacío el cual ahora se desplaza conforme a la alineación de los niveles de Fermi. Además de la función de trabajo, en la unión de las bandas de conducción y de valencia ocurre una discontinuidad. Las discontinuidades en la banda de conducción y en la banda de valencia están dadas como:

$$\Delta E_c = q(\chi_1 - \chi_2) \quad (54)$$

$$\Delta E_v = (E_{g2} - E_{g1}) - q(\chi_1 - \chi_2) \quad (55)$$

Integrando la ecuación de Poisson en la región de empobrecimiento, se obtienen las magnitudes del campo eléctrico en el semiconductor 1 y 2, \mathcal{E}_1 y \mathcal{E}_2 , respectivamente, y empleando el teorema de Gauss en la unión metalúrgica, el cual establece la neutralidad de carga en la región de empobrecimiento queda:

$$\mathcal{E}_1 \epsilon_1 = \mathcal{E}_2 \epsilon_2 \quad (56)$$

$$N_A x_1 = N_D x_2 \quad (57)$$

En donde x_1 y x_2 son los límites de la región de empobrecimiento en la región del absorbedor y el buffer, respectivamente. Realizando la segunda integral de la ecuación de Poisson se obtienen dos ecuaciones, (58) y (59), a partir de las cuales se puede determinar la curvatura de las bandas de energía y el ancho de la región de empobrecimiento.

$$\Psi(x = 0) - \Psi(-x_1) = \frac{qN_A}{2\epsilon_1} x_1^2 \quad (58)$$

$$\Psi(x_2) - \Psi(x = 0) = \frac{qN_D}{2\epsilon_2} x_2^2 \quad (59)$$

En donde $x = 0$ corresponde a la unión metalúrgica. La suma de las ecuaciones (58) y (59), da como resultado:

$$\frac{qN_A}{2\epsilon_1} x_1^2 + \frac{qN_D}{2\epsilon_2} x_2^2 = \Psi_{bi} \quad (60)$$

Y empleando relación (57), se obtienen

$$x_1 = \sqrt{\frac{2\epsilon_1\epsilon_2N_D\Psi_{bi}}{qN_A(\epsilon_2N_D + \epsilon_1N_A)}} \quad (61)$$

y

$$x_2 = \sqrt{\frac{2\epsilon_1\epsilon_2N_A\Psi_{bi}}{qN_D(\epsilon_2N_D + \epsilon_1N_A)}} \quad (62)$$

De donde se tiene que el ancho de la región de empobrecimiento es:

$$w_E = x_1 + x_2 \quad (63)$$

El voltaje de la unión se puede determinar mediante integración del campo eléctrico en la región de empobrecimiento bajo equilibrio térmico.

$$\Psi_{bi} = \int_{-x_1}^{x_2} \mathcal{E} dx \quad (64)$$

En equilibrio térmico, \mathcal{E} se puede determinar de a partir de la ecuación de transporte de carga y empleando la relación de Einstein para el coeficiente de difusión y la movilidad.

$$q\mu_p p_o \mathcal{E} - qD_p \frac{dp_o}{dx} = 0; \quad \text{con } \frac{D}{\mu} = \frac{\kappa T}{q} \quad (65)$$

En donde p_o es la concentración de huecos en equilibrio térmico. De las condiciones dadas en la expresión (65), se tiene que el campo eléctrico está dado por:

$$\mathcal{E} = \frac{\kappa T}{q} \frac{1}{p_o} \frac{dp_o}{dx} \quad (66)$$

El cual se puede integrar mediante (64), con el fin de encontrar el potencial electrostático.

2.5 Ecuación del circuito equivalente de la celda solar.

Sustituyendo la ecuación (25) en la ecuación (17) y la ecuación (26) en la ecuación (18), se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$-\frac{1}{q} \frac{\partial}{\partial x} \left(q\mu_p p \mathcal{E} - qD_p \frac{dp}{dx} \right) + G - U_p = 0 \quad (67)$$

$$\frac{1}{q} \frac{\partial}{\partial x} \left(q\mu_p p + qD_p \frac{dp}{dx} \right) + G - U_n = 0 \quad (68)$$

En las regiones cuasi neutrales de la celda, considerando un campo eléctrico nulo, la presencia de portadores minoritarios y la condición de baja inyección de portadores ($\delta p = \delta n \ll N_D, N_A$), se obtienen la ecuación de difusión de portadores minoritarios para cada semiconductor, tipo n y tipo p , a partir de las cuales, con las condiciones de frontera adecuadas, la tasa de generación dada por la ecuación (33), y la tasa de recombinación predominante en cada región, se pueden encontrar las soluciones. Estas soluciones conducen a la siguiente ecuación

$$J = J_{sc} - J_{oCN} \left[e^{\frac{qV}{\kappa T}} - 1 \right] - J_{oE} \left[e^{\frac{qV}{2\kappa T}} - 1 \right] \quad (69)$$

En donde J_{sc} es la densidad de corriente de corto circuito, misma que se obtiene cuando el voltaje entre las terminales de la celda es 0 y es la máxima densidad de corriente que se puede obtener de la celda solar. Esta densidad de corriente es la suma de la densidad de corriente en las regiones cuasi neutrales y la región de empobrecimiento de la celda, J_{oCN}

es la densidad corriente que se pierde debido a la recombinación en las regiones cuasi neutrales y J_{oE} es la densidad de corriente que se pierde debido a la recombinación en la región de empobrecimiento.

Esta ecuación se puede representar en el circuito equivalente que se muestra en la Figura 2-11. El circuito está conformado por un generador de corriente, dos diodos en directa, y dos terminales con una diferencia de voltaje entre ellas. El generador de corriente representa a la densidad de corriente fotogenerada, los diodos en directa, los cuales son elementos resistivos no lineales, representan a las pérdidas de corriente por recombinación, el primero de ellos por recombinación en las regiones cuasi neutrales, y el segundo en la región de empobrecimiento, y finalmente, entre las terminales se encuentra el voltaje de la celda solar, producto de la acumulación de carga entre las distintas regiones, del absorbedor y el buffer. J_{sc} y V_{oc} se obtienen cuando en la ecuación (70) se toma $V = 0$ o $J = 0$, respectivamente, lo que equivale físicamente a tener una resistencia de carga, R_L muy baja o nula en el caso del circuito abierto (*open-circuit*), o muy alta en el caso de corto circuito (*short-circuit*), según la relación $V = JR_L$.

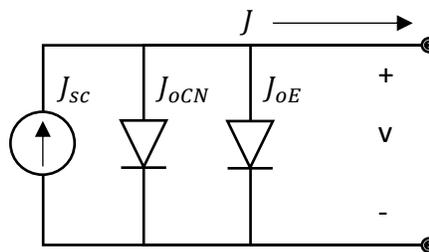


Figura 2-11. Circuito equivalente de una celda solar ideal.

En la anterior ecuación no se tiene en consideración el efecto de las resistencias en serie y en paralelo que son un elemento ineludible en una celda solar real. Estas resistencias son cantidades que permiten parametrizar la pérdida de densidad corriente en la unión metalúrgica en forma de corrientes periféricas, y la caída de voltaje debido a la resistividad de las películas semiconductoras, contactos y demás elementos transversales de la celda. La ecuación de características J-V de la celda solar considerando las resistencias en serie y en

paralelo en la celda solar se muestra a continuación y en la Figura 2-12 se puede ver el circuito equivalente.

$$J = J'_{sc} - J_{oCN} [e^{a(V+JR_s)} - 1] - J_{oE} [e^{a(V+JR_s)} - 1] - \frac{V + JR_s}{R_{sh}} \quad (70)$$

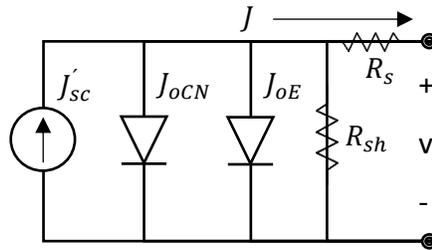


Figura 2-12. Circuito equivalente de una celda solar con resistencias en serie y en paralelo.

En la ecuación (70), J'_{sc} es la densidad de corriente de corto circuito con resistencias ideales, $a = q/\eta kT$, donde η es un factor de idealidad que depende del mecanismo de recombinación predominante en cada región de la celda. Es decir, recombinación en las regiones quasi neutrales en las cuáles el fenómeno de transporte predominante es la difusión ($\eta = 1$), o en la región de empobrecimiento en donde el transporte se debe a la presencia del campo eléctrico a través de la unión, esto incluye la recombinación debido a los defectos en la intercara SnSe/CdS ($\eta = 2$) [52]. La resistencia en serie, R_s afecta principalmente la densidad de corriente de corto circuito, y su efecto se ilustra en la Figura 2-13.

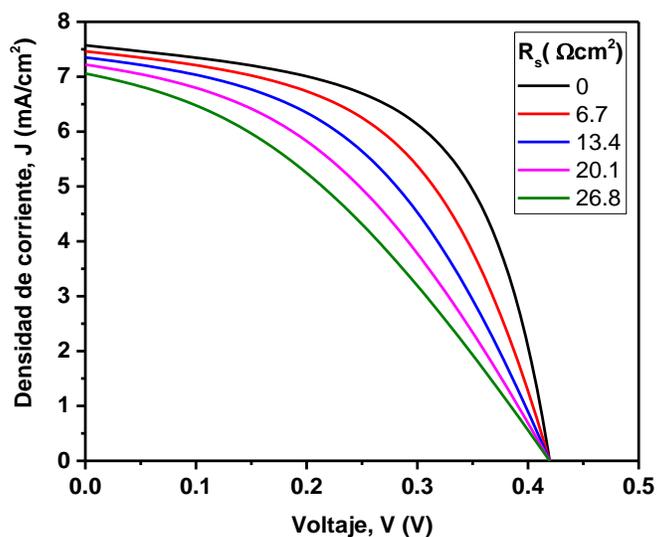


Figura 2-13. Efecto de la resistencia en serie sobre las características de la celda solar.

Por otro lado, la resistencia en paralelo, R_{sh} no tiene mayor efecto sobre la densidad de corriente de corto circuito, pero afecta al voltaje de circuito abierto, es decir, disminuye el voltaje máximo en la celda afectando la densidad de carga a través de las pérdidas de corriente en la unión. La Figura 2-14 muestra como la resistencia en paralelo afecta a las características de la celda.

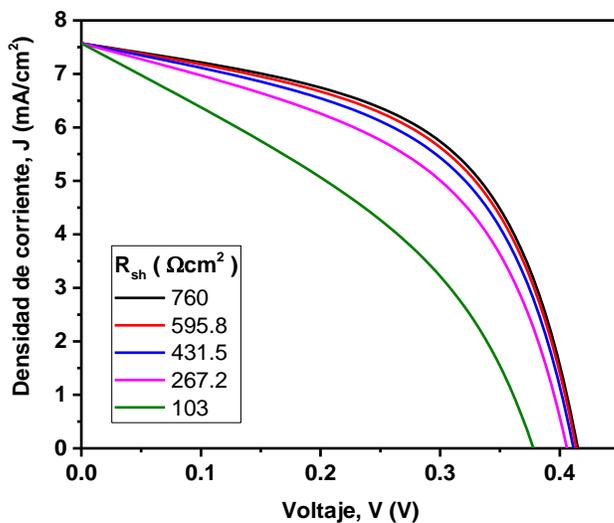


Figura 2-14. Efecto de la resistencia en paralelo sobre las características de la celda solar.

Además de la densidad de corriente de corto circuito y el voltaje de circuito abierto, hay otras dos figuras de mérito que caracterizan el desempeño de una celda solar y son de gran importancia, estas son el factor de forma, FF , y la eficiencia η .

El factor de forma describe la proporción entre la potencia máxima aprovechada por la celda y la potencia dada por el producto $J_{sc}V_{oc}$, potencia para la cual, el factor de forma sería la unidad, sin embargo, esto no es posible en ninguna circunstancia. Una expresión empírica para determinar el factor de forma cuando se consideran las resistencias en serie y en paralelo es la siguiente:

$$FF = \frac{V_{oc} - \frac{\kappa T}{q} \ln \left[\frac{qV_{oc}}{\kappa T} + 0.72 \right]}{V_{oc} + \kappa T/q} \quad (71)$$

Esta expresión es válida para valores de $qV_{oc}/\kappa T > 10$ [53].

Finalmente, la eficiencia de conversión de la celda solar está dada en términos de J_{sc} , V_{oc} , FF y la potencia incidente sobre la celda, P_{in} , y queda definida por la siguiente expresión:

$$\eta = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{in}} \quad (72)$$

2.6 Eficiencia cuántica externa

Un parámetro que sirve para describir la colección de portadores de carga y está estrechamente relacionado con la corriente fotogenerada en la celda solar es la eficiencia cuántica externa, definida como la corriente fotogenerada que es colectada para cada longitud de onda con relación al número de fotones incidentes sobre la celda solar [54] y es resultado de la contribución de las regiones cuasi neutrales y la región de empobrecimiento.

$$EQE(\lambda) = EQE_{CN}(\lambda) + EQE_E(\lambda) \quad (73)$$

En términos de las contribuciones a la densidad de corriente de cada una de las regiones cuasi neutrales y de la región de empobrecimiento, se tiene:

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{CN,p}(\lambda)}{qF(\lambda)(1 - R(\lambda))} + \frac{J_{CN,n}(\lambda)}{qF(\lambda)(1 - R(\lambda))} + \frac{J_E(\lambda)}{qF(\lambda)(1 - R(\lambda))} \quad (74)$$

En donde $F(\lambda)$ es el número de fotones incidente por unidad de área por segundo para distintas longitudes de onda, es decir, es el espectro solar como se emplea en el modelo el cual corresponde a AM1.5, $R(\lambda)$ es la porción del espectro que se pierde por reflexión en la superficie. A partir de la eficiencia cuántica es posible obtener la densidad de corriente fotogenerada, la cual es la corriente de corto circuito en el caso ideal, mediante la siguiente integral

$$J_{ph} = q \int_{\lambda_{MIN}}^{\lambda_{MAX}} F(\lambda)EQE(\lambda)d\lambda \quad (75)$$

Los límites de la integral, λ_{MIN} y λ_{MAX} son la longitud de onda mínima y máxima, respectivamente, en el espectro solar.

3 Metodología

En la actualidad el desarrollo de un dispositivo queda limitado a la disponibilidad de los recursos con los que se cuenta durante la investigación. Una alternativa a esta metodología consiste en modelar y simular numéricamente las características de una celda solar utilizando programas informáticos. Algunos de los beneficios que el modelado y simulación presentan con respecto al desarrollo experimental son su practicidad a la hora de modificar parámetros, el hecho de que es significativamente más barato, y que se puede realizar a partir de una infraestructura muy simple como lo es una computadora personal. En las últimas décadas, se han llevado a cabo numerosos estudios teóricos de dispositivos fotovoltaicos, así como de sus propiedades a través del modelado y la simulación en diferentes programas, entre los cuales *SCAPS-1D* ha mostrado ser de gran utilidad. En 1996, *Niemegeers et al.* presentaron el modelado numérico de las características eléctricas de dos celdas policristalinas, una basada en telurio de cadmio (CdTe) y otra en cobre indio diselenio (CIS). Dicho estudio se llevó a cabo utilizando el software *SCAPS-1D*, mismo que fue desarrollado por los autores [23]. A partir del año 2000 y hasta el 2013, los mismos autores publicaron diversos estudios poniendo a prueba las capacidades y limitaciones del software en el modelado de celdas solares basadas en semiconductores policristalinos [24], [55]. Utilizando *SCAPS-1D*, otros autores han conseguido simular celdas solares basadas en diversos materiales como perovskita, kesterita, u otros semiconductores binarios como SnS, GaAs y CdTe obteniendo resultados satisfactorios [26], [56], [57]. Para la fecha en que se escribe, *SCAPS-1D* sigue recibiendo actualizaciones por parte de sus desarrolladores.

3.1 Modelado y simulación con SCAPS

El proceso de modelado de una celda solar empleando SCAPS consta de tres etapas entendidas para definir distintos aspectos de la celda solar como lo son las condiciones de operación, estructura y las propiedades optoelectrónicas y geométricas de las películas que la componen.

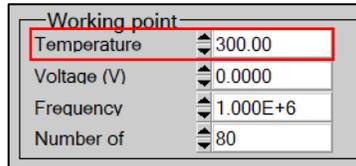


Figura 3-1. Panel de definición del punto de operación de la celda solar en SCAPS.

En la primera etapa se definen las condiciones de operación, es decir, la temperatura y las condiciones de iluminación. En la Figura 3-1 se muestra el panel de configuraciones del software en donde se define la temperatura de operación y otros parámetros que en el caso particular de este estudio no se emplean.

Para definir las condiciones de iluminación la cual está relacionada con la razón de generación de portadores de carga, se tiene el panel de iluminación. En este panel se puede elegir si la simulación se llevará a cabo a oscuras o iluminada, o bien, si se empleará algún modelo de generación en particular obtenido de mediciones, predicciones teóricas o alguno de los modelos predeterminados incluidos en el software. Además, se puede elegir desde que dirección incide la luz sobre el dispositivo. En este caso en particular, se emplean condiciones de iluminación con un espectro solar AM 1.5 G, equivalente a 1000 W/m^2 , y la celda se ilumina desde la derecha en concordancia con la estructura que se definió y de la cual se escribe más adelante. El panel de iluminación y sus configuraciones se muestra en la Figura 3-2.

