

CELDA SOLARES DE GaAs / GaInNAs CON MÚLTIPLES POZOS CUÁNTICOS Y SUPERREDES

M. COUREL^A, J.C. RIMADA^A Y L. HERNÁNDEZ^{B†}

a) Instituto de Ciencias y Tecnología de los Materiales (IMRE), Universidad de la Habana

b) Facultad de Física, Universidad de la Habana, luisman@fisica.uh.cu
 †autor para la correspondencia

En este trabajo se presenta por primera vez un estudio de celdas solares de GaAs/GaInNAs, en una configuración de múltiples pozos cuánticos (MQWSC) y de superredes (SLSC). Mediante un modelo elaborado por los autores se estudia el comportamiento de la eficiencia de conversión en función de los anchos y profundidades de los pozos cuánticos, encontrándose que la incorporación de niveles de energía dentro del pozo cuántico incrementa la absorción de fotones y por ende la fotocorriente. Se demuestra que la eficiencia de las MQWSC sobrepasa un 25% al de la celda solar del mismo material pero sin pozos cuánticos. Para las SLSCs se presenta un estudio de su viabilidad. Usando el método de la Matriz de Transferencia, las condiciones de resonancia son establecidas para una superred con pozos cuánticos de espesor variable. La característica volt-ampérica es determinada calculando la densidad de estados efectiva y el coeficiente de absorción. Se investiga la influencia de la longitud de la superred o cluster en la eficiencia de estas celdas, obteniéndose un mayor rendimiento en la medida que la longitud y el número de cluster se incrementan. La eficiencia de las SLSC es comparada con la eficiencia máxima obtenida en las MQWSC, demostrándose que se alcanza un incremento espectacular de un 27%

A theoretical study of the GaAs/GaInNAs solar cells based on a multi-quantum wells (MQWSC) and superlattices (SLSC) configuration is presented for the first time. The conversion efficiency as a function of wells width and depth is modeled. The photon absorption increases with the quantum well levels incorporation and therefore the photocurrent as well. It is shown that the MQWSC efficiency overcomes the solar cells without quantum wells about 25%. A study of the SLSC viability is also presented. The conditions for resonant tunneling are established by the matrix transfer method for a superlattice with variable quantum wells width. The effective density of states and the absorption coefficients for SL structure are calculated in order to determinate the J-V characteristic. The influence of the superlattice or cluster width in the cell efficiency is researched showing a better performance when width and the number of cluster are increased. The SLSC efficiency is compared with the optimum efficiency obtained for the MQWSC showing that it is reached an amazing in-crement of 27%.

Palabras claves. Quantum well, Modelling solar cell, InGaNAs/GaAs, Conversión efficiency

PACS. 68.65.Fg; 73.21.Fg; 73.63.Hs; 84.60.Jt; 8530.De; 85.35.Be

INTRODUCCIÓN

La introducción de pozos cuánticos en las celdas solares ha sido motivo de investigaciones tanto en el campo teórico como en el experimental, demostrándose que es posible obtener eficiencias mayores a la celda de homounión. Barnham y Duggan¹ fueron los primeros en considerar la inclusión de pozos cuánticos dentro de la región intrínseca de una celda p-i-n, proponiendo las celdas solares en base a múltiples pozos cuánticos y a superredes. La incorporación de pozos cuánticos permite incrementar la absorción de fotones, pero contribuye