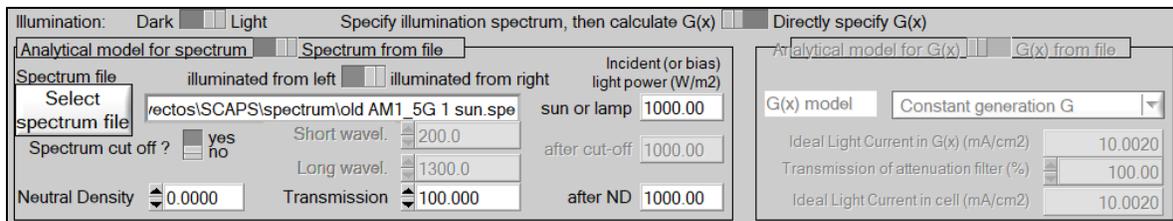


Figura 3-2. Panel de iluminación en SCAPS. En el lado izquierdo se determina la iluminación y en el lado derecho se puede especificar un modelo de generación en el cual el papel de la luz va implícito.

En la interfaz principal de SCAPS aparece la opción “*set problem*”, la cual dirige al panel de definición de la celda. En este panel existen múltiples posibilidades para la celda y los cálculos, sin embargo, lo que resulta de mayor relevancia es la posibilidad de definir la estructura de la celda en la cual se pueden considerar hasta siete películas con sus seis intercaras, las propiedades de los contactos, y además se puede definir si el dispositivo está conectado como consumidor o generador de potencia, la referencia del voltaje aplicado, y la dirección de la iluminación. Este panel se muestra en la Figura 3-3. Otros elementos que se pueden encontrar son un esquema de la estructura de la celda en el cual se representa la geometría de las películas, la dirección de la iluminación, y la opción de invertir la estructura fácilmente.

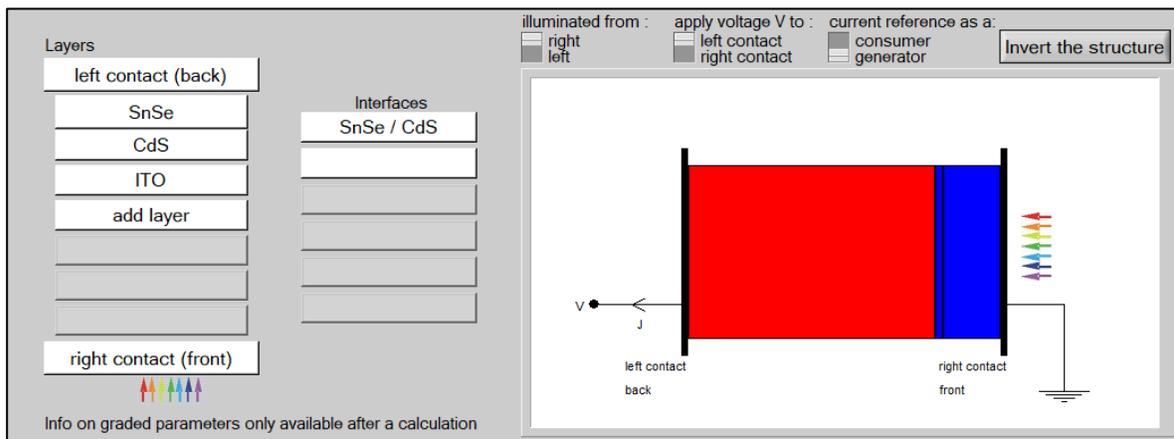


Figura 3-3. Panel de definición de la celda en SCAPS. En este caso se muestra la configuración de la celda solar del presente trabajo y la geometría optimizada. Los semiconductores tipo p aparecen en color rojo y los tipos n en azul. Semiconductores intrínsecos aparecen en color verde (no se muestra)

Para introducir las películas que conforman a la celda se utiliza el botón “*add layer*” y presionando los botones de las películas que aparecen se accede al panel de propiedades de la capa en donde las propiedades optoelectrónicas y geométricas, así como el perfil de absorción del semiconductor y la recombinación. En la Figura 3-4 se muestran los campos en los cuales se puede definir el nombre de la película, el espesor, las propiedades optoelectrónicas, y la densidad de defectos poco profundos encargados de determinar si el

semiconductor es tipo n o tipo p . Los parámetros que se emplearon para definir SnSe y los demás semiconductores que se emplean en el modelo se encuentran en la Tabla 2-1.

LAYER 1		SnSe
thickness (μm)	1.700	
		uniform pure A (y=0)
The layer is pure A: y = 0, uniform	0.000	
Semiconductor Property P of the pure materi		pure A (y = 0)
bandgap (eV)	1.200	
electron affinity (eV)	4.100	
dielectric permittivity (relative)	9.940	
CB effective density of states ($1/\text{cm}^3$)	1.967E+19	
VB effective density of states ($1/\text{cm}^3$)	3.852E+18	
electron thermal velocity (cm/s)	7.314E+6	
hole thermal velocity (cm/s)	1.259E+7	
electron mobility (cm^2/Vs)	1.250E+2	
hole mobility (cm^2/Vs)	3.710E+2	
Allow Tunneling		
	effective mass of electro	1.000E+0
	effective mass of holes	1.000E+0
no ND grading (uniform)		
shallow uniform donor density ND ($1/\text{cm}^3$)	0.000E+0	
no NA grading (uniform)		
shallow uniform acceptor density NA ($1/\text{cm}^3$)	1.000E+17	

Figura 3-4. Panel de propiedades de la película en SCAPS. En particular propiedades optoelectrónicas y geométricas.

En el panel de absorción mostrado en la Figura 3-5, hay dos opciones, la primera consiste en emplear un archivo en el cual se detalle el perfil de absorción del semiconductor para distintas longitudes de onda, y la segunda en utilizar los modelos de absorción predeterminados que se incluyen en SCAPS.

Absorption interpolation model

alpha pure A material (y=0)

from file from model

Set absorption model

List of absorption submodels present

- sqrt(hv-Eg) law (SCAPS traditional)
- sub bandgap tail

Figura 3-5. Panel de absorción en el panel de propiedades de la capa.

En este trabajo, se emplearon modelos predeterminados de SCAPS y se configuraron de acuerdo con el perfil deseado para cada material. Los modelos utilizados se describen en la sección 2.3.3.

Finalmente, en el panel de propiedades de la capa también se encuentran las opciones de recombinación en el material. En este menú se pueden definir los parámetros de recombinación de banda a banda, a saber, el coeficiente de recombinación radiativa, los coeficientes de captura de portadores de carga de recombinación tipo Auger, la cual no es de relevancia en semiconductores de ancho de banda prohibida directo, y recombinación de

banda a defecto, es decir, la presencia de defectos en el volumen, los cuales son responsables de la recombinación Shockley-Read-Hall. El panel se muestra en la Figura 3-6.

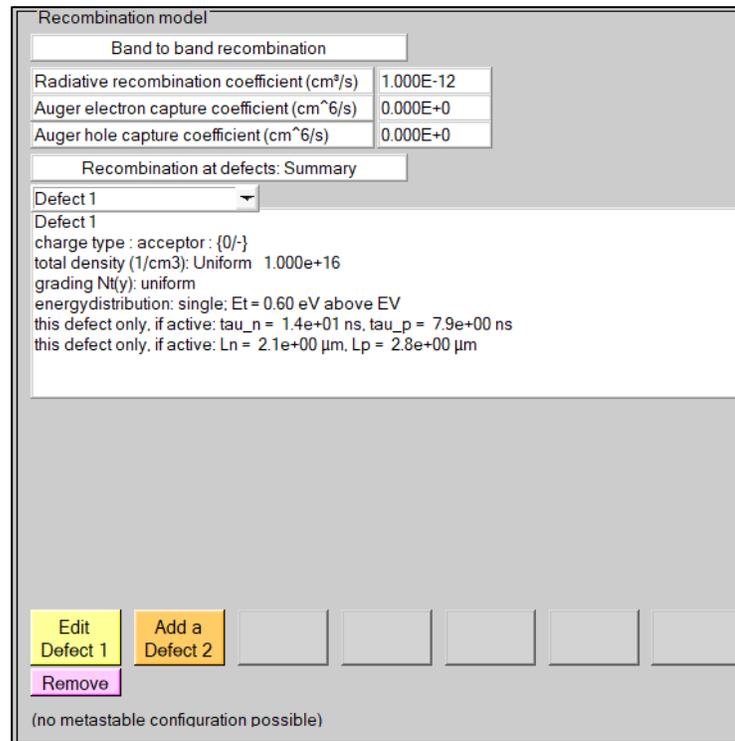


Figura 3-6. Opciones de recombinación en el panel de propiedades de la capa.

En cuanto a los defectos, en cada material es posible introducir hasta siete defectos simultáneamente. Y las propiedades de los defectos se pueden modificar presionando el botón “*Edit Defect*” en el número de defecto correspondiente al defecto que se quiere modificar. En la Figura 3-7 se muestra el panel de las propiedades del defecto en donde se pueden definir aspectos como la densidad de defectos en el volumen del semiconductor, el tipo de defecto con relación a su carga, la sección eficaz de captura de electrones y huecos, la distribución de niveles de energía asociados al defecto, o la distribución espacial de los defectos, o si al defecto está asociado un único nivel, definir su energía con respecto a una de las bandas de energía del semiconductor.

Figura 3-7. Panel de propiedades del defecto.

Se ha mencionado anteriormente que en el panel de definición de la celda en donde se introducen las películas que conforman a la celda solar, se pueden introducir hasta seis intercaras. La función de las intercaras en la celda solar es básicamente para definir los defectos presentes en la unión de dos materiales. Dentro de las opciones de la intercara es posible introducir hasta tres tipos de defectos simultáneamente, en cada uno de los cuales se pueden modificar las propiedades como en el caso de los defectos de volumen. La Figura 3-8

muestra las opciones en la intercara SnSe/CdS y la información relativa a las propiedades del defecto, mientras que la Figura 3-9 muestra el panel de propiedades del defecto en la intercara.

INTERFACE 1/2 Name of interface : SnSe / CdS

INTERFACE STATES

Defect 1
 charge type: neutral
 concentration: N = 1.00e+06 /cm²
 energy distribution: single; Et = 0.60 eV above highest EV
 this defect only, if active: Sn(left) = 1.0e+01 cm/s, Sn(right) = 1.0e+01 cm/s
 this defect only, if active: Sp(left) = 1.0e+04 cm/s, Sp(right) = 1.0e+04 cm/s

Defect 2
 none

Defect 3
 none

Effective mass of electrons: 1.000E+0
 Effective mass of holes (rel.): 1.000E+0
 Allow intraband

accept cancel

Figura 3-8. Propiedades de la intercara SnSe/CdS.

Defect 1 of SnSe / CdS interface

defect type	neutral
capture cross section electrons (cm ²)	1.00E-12
capture cross section holes (cm ²)	1.00E-9
energetic distribution	single
reference for defect energy level Et	above the highest EV
energy with respect to Reference (eV)	0.600
characteristic energy (eV)	0.100
total density (integrated over all energies) (1/cm ²)	1.00E+6

Allow tunneling to interface traps

Relative mass of electrons: 1.000E+0
 Relative mass of holes: 1.000E+0

accept cancel

Figura 3-9. Panel de propiedades de defectos en la intercara.

Como comentario final sobre el panel de recombinación en las capas o los defectos en la intercara, cuando se ejecuta la simulación considerando únicamente el mecanismo de recombinación radiativo, se omite la presencia de defectos que puedan dar lugar a recombinación no radiativa. Cuando se considera el mecanismo de recombinación en la intercara, se omiten los defectos en el volumen del absorbedor. Cuando se analiza la

recombinación no radiativa en el volumen del absorbedor se omiten los defectos en la intercara, y finalmente cuando se consideran todos los mecanismos no se omite ningún defecto.

Volviendo a la interfaz principal de SCAPS, también se encuentra el panel de resistencias en serie y en paralelo de la celda (Figura 3-10), desde donde se pueden habilitar o deshabilitar las resistencias en la celda solar. Cuando se encuentran deshabilitadas el software utiliza valores de resistencia en serie y en paralelo muy cercanos al cero y muy grandes respectivamente. cuando las resistencias están habilitadas la resistencia en serie puede tomar distintos valores, así como la resistencia en paralelo la cual se puede alternar por la conductancia si así se desea.

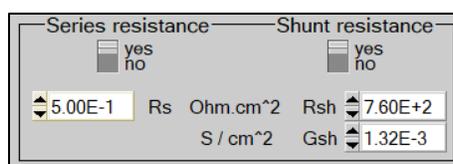


Figura 3-10. Panel de resistencias en serie y en paralelo.

Una vez definido el modelo, para seleccionar el tipo de análisis que se llevará a cabo, en la interfaz principal de SCAPS se encuentra el panel de acción el cual se muestra en la Figura 3-11. En él se puede elegir entre determinar las características de densidad de corriente contra voltaje J-V, capacitancia contra voltaje C-V, capacitancia contra frecuencia C-f y la eficiencia cuántica externa EQE. Adicionalmente, se fijan los rangos de voltaje, frecuencia o longitud de onda deseados para cada análisis. En este caso, se conducen dos análisis, las características J-V para el cual se le pide al software que se detenga una vez se ha obtenido el voltaje de circuito abierto, y la eficiencia cuántica externa en un rango de longitudes de onda de 300 nm a 1050 nm, que es en donde mayormente hay absorción. Otra característica que se puede definir desde este panel es el número de pasos a ejecutar en el cálculo, lo cual permite obtener resultados más detallados.

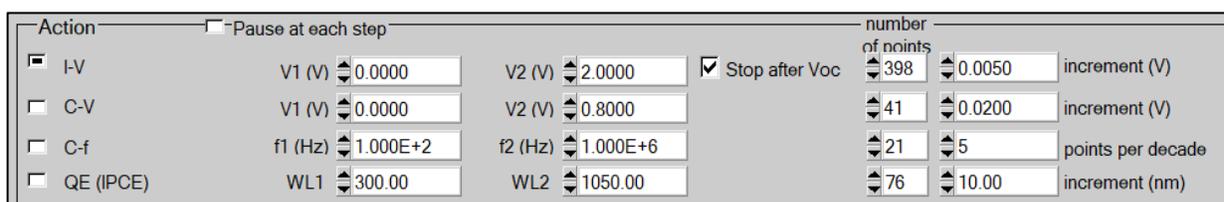


Figura 3-11. Panel de acción en la interfaz principal de SCAPS.

Una vez ejecutada la simulación se activa un menú el cual permite al usuario visualizar los resultados y le da la posibilidad de elegir entre los distintos paneles de los análisis requeridos inicialmente o al panel de resultados de los cálculos. En el panel de J-V, aparecen la curva de densidad de corriente contra voltaje, la curva de densidad de corriente de recombinación contra voltaje, y las figuras de mérito de la celda entre otras opciones que facilitan el procesamiento de los datos.

Algo similar ocurre con el panel de EQE y en el panel de resultados de los cálculos, en el primero se puede elegir entre expresar la eficiencia cuántica externa en porcentaje, normalizada u otras cantidades relacionadas como lo es la respuesta espectral, y esto con respecto a la longitud de onda en nm o la energía en eV . En el último panel se muestra el diagrama de bandas de la celda, la densidad de corriente, la densidad de portadores y probabilidad de ocupación de defectos profundos, todo esto con respecto a la distancia medida desde el contacto posterior de la celda.

Algo importante para tener en cuenta a la hora de obtener resultados es que estos sean consistentes con la teoría. Por ejemplo, las figuras de mérito de la celda solar, V_{oc} , J_{sc} , FF , y η . Cuando se ejecuta la simulación en el caso más ideal, con resistencias ideales, sin pérdidas por reflexión y transmisión, y únicamente considerando el mecanismo de recombinación radiativo, no es posible obtener valores por encima del límite de Shockley-Queisser, ya que este establece teóricamente los límites máximos permisibles de acuerdo con el ancho de banda prohibida del absorbedor [12]. En caso de obtenerse valores por encima hay que repasar el modelo y revisar que las propiedades optoelectrónicas sean las correctas, que el perfil de absorción sea representativo del material, entre otros aspectos. En otras situaciones, como cuando se tienen espesores demasiado pequeños o grandes, densidades de defectos, de aceptores, o de donores atípicas, entre otros parámetros y condiciones de operación irregulares en una celda solar el software arroja que ha habido un problema de convergencia o para hacer un cálculo, lo que nos indican que hay algo erróneo en el modelo. Más allá de esto, la forma de detectar de un problema con el modelo es comparar resultados obtenidos mediante la simulación y compararlo con otras caracterizaciones de la celda experimental o con el comportamiento de otros dispositivos de una naturaleza y condiciones de operación cercanas a las de la simulación. Por ejemplo, el incremento del espesor del absorbedor

generalmente conduce, entre otros resultados, a un incremento de la densidad de corriente de corto circuito con una posterior estabilización en un valor fijo a partir de cierto espesor, por lo que de no ocurrir esta tendencia podría haber un error en el modelo.

4 Validación numérica del modelo

Con la finalidad de comprobar la validez del modelo que se utilizó para el estudio de la celda se modeló una celda experimental reportada con anterioridad. La celda que se modeló es una celda de heterounión con estructura *Au/SnSe/CdS/ITO* cuyas características fotovoltaicas son una densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}), un voltaje en circuito abierto (V_{oc}), un factor de forma (FF), y una eficiencia de conversión (η), de 5.73 mA/cm^2 , 0.37 V , 30% , y 0.63% respectivamente [14]. Una vez que se definió en SCAPS el punto de operación de la celda, el proceso de modelado consistió en tres etapas, las cuales se describen a detalle a continuación.

La primera etapa, consistió en recopilar las propiedades optoelectrónicas de cada uno de los materiales que se emplean en la celda. En la Tabla 2-1, se muestran los parámetros que SCAPS requiere para definir un material y los valores que se emplearon en cada caso. Los parámetros que no muestran una referencia pertenecen al reporte experimental en el cual se basa el modelo, es decir, de la celda *Au/SnSe/CdS/ITO* de *Shinde et al.* [14]. En el caso del material emisor (CdS) y del material ventana (ITO) se emplean parámetros representativos que se mantienen fijos una vez obtenido el modelo final.

La segunda etapa del modelado fue conseguir que la absorción de los materiales absorbedor y emisor fuera consistente con las mediciones disponibles en la literatura. Para ello, se utilizaron tres modelos de absorción de los seis disponibles en SCAPS para el emisor y el absorbedor. Los perfiles de absorción para cada material se muestran en la Figura 4-1.

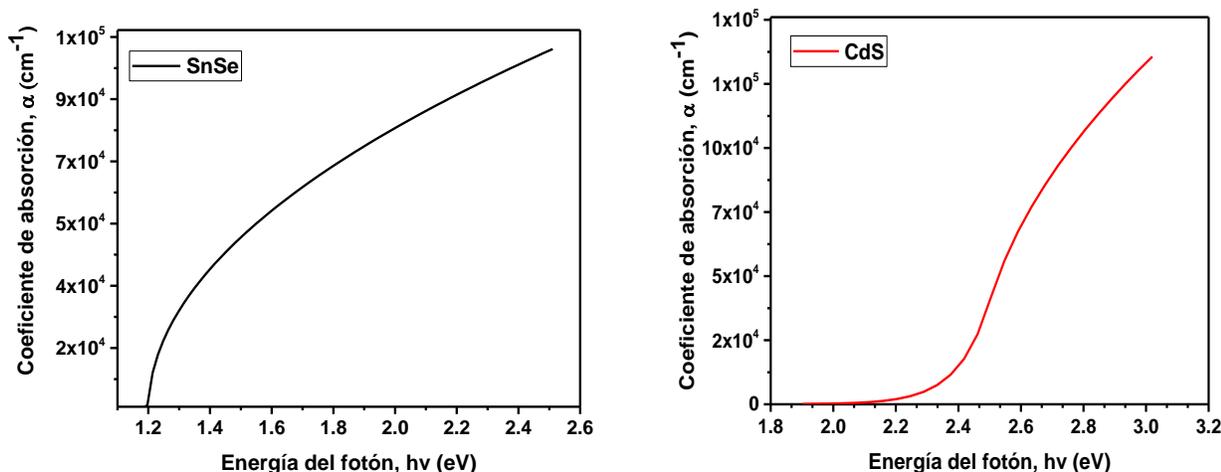


Figura 4-1. Coeficientes de absorción del absorbedor (SnSe, en negro) y emisor (CdS, en rojo) con respecto a la energía de los fotones incidentes.

En la etapa final, se ajustaron los defectos presentes en el volumen del SnSe, los defectos en la intercara SnSe/CdS, la sección eficaz de captura de los portadores de carga para cada tipo de defecto, y las resistencias en serie y paralelo del dispositivo.

La presencia de defectos tanto en el volumen como en la intercara crea estados energéticos dentro de la banda prohibida de energía, lo cual contribuye a los procesos de recombinación no radiativa. Por otro lado, tanto la resistencia en serie y en paralelo repercuten en el desempeño de la celda. La resistencia en serie está asociada a la resistencia que presentan cada uno de los componentes presentes en la celda, a saber, los contactos metálicos, cada capa de semiconductor e incluso la unión entre el absorbedor y el emisor. Mientras que la resistencia en paralelo está asociada a la formación de corrientes de fuga debido a los mecanismos de recombinación. Teniendo esto en consideración, ajustar las resistencias de la celda permitió definir la calidad de los componentes, así como en qué medida el efecto de la recombinación se hace presente en la celda.

En un primer acercamiento al modelado de la celda, se definen los materiales con los parámetros de la tabla 1, se introducen valores de resistencia en serie y en paralelo de $54 \Omega\text{cm}^2$ y $106 \Omega\text{cm}^2$ respectivamente que de acuerdo a la literatura, son valores experimentales típicos para este tipo de celdas [35]. Además, se introducen defectos en el volumen del tipo aceptor en el absorbedor (SnSe), así como defectos en la intercara

SnSe/CdS del tipo neutro. Los valores de la densidad de defectos en el buffer y absorbedor iniciales se encuentran en torno a $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente, y de $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ para la intercara. Para cada tipo de defecto se utilizaron las secciones eficaces de captura de los portadores de carga respectivos igualmente típicas (predeterminadas en el software). Para los defectos en el absorbedor, una sección eficaz de captura de electrones y huecos de $1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, y para los defectos en la intercara de $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$. Las curvas de densidad de corriente contra voltaje resultantes de esta configuración se presentan en la Figura 4-2.

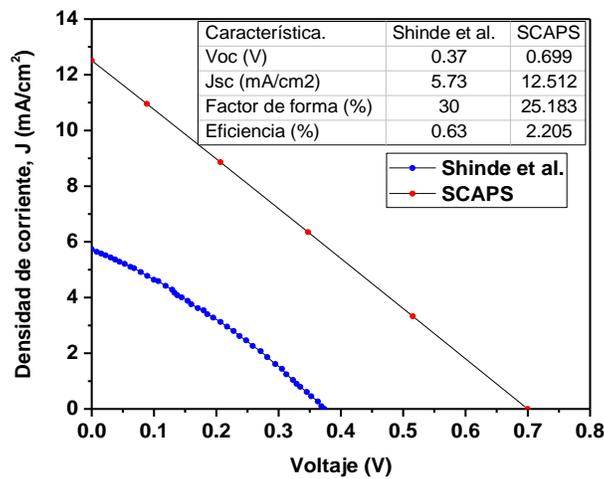


Figura 4-2. Primer resultado del modelo. Curvas de densidad de corriente contra voltaje

A partir de la configuración anterior del modelo, se optó por modificar la densidad de defectos en el absorbedor a $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Dicho incremento en la densidad de defectos reduce tanto la densidad de corriente de corto circuito como el voltaje de circuito abierto lo cual se atribuye a la recombinación no radiativa de los portadores de carga minoritarios.

Dicha tasa de recombinación da lugar a corrientes de fuga que reducen la máxima corriente que puede generar la celda y a su vez el voltaje máximo entre sus terminales. Con respecto a la curva anterior, la nueva configuración arroja una curva J-V que se muestra en la Figura 4-3 y la cual es significativamente más cercana a la curva experimental.

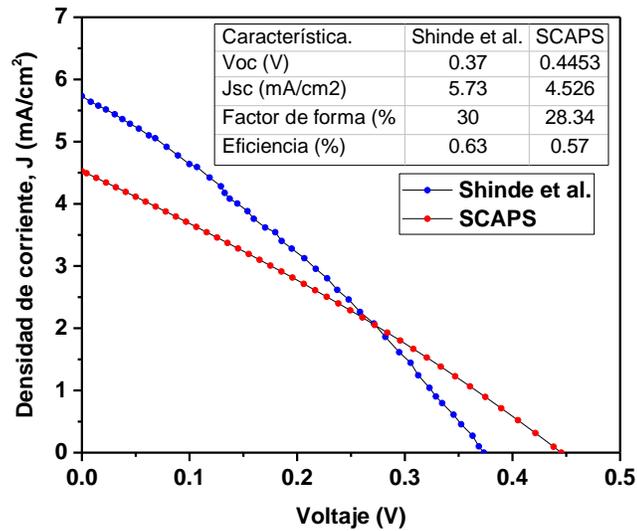


Figura 4-3. Curvas de densidad de corriente contra voltaje. Densidad de defectos en el absorbedor ajustada.

Se ha mencionado ya, que la presencia de defectos en la intercara $SnSe/CdS$ propician la formación y distribución de estado de energía discretos entre la banda de conducción y la banda de valencia. Por tanto, con el fin de acercar V_{oc} al valor experimental, se ajustaron la densidad de defectos del tipo neutral en $1.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, y valores de sección eficaz de captura de electrones y huecos en $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ y $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$, respectivamente. Se observa que tanto V_{oc} como J_{sc} varían con la presencia de los defectos en la intercara, sin embargo, lo que se busca ajustar en esta etapa es V_{oc} . En la Figura 4-4 se muestra la curva de características resultante.

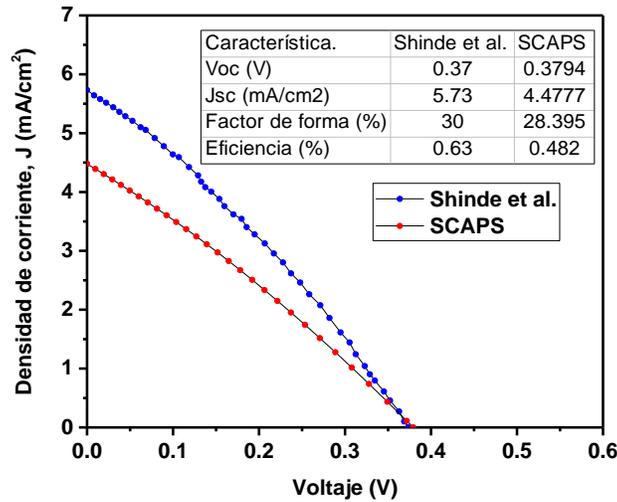


Figura 4-4. Curvas de densidad de corriente contra voltaje. Densidad de defectos y sección eficaz de captura de electrones y huecos en la intercara ajustada.

Finalmente, para concluir con el ajuste del modelo, se modificaron las características óhmicas del dispositivo, es decir, la resistencia en serie R_s y la resistencia en paralelo R_{sh} . Fuera de la idealidad, el voltaje de circuito abierto depende explícitamente entre otros factores de la resistencia en paralelo, de modo que entre mayor sea este valor de resistencia, V_{oc} se aproxima más a su valor ideal, mientras que la densidad de corriente de corto circuito muestra una dependencia principalmente de la resistencia en serie, sin embargo, a diferencia de V_{oc} , entre mayor sea el valor de la resistencia en serie, menor será el valor de J_{sc}

Observando la ecuación de la celda solar no ideal, se aprecia que una disminución en R_s da como resultado un incremento en J_{sc} , mientras que para ajustar V_{oc} a su valor experimental hace falta una disminución de R_{sh} . Por lo que, ajustando los valores de resistencia en serie y en paralelo en $R_s = 26.8 \Omega cm^2$ y $R_{sh} = 103 \Omega cm^2$ se obtiene la curva que se presenta en la Figura 4-5.

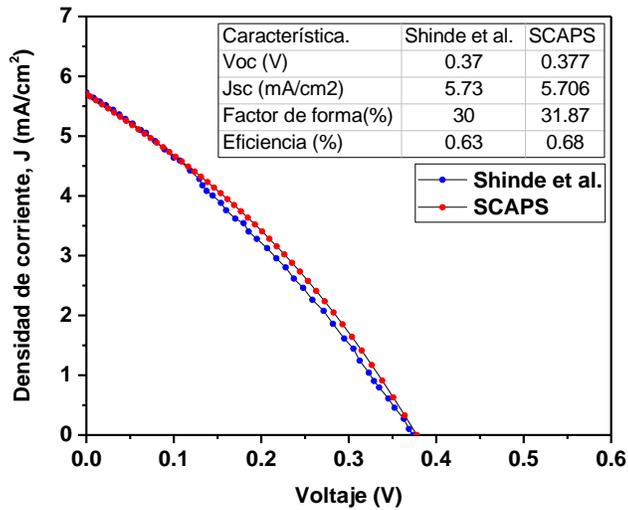


Figura 4-5. Resultado final. Curvas de densidad de corriente contra voltaje. Valores de resistencia en serie y en paralelo ajustados.

En su conjunto, una vez definidas las propiedades de los materiales, los modelos de absorción óptica en cada uno de estos de forma tal que sean representativos, así como las propiedades descritas en esta última etapa fue posible simular las características de la celda experimental con el modelo calibrado en SCAPS.

Comparando la curva y los valores presentados en la tabla dentro de la Figura 4-5, se aprecia que los resultados obtenidos mediante la simulación son consistentes con los resultados experimentales. Por tanto, en este caso particular, mediante SCAPS es posible definir con precisión un modelo representativo que sirva de punto de partida para modificar las propiedades de la celda en busca de mejores características.

5 Resultados y discusión.

5.1 Características J-V del modelo de una celda experimental bajo distintos mecanismos de recombinación.

En la sección anterior se mostró a grandes rasgos el proceso de calibración de un modelo de celda SnSe/CdS a partir de parámetros presentados en un reporte de una celda de la misma especie obtenida experimentalmente. Este resultado se puede observar en la Figura 4-5 presentada anteriormente, en donde mediante la variación de los valores de resistencias en serie y paralelo, y las propiedades de los defectos como su concentración y sección eficaz de captura se logró obtener un modelo de celda solar con características fotovoltaicas cercanas a la celda experimental. Este proceso se llevó cabo con dos objetivos principales, el primero fue corroborar la capacidad del software SCAPS para simular una celda de esta especie. Y el segundo, tener un modelo a partir del cual, mediante la variación de sus parámetros, sea posible obtener una configuración de celda SnSe/CdS cuyas características fotovoltaicas sean deseables, a saber, una eficiencia de conversión de lo más alta con parámetros cuya obtención se considere viable desde una perspectiva técnica.

Con el modelo ya calibrado se realizó un análisis del efecto de los distintos mecanismos de recombinación que ocurren en la celda solar. Este análisis, se llevó a cabo con el fin de determinar qué mecanismo de los que se tienen en consideración influyen en mayor medida en el modelo. Como se mencionó anteriormente, los defectos de volumen en el buffer y absorbedor y los defectos superficiales en la unión del absorbedor y el buffer son los causantes de la recombinación no radiativa debido a transiciones del tipo banda a defecto, mientras que las transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción de los portadores de carga constituyen la recombinación radiativa, el cual es un mecanismo de recombinación intrínseco en los semiconductores. En la Tabla 5-1, se presentan las características fotovoltaicas de la celda solar y del modelo bajo los mecanismos de recombinación radiativo (R), no radiativo por defectos en el volumen del absorbedor o *Shockley-Read-Hall* (R-SRH), no radiativo por defectos en la intercara buffer-absorbedor (R-IR), y la combinación de estos (R-IR-SRH), con resistencias representativas y

resistencias ideales. Las curvas de densidad de corriente contra voltaje (J-V) se muestran en la Figura 5-1.

Resistencias				
Mecanismo	Voc (V)	Jsc (mA/cm^2)	Factor de forma (%)	η (%)
R	0.69	21.6	28	4.3
R - IR	0.49	16.3	26	2.1
R - SRH	0.44	5.71	30	0.7
R- IR- SRH	0.37	5.70	31	0.68
Resistencias ideales				
R	0.71	28.6	81	16.4
R - IR	0.50	28.6	67	9.9
R - SRH	0.51	7.57	57	2.2
R- IR- SRH	0.42	7.57	58	1.8
Experimental	0.37	5.73	30	0.63

Tabla 5-1. Características fotovoltaicas de la celda solar experimental y del modelo bajo distintos mecanismos de recombinación, con y sin resistencias ideales.

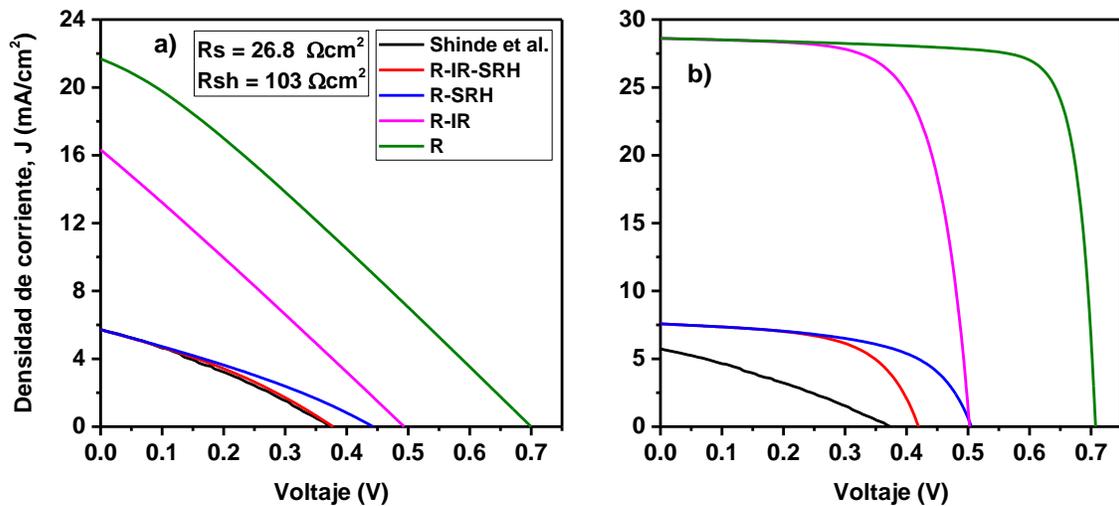


Figura 5-1. Curvas de densidad de corriente contra voltaje bajo distintos mecanismos de recombinación. Recombinación: Radiativo (R), Shockley-Read-Hall (SRH), por defectos en la intercara (IR). a) Con resistencias. b) Con resistencias ideales.

Observando las características que aparecen en la tabla, se puede notar que el mecanismo de recombinación responsable de las mayores pérdidas en el dispositivo en esta celda en particular es la recombinación de Shockley-Read-Hall (SRH). Cuando todos los mecanismos de recombinación están presentes, las características son muy similares al caso en el cual solo está presente este último. La recombinación SRH se debe a la presencia de defectos profundos en el volumen. Estos defectos se originan durante la síntesis del material, ya que técnicas de bajo costo como por

ejemplo el depósito por baño químico no permiten un buen control sobre la formación del semiconductor lo cual compromete la cristalinidad y homogeneidad de la película. Se aprecia además la reducción del factor de forma en el caso en el cual las resistencias no son ideales. Este comportamiento se puede deducir analizando el último término de la ecuación (70), de densidad de corriente del circuito equivalente de la celda solar con resistencias.

5.2 Influencia del espesor y resistencias en las características J-V del dispositivo bajo distintos mecanismos de recombinación.

En esta sección se analizan como la variación del espesor de las películas delgadas que conforman la celda solar, es decir, del absorbedor SnSe y el buffer CdS, influye en las características fotovoltaicas. Estas variaciones de espesor se llevan a cabo considerando dos grupos de distintas configuraciones, la primera en la cual las resistencias en serie y en paralelo están presentes y corresponden a las empleadas en el modelo $R_s = 26.8 \Omega\text{cm}^2$ y $R_{sh} = 103 \Omega\text{cm}^2$, y la segunda configuración que corresponde al caso de resistencias ideales, $R_s = 0$ y $R_{sh} \rightarrow \infty$. Las características fotovoltaicas para valores de resistencia entre las empleadas en el modelo y las ideales, se encuentran en el rango entre las que se obtengan para cada uno estos pares de valores de resistencias, estableciendo de este modo un par de cotas entre las cuales variando las resistencias es posible llevar a las características de un punto a otro. Además, se simulan las características de la celda bajo distintos mecanismos de recombinación en el absorbedor. Los mecanismos de recombinación que se toman en cuenta son, el radiativo, la recombinación Shockley-Read-Hall (SRH), la recombinación por defectos en la intercara SnSe/CdS, la cual es un caso especial de la recombinación SRH, y se considera también, los tres mecanismos simultáneamente. Por tanto, en total se analizan las características fotovoltaicas de ocho configuraciones distintas. En este análisis se mantienen fijas la densidad de defectos de volumen en SnSe y CdS, y la densidad de defectos superficiales en la intercara SnSe/CdS en tanto el mecanismo de recombinación esté presente. En SCAPS, se emplean las relaciones $\tau = (\sigma v_{th} N_t)^{-1}$ y $L = \sqrt{D\tau}$ para dar al usuario una idea aproximada sobre el efecto de la recombinación de los defectos presentes. En el absorbedor se tiene una densidad de defectos de volumen del tipo aceptor de $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ con sección eficaz de captura de portadores minoritarios $1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ y por tanto una longitud de difusión, L_n y

tiempo de vida media, τ_{n0} , de $2.1 \times 10^{-2} \mu m$ y $1.4 \times 10^{-3} ns$, respectivamente. En el buffer, se tiene una densidad de defectos de volumen del tipo donador de $8 \times 10^{17} cm^{-3}$ con sección eficaz de captura de portadores minoritarios de $1 \times 10^{-12} cm^2$. Estos defectos dan como resultado una longitud de difusión, L_p y tiempo de vida media, τ_{p0} , de $4 \times 10^{-3} \mu m$ y $1.3 \times 10^{-4} ns$, respectivamente. Finalmente, la densidad de defectos neutrales en la intercara SnSe/CdS, N_{ts} , es de $1.5 \times 10^7 cm^{-2}$ con una sección eficaz de captura de electrones y huecos de $1 \times 10^{-12} cm^2$ y $1 \times 10^{-9} cm^2$, respectivamente, lo cual corresponde a una velocidad de recombinación superficial de electrones, S_n , y de huecos, S_p , de $1.5 \times 10^2 cm/s$. El nivel de energía de los defectos de volumen considerados se ubica en torno al centro de la brecha de energía prohibida, y el de los defectos en la intercara se ubica en el centro de la brecha de energía prohibida del absorbedor el cual corresponde con el ancho de banda prohibida de la heterounión definido para una alineación de bandas tipo II.

El motivo por el cual el espesor de las películas que conforman a la celda se suele tener en cuenta es debido a que a través del coeficiente de absorción óptica y la longitud de difusión y tiempo de vida media, la luz que incide en la celda influye en la generación y recombinación de portadores de carga. La profundidad desde la superficie de incidencia de la luz a la cual esta se absorberá es función de las distintas longitudes de onda que la componen. Longitudes de onda más cortas, al ser más energéticas e interactuar en mayor medida con la red cristalina, se absorben en la región más superficial, es decir la región del buffer, mientras que longitudes de onda larga son propensas a absorberse a una profundidad mayor con respecto a la superficie, lo cual corresponde a la región del absorbedor.

Sin embargo, también se debe tener en consideración la longitud de difusión y el tiempo de vida medio de los portadores de carga, pues si estos se generan más allá de una longitud de difusión de distancia de la región de empobrecimiento estos se recombinan y por tanto no se aprovechan. Por lo general, para la región del buffer se busca un espesor lo más pequeño posible pues esto garantiza que gran parte de la luz incidente llegue a la región de absorbedor aprovechando así las longitudes de onda en la región del ultravioleta y se evita el efecto de las absorciones parásitas [58], [59]. Por otro lado, para la región del absorbedor se busca un espesor grande con el fin de absorber la mayor cantidad de luz posible, esto incluye las posibles reflexiones internas, aunque como se mencionó anteriormente, si la presencia de defectos en el absorbedor y la sección de captura de los portadores

minoritarios es alta, la longitud de difusión será baja, por lo que un espesor grande no tendrá un efecto más favorable en la eficiencia y solo representa un gasto de material, lo cual puede no ser muy relevante ya que se tratándose de SnSe, este es un material abundante y barato, sin embargo, una película de mayor espesor también implica mayor resistencia en serie.

Como ya se ha mencionado, el efecto de las resistencias se aprecia en J_{sc} y V_{oc} . Una mayor resistencia en serie, R_s , corresponde a un menor valor de J_{sc} , mientras que una menor resistencia en paralelo, R_{sh} corresponde a un menor valor de V_{oc} . En su conjunto, una alta resistencia en serie y una baja resistencia en paralelo reducen el FF , afectando el aprovechamiento de la potencia incidente por parte la celda.

Finalmente, los mecanismos de recombinación constituyen la mayor cantidad de pérdida en las celdas solares y según el tipo de transición de los portadores de carga, estos pueden ser radiativo o no radiativo. En el caso de la recombinación radiativa de banda a banda, se ha comentado ya, que los portadores de carga generados sufren una transición de la banda de conducción a la banda de valencia y como consecuencia se produce la emisión de un fotón con energía igual a la diferencia de energía entre el estado inicial y final, es decir la energía del ancho de banda prohibida. En su conjunto, los portadores de carga recombinados dan lugar a una corriente de recombinación que reduce a la corriente fotogenerada. Un proceso similar ocurre con la recombinación no radiativa, sin embargo, la transición que llevan a cabo los portadores de carga ocurre en dos pasos. Los electrones en la banda de conducción pasan de la banda de conducción a uno de los posibles niveles discretos que la presencia de defectos en el semiconductor introduce en la brecha de energía prohibida y posteriormente, ocurre una transición desde el nivel de energía del defecto hacia la banda de valencia. Este proceso genera pérdidas de energía a través de la generación de fonones en la red cristalina y se puede asociar a una corriente de recombinación que afecta a la corriente fotogenerada, así como a una disminución de la máxima densidad de carga posible en las regiones cuasi neutrales del semiconductor dando como resultado menores valores de V_{oc} . En el régimen de baja inyección de portado, la tasa de recombinación no radiativa está conducida principalmente por los portadores de carga minoritarios en cada región y depende directamente de la densidad de defectos, la sección eficaz de captura de portadores de carga, y la velocidad térmica pues esto determina la longitud de difusión y el tiempo de vida media de los mismos.

5.2.1 Influencia del espesor de la película de CdS y resistencias sobre las características J-V

Para estudiar el efecto de la variación del espesor, t_{CdS} , de la película buffer sobre las características fotovoltaicas se consideran distintos valores de espesor entre 25 nm y 200 nm mientras que el espesor del absorbedor se mantiene fijo en 800 nm. En la Figura 5-2, se muestra la variación de las características fotovoltaicas para espesores del buffer que van de 25 nm a 200 nm bajo distintos mecanismos de recombinación con resistencias en serie y en paralelo, mientras que en la Figura 5-3 se muestra la misma variación, pero con resistencias ideales.

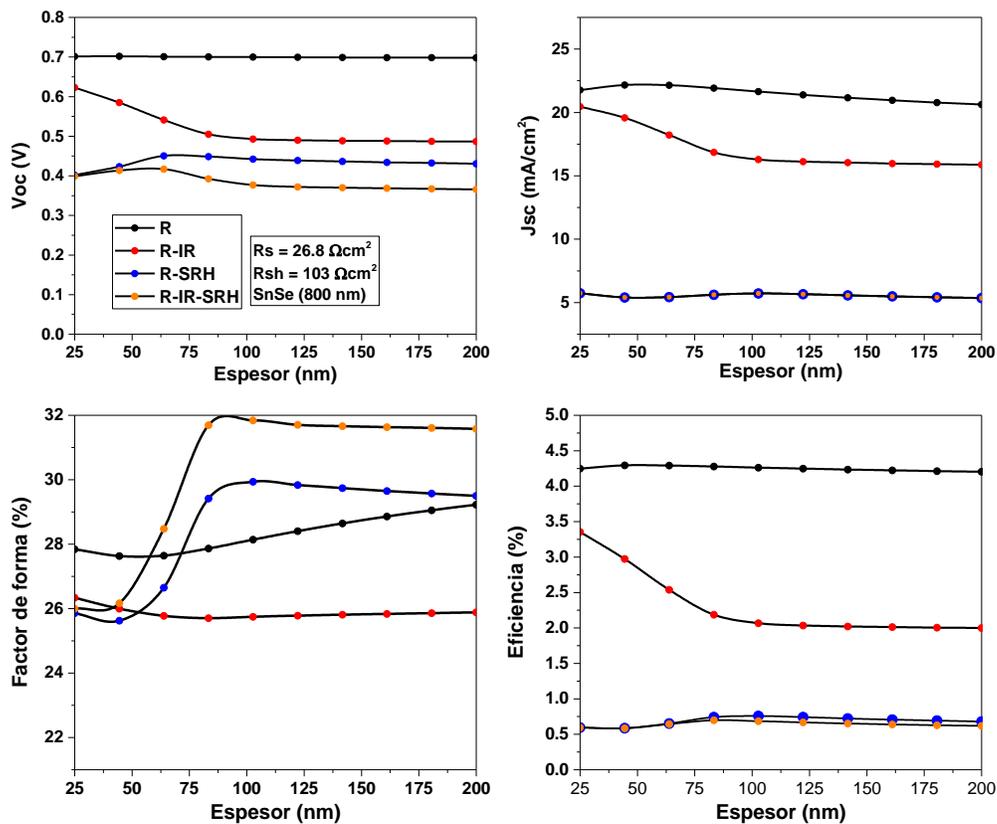


Figura 5-2. Variación de V_{oc} , J_{sc} , FF, y eficiencia de la celda solar en función del espesor del buffer bajo distintos mecanismos de recombinación: Radiativo (R), por defectos en la intercara SnSe/CdS (IR), Shockley-Read-Hall (SRH). El absorbedor tiene un espesor de 800 nm y las resistencias en serie y paralelo del dispositivo son $26.8 \Omega\text{cm}^2$ y $103 \Omega\text{cm}^2$, respectivamente.

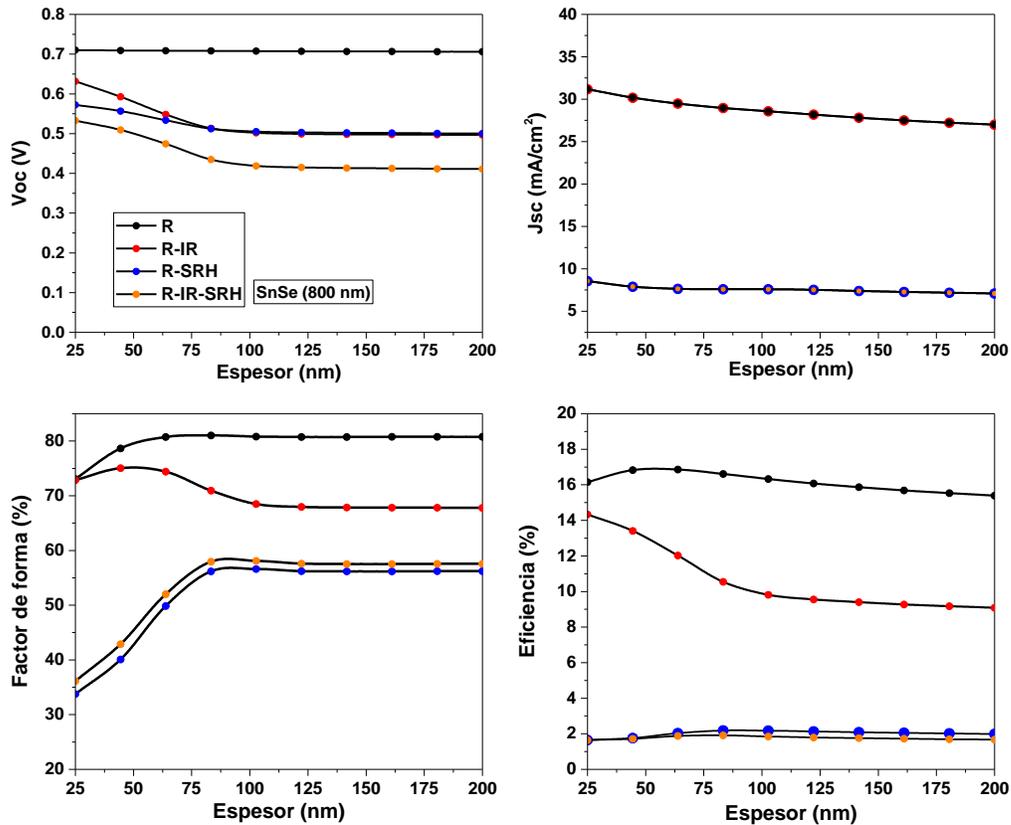


Figura 5-3. Variación de V_{oc} , J_{sc} , FF, y eficiencia de la celda solar en función del espesor del buffer bajo distintos mecanismos de recombinación: Radiativo (R), por defectos en la intercara SnSe/CdS (IR), Shockley-Read-Hall (SRH). El absorbente tiene un espesor de 800 nm y se consideran resistencias ideales.

En ambas figuras se aprecia que bajo el mecanismo de recombinación radiativa tanto con resistencias representativas como con resistencias ideales, se obtiene una mejor eficiencia. Comparando el valor en torno al cual varía la eficiencia en el caso con resistencias representativas y con resistencias ideales, se aprecia que difieren significativamente pues la eficiencia con resistencias representativas es alrededor de a 4.7 %, mientras que, con resistencias ideales, la eficiencia está en torno al 19 %. En general, la eficiencia del dispositivo depende de los valores de V_{oc} , J_{sc} y FF, los cuales también son influidos por los valores de R_s y R_{sh} . Conforme aumenta el espesor del buffer los valores de eficiencia presentan una muy ligera disminución, lo cual se debe al efecto de la absorción de longitudes de onda cortas en la región del buffer. Esta absorción genera pares electrón-hueco que se recombinan en el mismo buffer por la alta densidad de defectos que presenta, y en consecuencia disminuyendo J_{sc} y V_{oc} . Con resistencias representativas, bajo los mecanismos de recombinación radiativa y no radiativa por defectos en la intercara SnSe/CdS,

cuando el espesor del buffer incrementa de 25 nm a 100 nm , J_{SC} decrece desde 21 mA/cm^2 hasta 17 mA/cm^2 . La disminución en la densidad de corriente de corto circuito se refleja en una disminución en la eficiencia debido a la dependencia que existe entre ambas. La eficiencia disminuye desde 3.4% hasta 2% . Este comportamiento indica que cuando el espesor del buffer es pequeño, hay una mayor probabilidad de colectar a los portadores generados por las longitudes de onda corta aún con la presencia de defectos. El hecho de que por debajo de los 100 nm se tengan mayores valores de eficiencia se debe a que los portadores de carga generados tienen una longitud de difusión entorno 4 nm por lo que alcanzan a ser colectados, y este comportamiento se puede comprender mejor si se observa la curva de la eficiencia cuántica externa (EQE, por sus siglas en inglés) para distintos espesores del buffer como se observa en la Figura 5-4. Por encima de 100 nm , la eficiencia permanece constante en torno a 2% . En la misma Figura 5-4 se observa la poca diferencia que existe en la colección de portadores de carga para espesores por encima de los 100 nm .

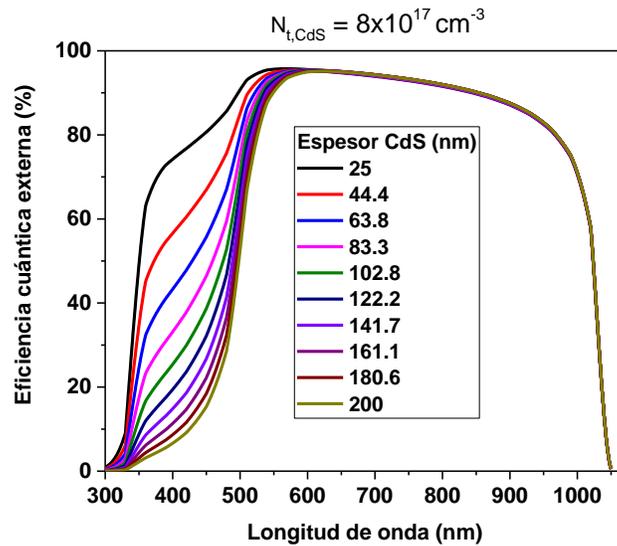


Figura 5-4. Eficiencia cuántica externa (EQE) para distintos espesores de CdS, bajo los mecanismos de recombinación R-IR (solo defectos de volumen en CdS y defectos superficiales en la intercara SnSe/CdS).

A modo de complemento, en la Figura 5-5 se observa también que bajo los mecanismos de recombinación R-IR, es decir sin defectos en el absorbedor, la razón de generación es menor en la región del buffer que la del absorbedor, y es del mismo orden de magnitud para los distintos espesores de CdS. Por otro lado, la razón de recombinación en la intercara SnSe/CdS es significativamente mayor en comparación con la región del absorbedor. De 25 nm a 100 nm hay

un incremento en la razón de recombinación y de los 100 nm hasta los 200 nm dicha razón permanece en el mismo orden de magnitud en las regiones cercanas al TCO, lo cual explica tanto el comportamiento de EQE como de la disminución en J_{sc} y V_{oc} con la variación del espesor del buffer. Una capa buffer más delgada favorece la absorción de longitudes de onda cortas (ultravioleta a azul) en la región del absorbedor tal y como se ha observado en celdas solares que también emplean CdS como buffer [60]. Además, tener películas buffer de mejor calidad y con un mejor acople reticular con el absorbedor, es decir, una menor densidad de defectos tanto en el volumen del buffer como en la intercara SnSe/CdS permitiría tener mayores espesores sin necesidad de comprometer la eficiencia debido a la absorción, generación y posterior recombinación en la región del buffer y la intercara como también se ha observado en celdas cuyo buffer tiene un alto coeficiente de absorción y por ende es más susceptible a los fenómenos de recombinación que tienen lugar en él [61]. Con resistencias ideales, el comportamiento de las características fotovoltaicas es muy similar, excepto que se obtienen mayores valores de eficiencia debido a que no hay fugas periféricas de corriente en la intercara las cuales se cuantifican a través del valor de resistencia en paralelo (Figura 5-3).

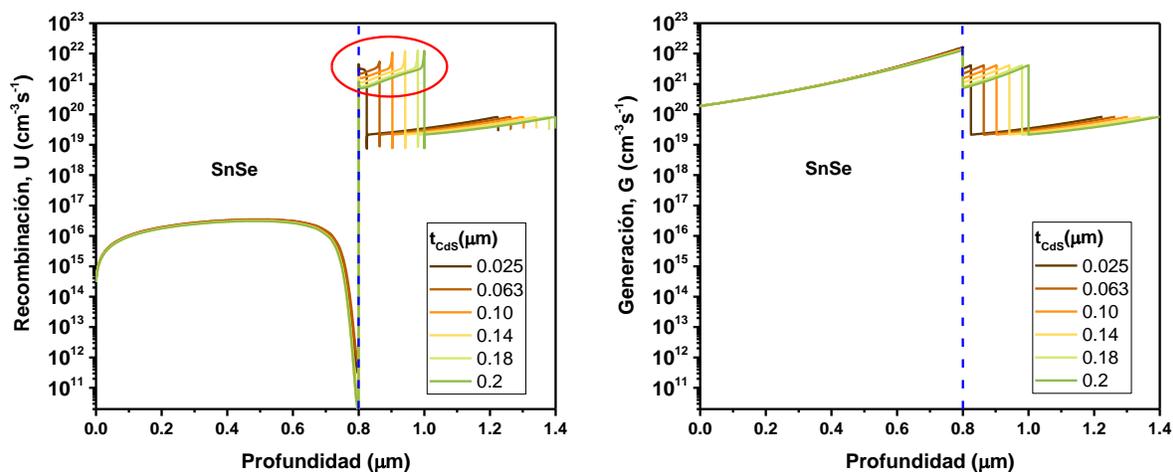


Figura 5-5. Razón de recombinación y generación de portadores para distintos espesores de CdS bajo los mecanismos de recombinación R-IR, sin defectos en SnSe.

En virtud de este análisis y por el hecho de que bajo el mecanismo de recombinación radiativa y con resistencias ideales la mejor eficiencia se alcanza entorno a un espesor de 50 nm, se ha decidido considerar este valor para análisis posteriores.

5.2.2 Influencia del espesor de la película de SnSe y resistencias sobre las características J-V

En esta sección se analiza el impacto del espesor del absorbedor, t_{SnSe} , sobre las características fotovoltaicas considerando distintos valores de espesor entre 400 nm y $5\text{ }\mu\text{m}$. El primer aspecto por resaltar es el efecto de las resistencias en el dispositivo. Comparando las características mostradas en la Figura 5-6 y Figura 5-7, una de las principales diferencias son los valores de FF, el cual no supera el 32% cuando las resistencias están presentes y como consecuencia que tanto V_{oc} como J_{sc} , y por tanto la eficiencia presentan valores inferiores al caso bajo resistencias ideales, en el cual FF se encuentra entre 55% y 85% dependiendo del mecanismo de recombinación en consideración. Además, en celdas solares de película delgada de heterounión, se ha observado que la resistencia en paralelo incrementa cuando la densidad de defectos superficiales en la intercara entre el absorbedor y el buffer disminuye [62]. Esto está en concordancia con lo que se tiene en la Figura 5-7, ya que se observa que bajo resistencias ideales, el efecto de la recombinación por defectos en la intercara es despreciable debido a que se tiene un valor de R_{sh} muy grande por lo que las pérdidas de corriente por las periferias de la unión son nulas, es decir la resistencia en paralelo, cuando es finita, determina en qué medida se manifiesta la recombinación por defectos superficiales en la unión.

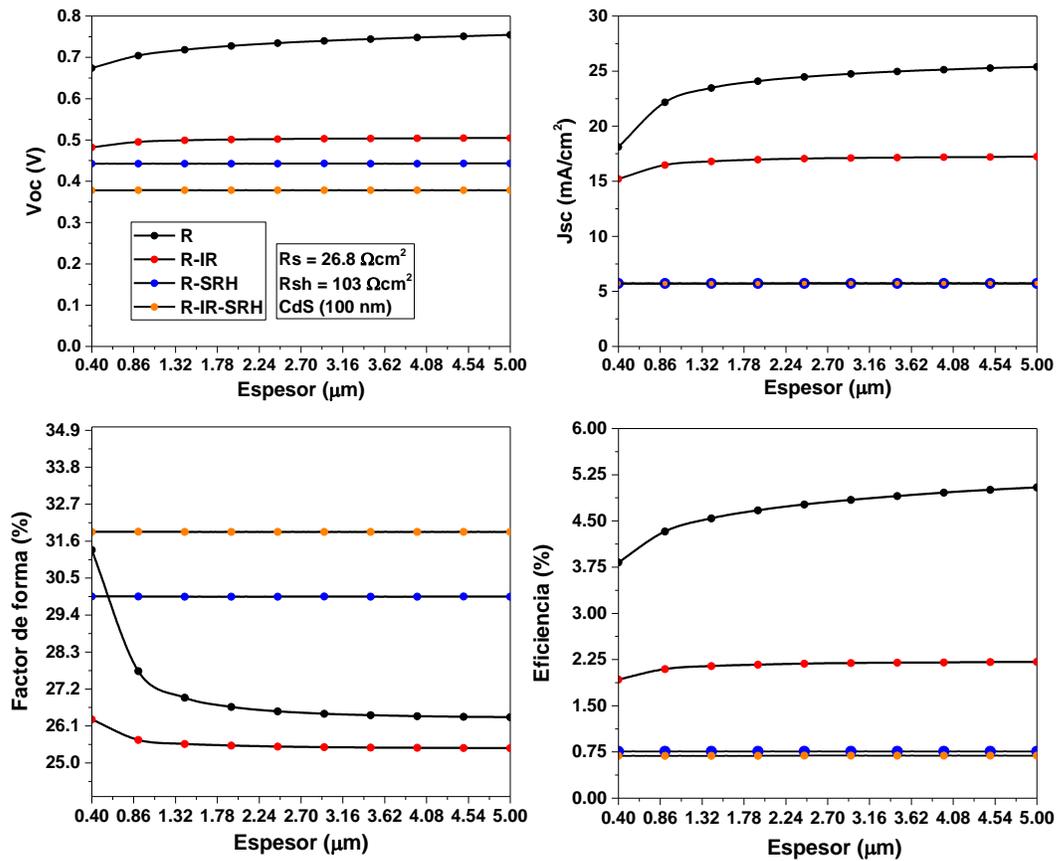


Figura 5-6. Variación de V_{oc} , J_{sc} , FF, y eficiencia de la celda solar en función del espesor del absorbedor bajo distintos mecanismos de recombinación: Radiativo (R), por defectos en la intercara SnSe/CdS (IR), Shockley-Read-Hall (SRH). El buffer tiene un espesor de 100 nm y las resistencias en serie y paralelo en el dispositivo son de $26.8 \Omega\text{cm}^2$ y $103 \Omega\text{cm}^2$, respectivamente.

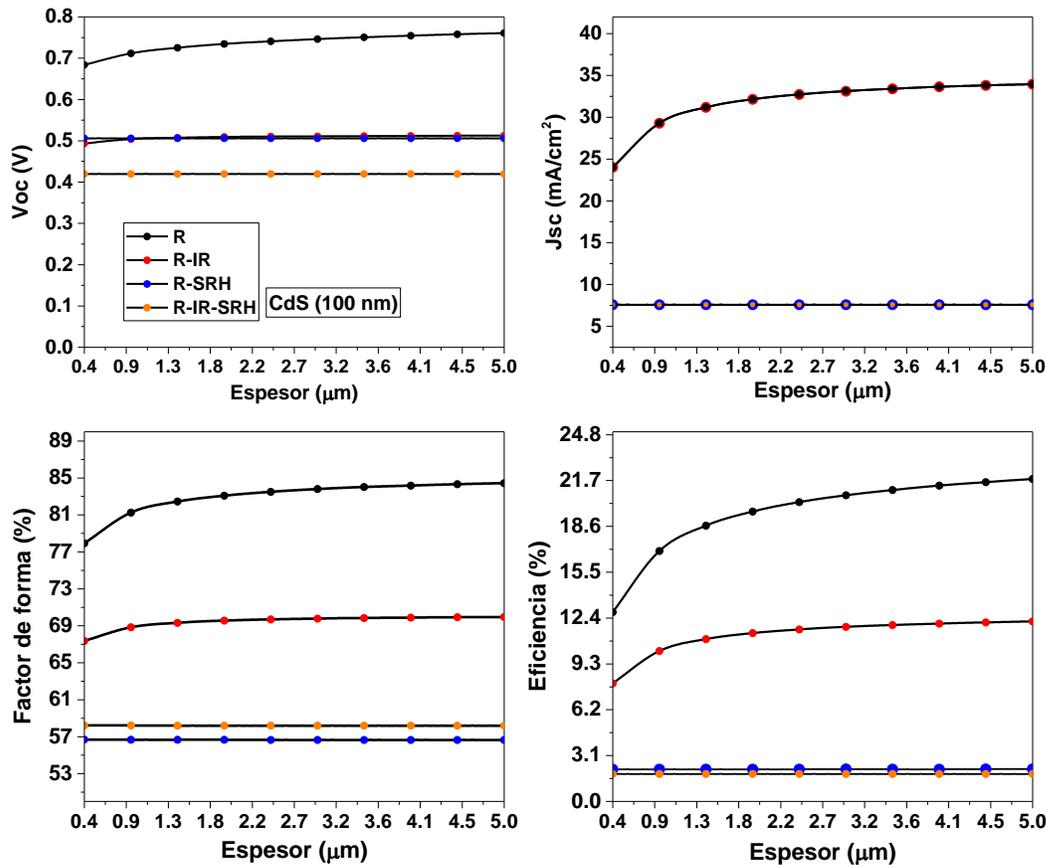


Figura 5-7. Variación de V_{oc} , J_{sc} , FF, y eficiencia de la celda solar en función del espesor absorbedor bajo distintos mecanismos de recombinación: Radiativo (R), por defectos en la intercara SnSe/CdS (IR), Shockley-Read-Hall (SRH). El buffer tiene un espesor de 100 nm y se consideran resistencias ideales.

Se puede apreciar que bajo recombinación radiativa y no radiativa por defectos en la intercara, se obtienen mejores características fotovoltaicas conforme aumenta el espesor del absorbedor, t_{SnSe} independientemente de los valores de resistencias en el dispositivo. Debido al alto coeficiente de absorción óptica del seleniuro de estaño, del orden de $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, el cual actúa como un factor de atenuación de la luz que se transmite en el material, la intensidad de la luz y por tanto la generación de portadores de carga se reduce significativamente a partir de a $1.7 \mu\text{m}$, por este motivo las características fotovoltaicas a partir de este espesor son muy cercanas entre sí y un espesor mayor no implica una mejora en las características. Para este espesor, $t_{SnSe} = 1.7 \mu\text{m}$, bajo recombinación radiativa y resistencias ideales se obtiene una eficiencia en torno al 18%, y aunque usualmente se busca un espesor que arroje la mejor eficiencia bajo el mecanismo de recombinación predominante, la elevada razón de recombinación de *Shockley-Read-Hall*, la cual

se mostró es la principal fuente de pérdida de eficiencia en la celda, origina pérdidas de corriente en la región de empobrecimiento tales que dan como resultado bajos valores de J_{sc} , V_{oc} , y eficiencia, muy cercanos entre sí para distintos espesores, a lo cual, si se considera el efecto de todos los mecanismos actuando simultáneamente, se obtienen los valores aún más bajos de igual forma muy ceros entre sí, por lo que no se puede distinguir un espesor que represente alguna ventaja en términos de eficiencia. En términos de las propiedades de transporte de los portadores de carga, esto se debe a los tan bajos valores de longitud de difusión y tiempo de vida media de los electrones en el absorbedor debido a la presencia de defectos de volumen y la elevada velocidad de recombinación superficial en la intercara debido a los defectos superficiales. En celdas solares que emplean a otros calcogenuros metálicos como material absorbedor se ha demostrado que la reducción de los defectos en el absorbedor y en la intercara constituye una vía a través de la cual obtener mejores valores en las características fotovoltaicas [63]–[65].

Tal es el caso de las celdas basadas en sulfuro de estaño en las cuales se ha logrado alcanzar eficiencias en torno al 4% [59], [66], y sulfuro seleniuro de antimonio para las cuales distintos estudios de carácter teórico predicen valores de eficiencia de hasta 29 % [64], [65], para tiempos de vida media de portadores minoritarios en el absorbedor del orden de los milisegundos y muy bajas velocidades de recombinación superficial en la intercara, logrado únicamente mediante la reducción de la densidad de defectos de volumen e intercara.

5.3 Influencia de la densidad de defectos de volumen en SnSe y en la intercara SnSe/CdS sobre las características J-V

En las secciones anteriores se analizó el efecto de los tres mecanismos de recombinación que se tienen en consideración que están actuando en la celda solar SnSe/CdS con el fin de determinar aquel que tiene el mayor impacto negativo sobre las características fotovoltaicas con distintos espesores del buffer y el absorbedor en un dispositivo con resistencias ajustadas y resistencias ideales. Resultado de este análisis se obtuvo que cuando únicamente el mecanismo de recombinación *Shockley-Read-Hall* está presente (y el radiativo, que siempre lo está) los valores de corriente de corto circuito, voltaje de circuito abierto y eficiencia son más bajos en comparación con los valores obtenidos cuando solo se consideran las pérdidas debido a la recombinación en la intercara SnSe/CdS sin importar cual sea el espesor de las películas de CdS y SnSe que se estén empleando. Bajo estos mecanismos de recombinación, las eficiencias que se consiguen no superan el 3%. Sin embargo, se observó que cuando se toma en cuenta únicamente el mecanismo de recombinación radiativa, la celda sí es sensible a cambios en su geometría y a partir de este comportamiento se obtuvieron los espesores que dan lugar a las mejores características fotovoltaicas. Para un buffer de 50 nm manteniendo el espesor del absorbedor en 800 nm se logra una eficiencia cercana al 17 % bajo resistencias ideales y para un absorbedor de 1.7 μm manteniendo el espesor del buffer en 100 nm, se logra una eficiencia cercana al 18.7% también bajo resistencias ideales, y esto considerando limitantes como lo son las capacidades técnicas en el procesamiento de películas delgadas en el caso del buffer o el costo-beneficio de emplear más material a cambio de una mejora mínima en la eficiencia en el caso del absorbedor, lo cual restringe que tan delgada puede ser el buffer o grueso el absorbedor, respectivamente. Dado que mejoras en la geometría del dispositivo no implican mejores eficiencias cuando el dispositivo está operando de manera realista (con sus defectos), queda claro que la recombinación no radiativa afecta de manera muy severa a las características. Se ha descrito con anterioridad que los defectos en el volumen del absorbedor influyen en la longitud de difusión y tiempo de vida media de los portadores de carga, y los defectos superficiales en la intercara entre el absorbedor y el buffer, en la velocidad de recombinación superficial en la unión metalúrgica. Por lo que, para poder definir un régimen de defectos que el dispositivo pueda tolerar para garantizar una buena eficiencia, hay

que determinar en qué medida la densidad de defectos influye en la recombinación y para esto se varían simultáneamente la densidad de defectos en SnSe, N_t , de $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ hasta $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ y la densidad de defectos en la intercara SnSe/CdS, N_{ts} , de $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ hasta $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Como ya se ha mencionado antes, se espera que las características fotovoltaicas se encuentren entre las que se obtienen con las resistencias ajustadas al modelo y las que se obtienen bajo resistencias ideales.

En la Figura 5-8 a) se muestra que para una densidad de defectos en el absorbedor en el orden de $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ y una densidad de defectos en la intercara de $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ se obtiene una eficiencia máxima de 4.5% con resistencias, mientras que en la Figura 5-8 b) se muestra que para la misma densidad de defectos en el absorbedor y en la intercara, se obtiene una eficiencia máxima de 19.4%. El comportamiento de la eficiencia con la densidad de defectos en ambos casos es muy similar, y difiere principalmente en los valores que esta característica presenta. Para comprender este comportamiento, es necesario describir cómo se comportan las características de las cuales depende la eficiencia.

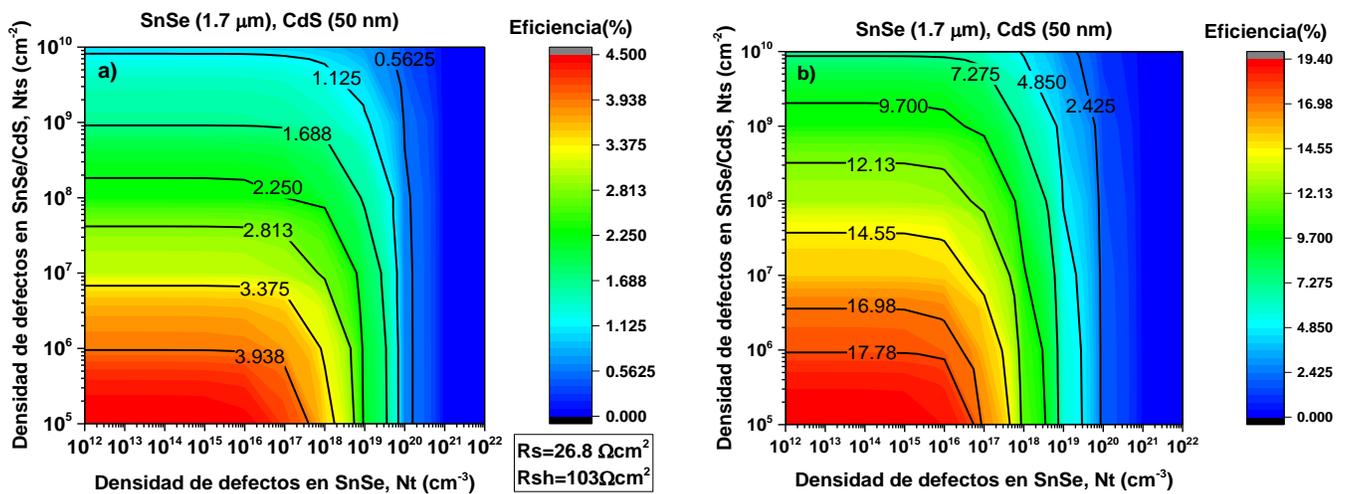


Figura 5-8. Eficiencia en dependencia de la densidad de defectos en SnSe y la densidad de defectos la intercara SnSe/CdS. con resistencias, a), y resistencias ideales, b).

En la Figura 5-9 b), se observa que J_{SC} , varía únicamente con la densidad de defectos en el absorbedor, y se mantiene en torno a 29 mA/cm^2 por debajo de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ sin importar la densidad de defectos en la intercara, comportamiento que no se observa en la Figura 5-9 a), la cual corresponde al caso con resistencias ajustadas. Este comportamiento ya se podía predecir desde la sección 5.1, en la cual la figura 31 b), mostró como J_{SC} no presenta pérdidas por recombinación en la intercara cuando las resistencias son ideales y se ha atribuido a pérdidas de corriente en la unión despreciables.

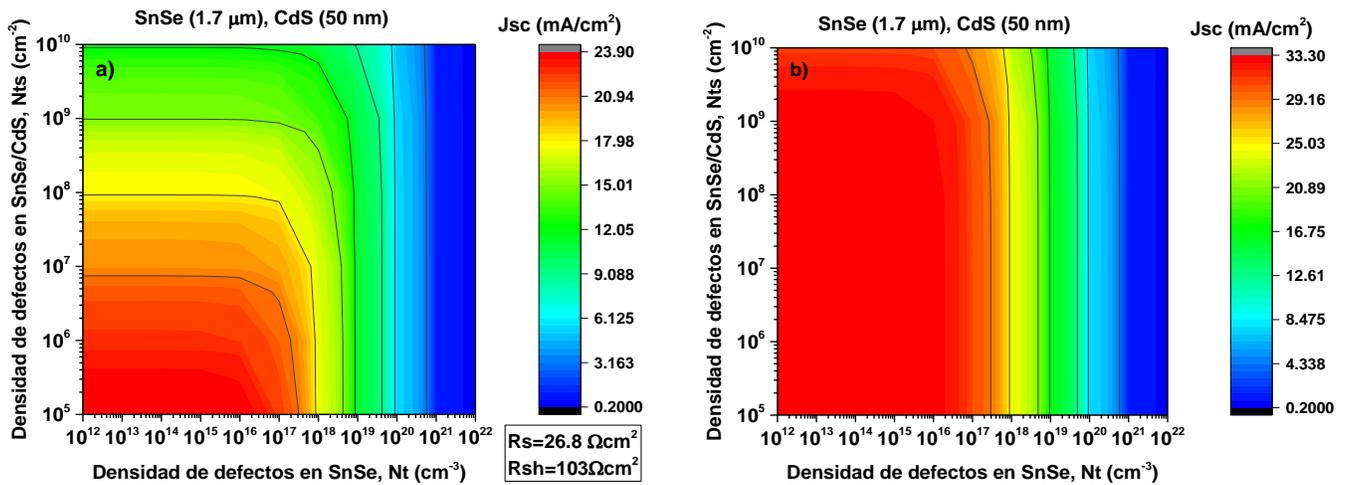


Figura 5-9. Densidad de corriente de corto circuito en dependencia de la densidad de defectos en SnSe y la densidad de defectos la intercara SnSe/CdS. con resistencias, a), y resistencias ideales, b).

En la Figura 5-10 a) y Figura 5-10 b), se aprecia que V_{oc} se comporta muy similar en ambos casos. Por debajo de una densidad de defectos en el absorbedor de $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ se muestra sensible a la variación de la densidad de defectos en la intercara, con valores que van de aproximadamente 0.4 V hasta 0.7 V conforme la densidad de defectos superficiales disminuye de $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ hasta $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Esto se ha observado en el modelado de celdas basadas en otros calcogenuros metálicos en los cuales el mecanismo de recombinación predominante es también el mecanismo de recombinación SRH [65].

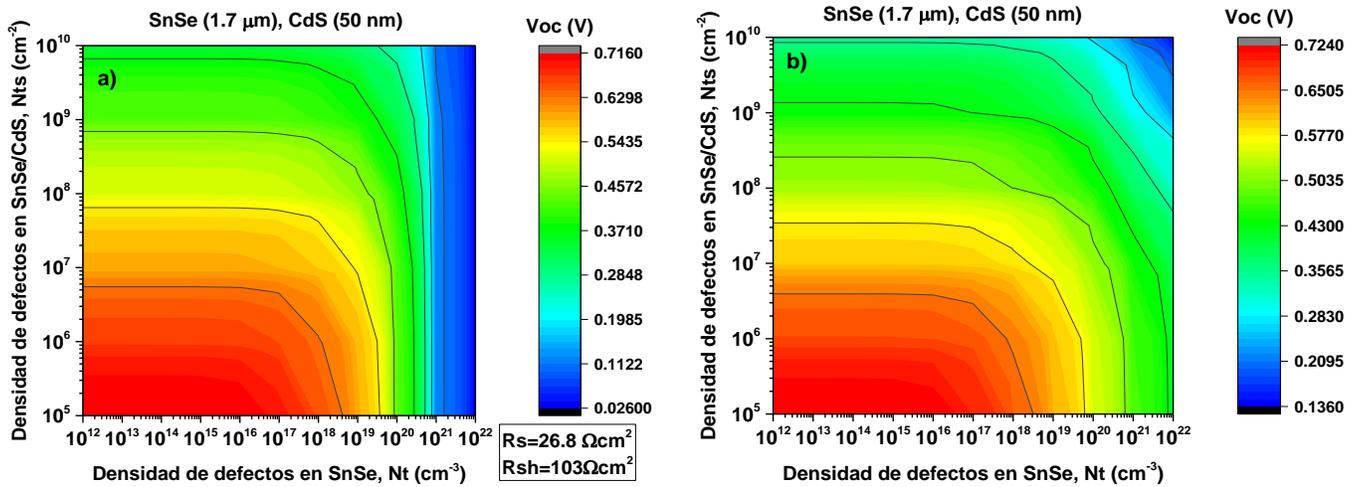


Figura 5-10. Voltaje de circuito abierto en dependencia de la densidad de defectos en SnSe y la densidad de defectos la intercara SnSe/CdS. con resistencias, a), y resistencias ideales, b).

Finalmente, para poder fundamentar el comportamiento de la eficiencia, es necesario describir el comportamiento del factor de forma. En la Figura 5-11 a) y la Figura 5-11 b), se muestra que para una densidad de defectos por encima de $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, se presentan los valores más bajos de factor de forma en cada uno de los casos, con valores en torno a 26% y 40%, respectivamente. Por otro lado, en la Figura 5-11 a), a diferencia de la Figura 5-11 b), el factor de forma no es sensible a la densidad de defectos en la intercara por debajo de una densidad de defectos en el absorbedor del orden $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y presenta valores también muy bajos en torno al 26%.

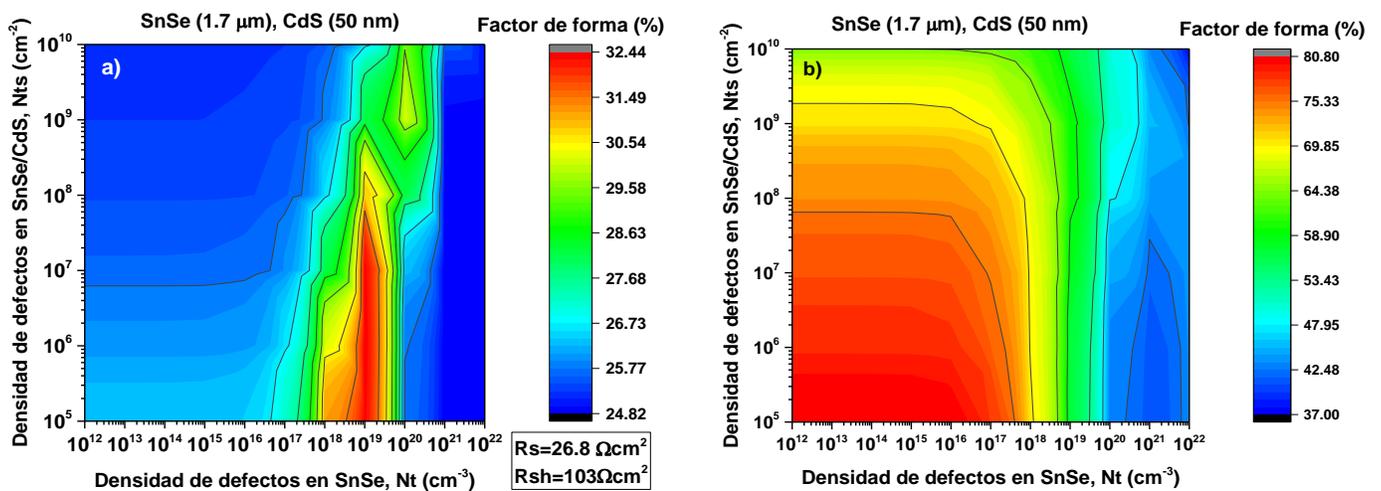


Figura 5-11. Factor de forma en dependencia de la densidad de defectos en SnSe y la densidad de defectos la intercara SnSe/CdS. con resistencias, a), y resistencias ideales, b).

Este comportamiento, así como el del resto de las características influye de manera determinante en la eficiencia de la celda. Con el fin de ilustrar de mejor manera los resultados en la eficiencia, consideremos la forma de la ecuación de la eficiencia de la celda.

$$\eta = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{in}}$$

El producto de FF , V_{oc} , y J_{sc} determinan el valor que esta tendrá dependiendo del valor que cada una de estas características posea para cada valor de N_t y N_{ts} según se consideren o no R_s y R_{sh} , tal y como se muestra en las gráficas de contorno anteriores. Por tanto, en el caso en que se consideran las resistencias representativas en el dispositivo, si se toma el producto de V_{oc} y J_{sc} el comportamiento que resulte sería muy similar a cualquiera de las dos cantidades en función de la densidad de defectos en SnSe y en la intercara SnSe/CdS ya que ambos muestran una dependencia similar a estas cantidades. En este contexto, al introducir el factor de forma a la ecuación, se reducen los valores obtenidos de $V_{oc} \cdot J_{sc}$ al nivel mostrado en la Figura 5-8 a). De manera similar, en el caso en que se consideran resistencias ideales en el dispositivo, se puede apreciar que algo similar ocurre si se considera en primer lugar el producto $FF \cdot V_{oc}$, y se observa que J_{sc} , en contraste con el caso anterior, al verse implicado en la ecuación de la eficiencia de la celda, da como resultado valores de eficiencia mayores y los cuales se presentan en la Figura 5-8 b).

A pesar de que la eficiencia máxima, de 19.4%, se obtiene consistentemente para la mínima densidad de defectos en el absorbedor y la mínima densidad de defectos en la intercara, optimizar a la celda solar mediante estos parámetros no es tan simple como tomar estos valores, ya que, experimentalmente hay muchos factores que dan lugar a una alta densidad de defectos.

Los factores que influyen en la densidad de defectos superficiales en la intercara son un deficiente acople reticular entre los materiales que conforman la unión $p-n$ lo cual es producto de la falta de pasivación en el material sobre el que se deposite el otro material necesario para conformar la unión o bien por la diferencia entre un tipo de red cristalina y las respectivas constantes de red. Se ha demostrado, por ejemplo, que mediante tratamientos químicos es posible pasivar la superficie del absorbedor previo al depósito del buffer reduciendo la densidad de defectos en la intercara [67]. Otro ejemplo, es el uso de grabado con iones reactivos (RIE) para pasivar la superficie semiconductores como GaN , $AlGaN$, $GaAs$, y InP , algunos de los cuales tienen potencial como

absorbedores o buffer en celdas solares. Empleando los parámetros adecuados a cada material durante la ejecución de la técnica se ha conseguido mejorar las características óhmicas en entre heteroestructuras conformadas por estos materiales [68]–[70]. Además de semiconductores del grupo *III – V*, es posible aplicar esta técnica en semiconductores del grupo *II – VI*, entre los cuales se encuentran CdS [71]. Adicionalmente, se ha probado que, mediante algunas variaciones de esta técnica (ICP-RIE), que en heteroestructuras *p-Si /n-CdS* es posible reducir las irregularidades que se presentan en la intercara aplicando el tratamiento al absorbedor, lo cual influye en un crecimiento ordenado del buffer sin afectar las propiedades de la intercara y dando como resultado una heterounión con una baja densidad de defectos en la intercara y mejores características fotovoltaicas [72].

Por otro lado, la densidad de defectos en el volumen del absorbedor depende de las técnicas que se emplean para fabricar el material. Hay técnicas que, debido a los principios en los que se basan, permiten tener un mayor control estequiométrico o sobre la cristalinidad de las películas que se obtienen a diferencia de otras. Por ejemplo, mediante crecimiento epitaxial por haces moleculares se obtienen películas de SnSe con propiedades optoelectrónicas adecuadas para su utilización como absorbedor en celdas solares de película delgada, y además el análisis por espectroscopia de rayos X muestra las películas obtenidas presenta estequiometría muy similar entre sí y la prevalencia de una única fase, mientras que las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran que las películas no presentan grietas o porosidades [73], esto indica que las películas que se obtienen mediante esta técnica presentan un crecimiento ordenado y buena calidad. Por otro lado, el uso de técnicas como el depósito por evaporación química, o depósito por baño químico prometen resultados diversos, sin embargo, en general no ofrecen un control preciso sobre la composición de las películas resultantes y en algunos casos las películas muestran grietas, porosidades, o no recubren completamente el sustrato, a pesar de que esta última técnica es muy empleada para la síntesis de calcogenuros metálicos por ser económica y permitir producir películas de distintos espesores y en grandes áreas [74]–[76]. Teniendo en consideración lo descrito anteriormente, la densidad de defectos en la intercara y en el absorbedor dependerá del tratamiento de la superficie de los semiconductores que conforman la unión o la técnica empleada en su síntesis. Con el fin de optimizar el dispositivo se empleará una densidad de defectos superficiales en la intercara de $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, y una densidad de defectos de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, bajo el entendido de que es necesario hacer una revisión más exhaustiva con el fin de determinar qué técnicas y bajo que parámetros es posible obtener dicha densidad de defectos.

5.4 Celda solar SnSe/CdS sin optimizar contra la celda solar optimizada.

En esta sección se comparan las curvas J-V y de eficiencia cuántica externa de la celda solar basada en SnSe/CdS en dos configuraciones, la primera es con los parámetros que se obtuvieron en la etapa de calibración del modelo y la segunda configuración corresponde a los parámetros que se obtuvieron en el análisis que la variación de los espesores de las películas que conforman la unión *p-n* y la variación de la densidad de defectos en la intercara y el volumen del absorbedor tienen sobre las características fotovoltaicas. Los parámetros de cada configuración y los de la celda solar optimizada con resistencias se resumen en la Tabla 5-2.

Parámetros	Shinde et al. (SCAPS)	Optimizada con resistencias ideales	Optimizada con resistencias
t_{CdS}, t_{SnSe}	100 nm, 800 nm	50 nm, 1.7 μ m	50 nm, 1.7 μ m
R_s, R_{sh}	26.8 Ω cm ² , 103 Ω cm ²	0, muy grande	0.5 Ω cm ² , 760 Ω cm ²
N_{ts}	1.5x10 ⁷ cm ⁻²	1x10 ⁶ cm ⁻²	1x10 ⁶ cm ⁻²
$N_{t,SnSe}$	1x10 ²⁰ cm ⁻³	1x10 ¹⁶ cm ⁻³	1x10 ¹⁶ cm ⁻³

Tabla 5-2. Parámetros bajo los cuales se obtienen las curvas J-V y de EQE del modelo ajustado, la celda optimizada, y la celda optimizada con valores de resistencia distintos a los ideales.

En la Figura 5-12, se muestran las tres curvas de densidad de corriente contra voltaje de la celda solar en distintas configuraciones. La curva en color negro corresponde al ajuste que se realizó en el modelo a partir de un reporte experimental previo y en la tabla que se incluye en la misma Figura 5-12 se observa que las características son muy pobres en comparación con las características de las celdas optimizadas, particularmente J_{sc} es aproximadamente a una sexta parte de la que se presenta en cualquiera de las celdas optimizadas, mientras que V_{oc} es cerca de la mitad. Por este motivo, se puede decir que las pérdidas de corriente en la celda son las que mayormente afectan a la eficiencia por encima de las pérdidas debido a un menor V_{oc} . Además, en la tabla de la Figura 5-12 se puede ver que la eficiencia de la celda solar optimizada es entorno al 17.3% con resistencias ideales y un factor de forma cercano al 79%.

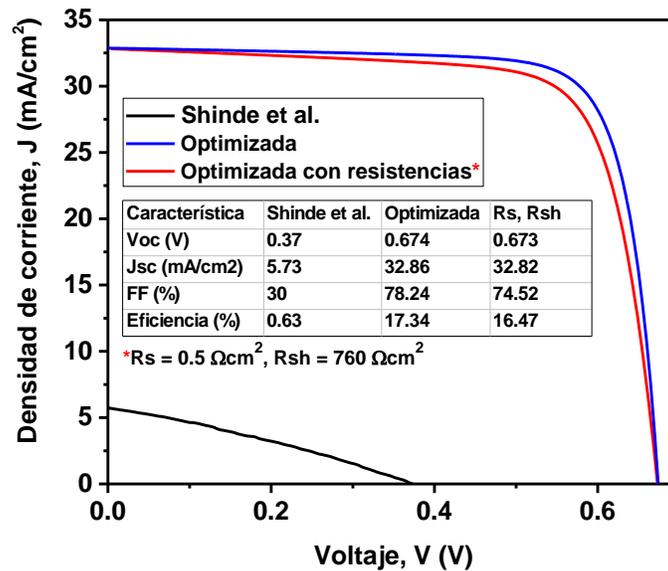


Figura 5-12. Curvas J-V de las tres configuraciones: El modelo ajustado al reporte experimental, el modelo de celda solar optimizada y el modelo de celda solar optimizada con resistencias. Se muestra la tabla con las características fotovoltaicas de cada uno.

Si bien estos valores se ven beneficiados por el hecho de tener resistencias ideales en el dispositivo, no es determinante, pues si se toman valores de resistencias en serie y en paralelo distintos a los ideales y considerados como deseables, se tiene una eficiencia de 16.4% y un factor de forma de 75%. El diagrama de banda de la celda optimizada aparece en la Figura 5-13, y muestra la relación entre la diferencia en los cuasi niveles de energía de Fermi y el voltaje de la celda, cuando se alcanza el voltaje de circuito abierto, es cuando estos niveles de Fermi se encuentran más distante.

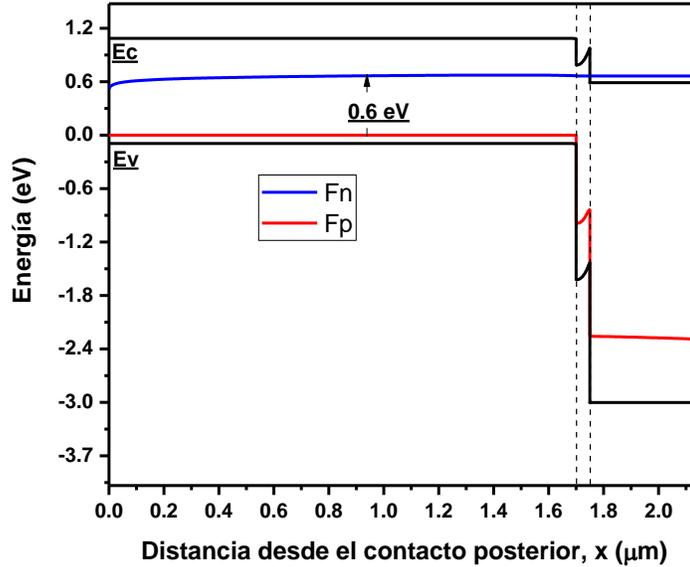


Figura 5-13. Diagrama de bandas de la celda solar SnSe/CdS optimizada, se puede ver que la diferencia de los cuasi niveles de energía de Fermi es el voltaje máximo, V_{oc} .

En la Figura 5-14 se muestra la eficiencia cuántica externa de la celda solar correspondiente al modelo ajustado a partir del reporte experimental, misma que se ha simulado en SCAPS ya que no se incluye en el reporte, y la correspondiente al modelo de celda optimizada. La eficiencia cuántica externa representa a la eficiencia con la cual un portador de carga generado por un fotón incidente con determinada longitud de onda llega a la región de empobrecimiento y en consecuencia es colectado por la celda y aporta a la densidad de corriente fotogenerada. La eficiencia cuántica externa depende de factores como la absorción óptica de los materiales que conforman la celda, y la longitud de difusión y tiempo de vida media de los portadores de carga, principalmente de los portadores minoritarios. Como se puede apreciar, hay un incremento muy significativo en la colección de portadores hasta valores comparables con el caso en el cual se tiene únicamente recombinación radiativa en el absorbedor, hecho que se refleja en el incremento de J_{sc} en las dos celdas optimizadas y que es consistente con lo que se ha descrito en celdas basadas en SnS [77]. Este incremento es producto de la optimización de la geometría de la celda y de la densidad de defectos en el volumen del absorbedor. Tal y como se ha reportado con anterioridad, al tomar en el buffer un espesor delgado las longitudes de onda por debajo de 500 nm no son absorbidas favoreciendo la generación de pares electrón-hueco en la región de empobrecimiento en el

absorbedor, además, el hecho de tener un absorbedor con espesor mayor contribuye mediante un mejor aprovechamiento de la absorción óptica [59]. Por otro lado, la densidad de defectos elegida conlleva una longitud de difusión y tiempo de vida media tales que permiten que los portadores de carga generados a distintas profundidades de la celda lleguen a la región de empobrecimiento, es por este último motivo por el cual se tiene un incremento uniforme en todo el rango de longitudes de onda. Finalmente, es importante mencionar que la densidad de defectos superficiales en la intercara y la presencia de resistencias en serie y paralelo, y los cuales están relacionados, no afectan a la eficiencia cuántica externa, pues la recombinación en la intercara es un proceso que ocurre después de la colección de los portadores en la región de empobrecimiento, motivo por el cual la curva de la celda solar optimizada es la misma sin importar que se consideren resistencias ideales o reales.

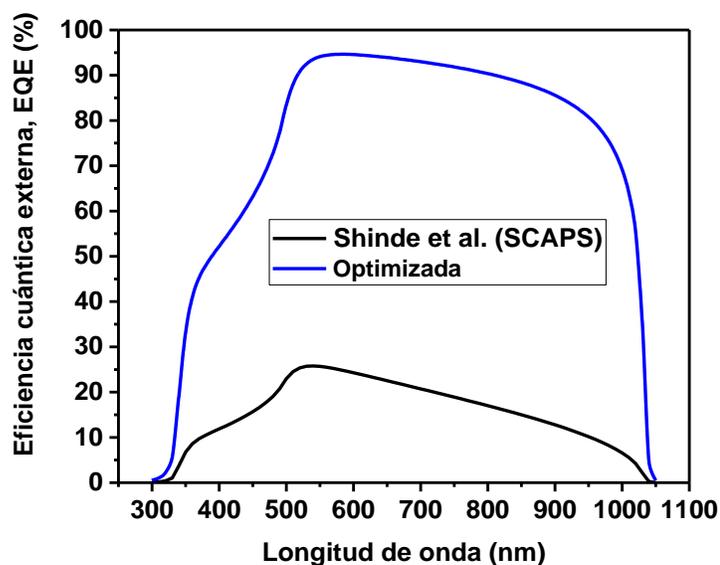


Figura 5-14. Eficiencia cuántica externa de las tres configuraciones de la celda. En negro, se tiene la curva simulada del modelo ajustado al reporte experimental y en azul la curva de las dos celdas optimizadas, con y sin resistencias ideales.

6 Conclusión

En este trabajo se realizó un modelo de celda solar basada en la heteroestructura de seleniuro de estaño y sulfuro de cadmio a partir de un reporte experimental con el fin de estudiar el impacto de los mecanismos de recombinación radiativo de banda a banda, Shockley-Read-Hall, y por defectos en la intercara SnSe/CdS. Además, se empleó el modelo para optimizar las características fotovoltaicas mediante la variación de la densidad de defectos de volumen en el absorbedor, la densidad de defectos superficiales en la intercara SnSe/CdS, y los espesores del absorbedor y buffer.

El mecanismo de recombinación Shockley-Read-Hall debido a la presencia de defectos en el volumen del absorbedor ha demostrado limitar en mayor medida la densidad de corriente y voltaje máximo en la celda solar que en conjunto con el efecto de las resistencias en serie y en paralelo conduce a un pobre factor de forma y por tanto a una baja eficiencia de conversión en las celdas solares SnSe/CdS. Las razones a las cuales se les atribuyen estas pérdidas de corriente y voltaje son debido a los bajos tiempos de vida media y longitud de difusión de los portadores minoritarios en SnSe. Como resultó en el análisis de la recombinación al variar la densidad de defectos en el volumen y en la intercara, hay un rango de densidad de defectos para el cual tanto la longitud de difusión como el tiempo de vida media aumenta permitiendo una mayor presencia de portadores fotogeneradores en el absorbedor y con ello un mayor voltaje de circuito abierto y mayor densidad de corriente de corto circuito debido al mayor número de portadores de carga migrando hacia el circuito exterior de la celda.

Con respecto a la optimización, se demostró que mediante la selección de parámetros apropiados la celda exhibió una mayor eficiencia de conversión debido a que se consiguió aumentar tanto la densidad de corriente de corto circuito como el voltaje de circuito abierto. En la optimización, no todos los parámetros contribuyeron a lograr tal valor de eficiencia, ya que, en el modelo, una alta densidad de defectos en el absorbedor afecta el desempeño de la celda de forma tal que ni los cambios en el espesor de las películas de SnSe y CdS, ni considerar resistencias ideales en el dispositivo ofrecen un mejor desempeño. Esta situación cambia drásticamente conforme se disminuye la densidad de defectos. Es por ello por lo que bajo el mecanismo de recombinación

radiativo, que es el caso límite de tener una nula densidad de defectos de volumen en SnSe, se tomaron valores de espesor del absorbedor y buffer de $1.7 \mu m$ y $50 nm$. Con estos valores se optó por variar la densidad de defectos en el volumen del absorbedor y la intercara, lo que condujo a valores de $N_{ts} = 1 \times 10^6 cm^{-2}$ y $N_t = 1 \times 10^{16} cm^{-3}$, que con valores de resistencia deseables en una celda solar $R_s = 0.5 \Omega cm^2$ y $R_{sh} = 760 \Omega cm^2$ se obtiene una eficiencia de conversión de 16.5% que no difiere mucho del 17.3% cuando se emplean resistencias ideales.

Este trabajo ha permitido demostrar mediante un modelo, aún perfectible, que es factible desarrollar una celda solar con buena eficiencia empleando seleniuro de estaño como absorbedor si sus características son las correctas. Sin embargo, hay algunos aspectos que se pudieran considerar en el modelo con el fin de obtener resultados más precisos en futuras simulaciones. Por ejemplo, considerar pérdidas por reflexión y transmisión en las superficies de la celda, una distribución de defectos en lugar de un único nivel de energía, incluir distintos defectos, un perfil de absorción de los materiales que se haya obtenido en el laboratorio, contar con otras caracterizaciones de la celda solar para la validación numérica, entre otros. Además, hay algunos otros parámetros como la densidad de aceptores y donores en el absorbedor y buffer respectivamente que podrían conducir a mejores características fotovoltaicas. Finalmente, este modelo puede servir de base para otros más complejos como por ejemplo emplear $SnSe_{1-x}S_x$ como absorbedor u otro buffer tal como $Cd_{1-x}Zn_xS$, u otras heteroestructuras.

7 Bibliografía.

- [1] D. Shi, Y. Zeng, and W. Shen, “Perovskite/c-Si tandem solar cell with inverted nanopramids: Realizing high efficiency by controllable light trapping,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. October, pp. 1–10, 2015, doi: 10.1038/srep16504.
- [2] M. G. Ju *et al.*, “Toward Eco-friendly and Stable Perovskite Materials for Photovoltaics,” *Joule*, vol. 2, no. 7, pp. 1231–1241, 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.04.026.
- [3] M. Parenteau and C. Carlone, “Influence of temperature and pressure on the electronic transitions in SnS and SnSe semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 8, pp. 5227–5234, 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.41.5227.
- [4] N. Kumar, V. Sharma, U. Parihar, R. Sachdeva, N. Padha, and C. J. Panchal, “Structure, Optical and electrical characterization of tin selenide thin films deposited at room temperature using thermal evaporation method,” *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 3, no. 1 PART 1, pp. 117–126, 2011.
- [5] W. Shi *et al.*, “Tin Selenide (SnSe): Growth, Properties, and Applications,” *Adv. Sci.*, vol. 5, no. 4, 2018, doi: 10.1002/advs.201700602.
- [6] E. Barrios-Salgado, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, “Chemically Deposited SnSe Thin Films: Thermal Stability and Solar Cell Application,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 3, no. 8, pp. Q169–Q175, 2014, doi: 10.1149/2.0131408jss.
- [7] J. G. Yu, A. S. Yue, and O. M. Stafsudd, “Growth and electronic properties of the SnSe semiconductor,” *J. Cryst. Growth*, vol. 54, no. 2, pp. 248–252, 1981, doi: 10.1016/0022-0248(81)90469-3.
- [8] V. R. Minnam Reddy *et al.*, “ α -SnSe thin film solar cells produced by selenization of magnetron sputtered tin precursors,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 176, no. September 2017, pp. 251–258, 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2017.12.003.
- [9] S. R. Alharbi and A. A. A. Darwish, “Heterostructure of GeSe_{2-x}Sn_x/n-Si solar cells: electronic properties and improvement of photoelectrical performance,” *Appl. Phys.*

A, vol. 125, no. 6, p. 391, 2019, doi: 10.1007/s00339-019-2674-x.

- [10] K. F. Abd El-Rahman, A. A. A. Darwish, and E. A. A. El-Shazly, “Electrical and photovoltaic properties of SnSe/Si heterojunction,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 25, pp. 123–129, 2014, doi: 10.1016/j.mssp.2013.10.003.
- [11] R. Nandi *et al.*, “Vapor-Transport-Deposited Orthorhombic-SnSe Thin Films: A Potential Cost-Effective Absorber Material for Solar-Cell Applications,” *Sol. RRL*, vol. 6, no. 2, 2022, doi: 10.1002/solr.202100676.
- [12] S. Rühle, “Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 130, pp. 139–147, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.solener.2016.02.015.
- [13] P. Beltrán-Bobadilla *et al.*, “SnSe Solar Cells: Current Results and Perspectives,” *Gen. Chem.*, vol. 7, no. 1, pp. 200012–200012, 2021, doi: 10.21127/yaoyigc20200012.
- [14] D. V. Shinde, S. K. Min, M. M. Sung, N. K. Shrestha, R. S. Mane, and S. H. Han, “Photovoltaic properties of nanocrystalline SnSe-CdS,” *Mater. Lett.*, vol. 115, pp. 244–247, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2013.10.073.
- [15] C. E. Fritts, “On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use,” *Am. J. Sci.*, vol. s3-26, no. 156, pp. 465–472, Dec. 1883, doi: 10.2475/ajs.s3-26.156.465.
- [16] A. Einstein, “Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt,” *Ann. Phys.*, vol. 322, no. 6, pp. 132–148, 1905, doi: 10.1002/andp.19053220607.
- [17] R. K. Bedi and J. P. Singh, “FTO/SnSe Heterojunction for Photovoltaic Conversion,” in *1991 Solar World Congress*, vol. 792, Elsevier, 1992, pp. 447–451.
- [18] N. R. Mathews, “Electrodeposited tin selenide thin films for photovoltaic applications,” *Sol. Energy*, vol. 86, no. 4, pp. 1010–1016, 2012, doi: 10.1016/j.solener.2011.06.012.
- [19] Y. Mao, C. Xu, J. Yuan, and H. Zhao, “A two-dimensional GeSe/SnSe heterostructure

- for high performance thin-film solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 18, pp. 11265–11271, 2019, doi: 10.1039/C9TA01219B.
- [20] D. Pal and S. Das, “Numerical modeling and simulation for augmenting the photovoltaic response of HTL free perovskite solar cells,” *Mater. Today Proc.*, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.826>.
- [21] I. E. Tinedert, A. Saadoune, I. Bouchama, and M. A. Saeed, “Numerical modelling and optimization of CdS/CdTe solar cell with incorporation of Cu₂O HT-EBL layer,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 106, p. 109970, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109970>.
- [22] J. Nayak, D. K. Mishra, and P. Pattanaik, “Numerical modelling and simulation of a 1-D Silicon solar cell,” *Mater. Today Proc.*, vol. 41, pp. 451–454, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.233>.
- [23] A. Niemegeers and M. Burgelman, “MODELLING OF ac-CHARACTERISTICS SOLAR CELLS,” *IEEE Photovoltaics Spec. Conf.*, no. april, pp. 901–904, 1996.
- [24] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degraeve, “Modelling polycrystalline semiconductor solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 527–532, 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00825-1.
- [25] M. Minbashi, A. Ghobadi, M. H. Ehsani, H. Rezagholipour Dizaji, and N. Memarian, “Simulation of high efficiency SnS-based solar cells with SCAPS,” *Sol. Energy*, vol. 176, no. August, pp. 520–525, 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.10.058.
- [26] I. T. Bello, Y. A. Odedunmoye, O. Adedokun, H. A. Shittu, and A. O. Awodugba, “Numerical Simulation of Sandwiched Perovskite-Based Solar Cell Using Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS-1D),” *J. Niger. Soc. Phys. Sci.*, pp. 57–61, Oct. 2019, doi: 10.46481/jnsps.2019.11.
- [27] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [28] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, 3rd editio., vol. 507. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004.

- [29] M. Patel and A. K. Karamalidis, "Germanium: A review of its US demand, uses, resources, chemistry, and separation technologies," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 275, p. 118981, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.118981.
- [30] L. V. Titova, B. M. Fregoso, and R. L. Grimm, "Group-IV monochalcogenides GeS, GeSe, SnS, SnSe," in *Chalcogenide*, Elsevier, 2020, pp. 119–151.
- [31] K. Persson, "Materials Data on SnSe (SG:62) by Materials Project," 2014. <https://materialsproject.org/materials/mp-691/>.
- [32] Y. Huang *et al.*, "First-principles study on intrinsic defects of SnSe," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 44, pp. 27612–27618, 2017, doi: 10.1039/c7ra03367b.
- [33] L. D. Zhao, C. Chang, G. Tan, and M. G. Kanatzidis, "SnSe: A remarkable new thermoelectric material," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 10, pp. 3044–3060, 2016, doi: 10.1039/c6ee01755j.
- [34] S. Kumar, M. K. Bansal, V. Kumar, and A. Kumar, "Thickness modulated optoelectronic properties of SnSe thin films prepared by CBD," *Mater. Today Proc.*, no. xxxx, pp. 18–20, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.03.633.
- [35] V. R. Minnam Reddy, S. Gedi, B. Pejjai, and C. Park, "Perspectives on SnSe-based thin film solar cells: A comprehensive review," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 6, pp. 5491–5508, 2016, doi: 10.1007/s10854-016-4563-9.
- [36] S. J. Ikhmayies and R. N. Ahmad-Bitar, "A study of the optical bandgap energy and Urbach tail of spray-deposited CdS:In thin films," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. 221–227, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.jmrt.2013.02.012.
- [37] K. Persson, "Materials Data on CdS (SG:186) by Materials Project," 2014. <https://materialsproject.org/materials/mp-672/>.
- [38] K. L. Chopra and S. R. Das, *Thin Film Solar Cells*. Boston, MA: Springer US, 1983.
- [39] R. Guo, X. Wang, Y. Kuang, and B. Huang, "First-principles study of anisotropic thermoelectric transport properties of IV-VI semiconductor compounds SnSe and SnS," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 92, no. 11, pp. 1–13, 2015,

doi: 10.1103/PhysRevB.92.115202.

- [40] H. S. Im *et al.*, “Facile phase and composition tuned synthesis of tin chalcogenide nanocrystals,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 26, p. 10349, 2013, doi: 10.1039/c3ra40869h.
- [41] H. Şafak, M. Merdan, and Ö. F. Yüksel, “Dispersion analysis of SnS and SnSe,” *Turkish J. Phys.*, vol. 26, no. 5, pp. 341–347, 2002.
- [42] C. H. Ho, W. Y. Lin, L. C. Chao, K. Y. Lee, J. Inagaki, and H. C. Hsueh, “Study of Structural, Thermoelectric, and Photoelectric Properties of Layered Tin Monochalcogenides SnX (X = S, Se) for Energy Application,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 5, pp. 4896–4905, 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00481.
- [43] S. H. Demtsu and J. R. Sites, “Effect of back-contact barrier on thin-film CdTe solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 510, no. 1–2, pp. 320–324, 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2006.01.004.
- [44] A. Kumar and A. D. Thakur, “Role of contact work function, back surface field, and conduction band offset in Cu₂ZnSnS₄ solar cell,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 57, no. 8, 2018, doi: 10.7567/JJAP.57.08RC05.
- [45] T. Minami, “Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 4, 2005, doi: 10.1088/0268-1242/20/4/004.
- [46] M. Burgelman, K. Decock, A. Niemegeers, J. Verschraegen, and S. Degrave, “SCAPS manual version: 13 february 2019,” no. may. p. 135, 2019.
- [47] J. Nelson, *THE PHYSICS OF SOLAR CELLS*. Imperial College Press, 2003.
- [48] O. Gunawan, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, “Loss mechanisms in hydrazine-processed Cu₂ZnSn(Se,S)₄ solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 23, pp. 2008–2011, 2010, doi: 10.1063/1.3522884.
- [49] H. J. Pauwels and G. Vanhoutte, “The influence of interface state and energy barriers on the efficiency of heterojunction solar cells,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 5, pp. 649–667, Apr. 1978, doi: 10.1088/0022-3727/11/5/009.

- [50] R. Scheer and H. Schock, *Chalcogenide Photovoltaics*. 2011.
- [51] J. H. Simmons and K. S. Potter, *Optical Materials*, 1st ed. San Diego: Academic press, 2000.
- [52] J. L. Gray, “The Physics of the Solar Cell,” in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011, pp. 82–129.
- [53] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Wiley, 2010.
- [54] H. J. Hovel, *Solar cells*, vol. 76. 1975.
- [55] M. Burgelman, K. Decock, S. Khelifi, and A. Abass, “Advanced electrical simulation of thin film solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 296–301, May 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2012.10.032.
- [56] F. Baig, Y. H. Khattak, S. Ullah, B. M. Soucase, S. Beg, and H. Ullah, “Numerical analysis a guide to improve the efficiency of experimentally designed solar cell,” *Appl. Phys. A*, vol. 124, no. 7, p. 471, Jul. 2018, doi: 10.1007/s00339-018-1877-x.
- [57] M. Courel, J. A. Andrade-Arvizu, and O. Vigil-Galán, “The role of buffer/kesterite interface recombination and minority carrier lifetime on kesterite thin film solar cells,” *Mater. Res. Express*, vol. 3, no. 9, pp. 1–14, 2016, doi: 10.1088/2053-1591/3/9/095501.
- [58] M. Powalla, S. Paetel, E. Ahlswede, R. Wuerz, C. D. Wessendorf, and T. Magorian Friedlmeier, “Thin-film solar cells exceeding 22% solar cell efficiency: An overview on CdTe-, Cu(In,Ga)Se₂-, and perovskite-based materials,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 5, no. 4, p. 041602, Dec. 2018, doi: 10.1063/1.5061809.
- [59] J. Y. Cho *et al.*, “Achieving over 4% efficiency for SnS/CdS thin-film solar cells by improving the heterojunction interface quality,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 39, pp. 20658–20665, 2020, doi: 10.1039/D0TA06937J.
- [60] M. Courel, J. A. Andrade-Arvizu, and O. Vigil-Galán, “Towards a CdS/Cu₂ZnSnS₄ solar cell efficiency improvement: A theoretical approach,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105,

no. 23, 2014, doi: 10.1063/1.4903826.

- [61] A. Bouarissa, A. Gueddim, N. Bouarissa, and H. Maghraoui-Meherezi, "Modeling of ZnO/MoS₂/CZTS photovoltaic solar cell through window, buffer and absorber layers optimization," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 263, no. April 2019, p. 114816, 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2020.114816.
- [62] S. Lie *et al.*, "Reducing the interfacial defect density of CZTSSe solar cells by Mn substitution," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 4, pp. 1540–1550, 2018, doi: 10.1039/C7TA09668B.
- [63] M. Courel *et al.*, "The Path to Improve Kesterite Solar Cell EfficiencyThe Path to Improve Kesterite Solar Cell Efficiency," *Gen. Chem. Chem. Chem.*, vol. 4, no. 4, p. 180015, 2018, doi: 10.21127/yaoyigc20180015.
- [64] T. Jiménez, D. Seuret-Jiménez, O. Vigil-Galán, M. A. Basurto-Pensado, and M. Courel, "Sb₂(S_{1-x}Se_x)₃ solar cells: the impact of radiative and non-radiative loss mechanisms," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 43, p. 435501, Oct. 2018, doi: 10.1088/1361-6463/aaddea.
- [65] M. Courel *et al.*, "Impact of loss mechanisms through defects on Sb₂(S_{1-x}Se_x)₃/CdS solar cells with p-n structure," *Eur. Phys. J. Plus*, vol. 137, no. 3, p. 396, Mar. 2022, doi: 10.1140/epjp/s13360-022-02606-w.
- [66] P. Sinsermsuksakul *et al.*, "Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 15, pp. 1–7, 2014, doi: 10.1002/aenm.201400496.
- [67] O. Vigil-Galán *et al.*, "Optimization of CBD-CdS physical properties for solar cell applications considering a MIS structure," *Mater. Des.*, vol. 99, pp. 254–261, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.03.059.
- [68] D. Buttari *et al.*, "Systematic characterization of Cl₂ reactive ion etching for improved ohmics in AlGa_N/Ga_N HEMTs," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 23, no. 2, pp. 76–78, 2002, doi: 10.1109/55.981311.
- [69] R. Cheung, S. Thoms, S. P. Beamont, G. Doughty, V. Law, and C. D. W. Wilkinson,

- “Reactive Ion Etching Of Gaas Using A Mixture Of Methane And Hydrogen,” *Electron. Lett.*, vol. 23, no. 16, pp. 857–859, 1987, doi: 10.1049/el:19870606.
- [70] F. Karouta, “A practical approach to reactive ion etching,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 23, 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/23/233501.
- [71] M. A. Foad, C. D. W. Wilkinson, C. Dunscomb, and R. H. Williams, “CH₄/H₂: A universal reactive ion etch for II-VI semiconductors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, no. 20, pp. 2531–2533, 1992, doi: 10.1063/1.106929.
- [72] A. K. Katiyar, S. Mukherjee, M. Zeeshan, S. K. Ray, and A. K. Raychaudhuri, “Enhancement of Efficiency of a Solar Cell Fabricated on Black Si Made by Inductively Coupled Plasma-Reactive Ion Etching Process: A Case Study of a n-CdS/p-Si Heterojunction Cell,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 42, pp. 23445–23453, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b04978.
- [73] T. M. Razykov *et al.*, “Characterisation of SnSe thin films fabricated by chemical molecular beam deposition for use in thin film solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 159, no. November 2017, pp. 834–840, 2018, doi: 10.1016/j.solener.2017.11.053.
- [74] Z. Zainal, N. Saravanan, K. Anuar, M. Z. Hussein, and W. M. M. Yunus, “Chemical bath deposition of tin selenide thin films,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 107, no. 2, pp. 181–185, 2004, doi: 10.1016/j.mseb.2003.11.008.
- [75] F. K. Butt *et al.*, “Synthesis of highly pure single crystalline SnSe nanostructures by thermal evaporation and condensation route,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 137, no. 2, pp. 565–570, 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.09.059.
- [76] R. Indirajith, T. P. Srinivasan, K. Ramamurthi, and R. Gopalakrishnan, “Synthesis, deposition and characterization of tin selenide thin films by thermal evaporation technique,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 6, pp. 1402–1406, 2010, doi: 10.1016/j.cap.2010.05.002.
- [77] F. J. Sánchez-Rodríguez *et al.*, “The path to overcome low efficiency values in SnS solar cells: An overview on the different current recombination mechanisms,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 129, no. May, p. 112559, Jul. 2022, doi:

10.1016/j.optmat.2022.112559.

8 Apéndice A.

Constancias de participación y asistencia a congresos y talleres.



Sociedad Mexicana de Ciencia y
Tecnología de Superficies y Materiales A.C.

The Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, A.C., award the present certificate to:

**Alexis Carrillo-Osuna, Fernando Javier Sánchez-Rodríguez, Gelacio Atondo-Rubio, Cristo Manuel Yee-Rendón,
Maykel Courel**

For the participation in the XV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, with the **Talk :**

"Optimization of SnSe/CdS solar cell: Impact of loss mechanisms using SCAPS 1-D."

The present certificate is issued on September 30th, 2022.

Emmanuel Haro Poniatowski
SMCTSM-PRESIDENT

Puerto Vallarta, Jalisco
September 26th to 29th, 2022

XVI Taller de Física de la Materia Condensada y Molecular

20-22 de junio de 2022



UAEM

Cuerpo Académico de
Física del Estado Sólido

Centro de Investigación en Ciencias

Universidad Autónoma del Estado de Morelos

El Comité Organizador agradece a

A. Carrillo-Osuna, Maykel Courel, C.M. Yee-Rendón,
F.J. Sánchez-Rodríguez

Por la presentación de la Conferencia en la sesión de
energías renovables:

**“Optimization of SnSe/CdS solar cell: Impact of loss mechanisms
using SCAPS 1-D”**

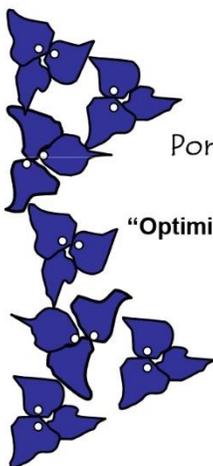
En el Décimo Sexto Taller de Física de la Materia Condensada y Molecular,
llevado a cabo en el Centro de Investigación en Ciencias, Universidad
Autónoma del Estado de Morelos.

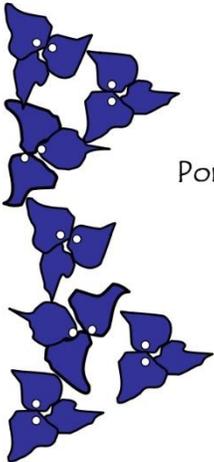


Dr. Rolando Pérez Álvarez
Presidente Comité Organizador



Cuernavaca Morelos C.P. 62209, México.
“Ciudad de la eterna primavera”





**XV Taller de Física de la Materia
Condensada y Molecular**
21-23 de junio de 2021

Centro de Investigación en Ciencias
Universidad Autónoma del Estado de Morelos

El Comité Organizador agradece a

Alexis Carrillo Osuna

Por la asistencia a las conferencias presentadas en la
sesión de energías renovables

En el Décimo Quinto Taller de Física de la Materia Condensada y
Molecular, llevado a cabo en el Centro de Investigación en Ciencias,
Universidad Autónoma del Estado de Morelos.


Dr. Rolando Pérez Álvarez
Presidente Comité Organizador

Cuernavaca Morelos C.P. 62209, México.
"Ciudad de la eterna primavera"


UAEM
 Cuerpo Académico de
 Física del Estado Sólido



Artículos publicados relacionados con el tema de investigación.

F. J. Sánchez-Rodríguez et al., "The path to overcome low efficiency values in SnS solar cells: An overview on the different current recombination mechanisms," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 129, no. May, p. 112559, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112559.

P. Beltrán-Bobadilla et al., "SnSe Solar Cells: Current Results and Perspectives," *Gen. Chem.*, vol. 7, no. 1, pp. 200012–200012, 2021, doi: 10.21127/yaoyigc20200012.

M. Courel et al., "A proposal to enhance SnS solar cell efficiency: the incorporation of SnSSe nanostructures," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 50, p. 505501, Sep. 2021, doi: 10.1088/1361-6463/ac2110.

V. Hernández-Calderón et al., “CdS/ZnS Bilayer Thin Films Used As Buffer Layer in 10%-Efficient Cu₂ZnSnSe₄ Solar Cells,” ACS Appl. Energy Mater., vol. 3, no. 7, pp. 6815–6823, Jul. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00937.

Artículos de divulgación.

A. Carrillo-Osuna et al., “Celda solar de SnSe/CdS: En busca de una mejor eficiencia mediante SCAPS1-D.” Revista general UNISTMO, Año 1, Vol. 2, pp. 62-70, 2022. http://www.unistmo.edu.mx/edi_anteriores/2022/02/index.html?fbclid=IwAR00jD41Gv25991CHanP6cokxoqm1W4vsribvkBcFRn-MBXN7G5ddg3aSJl.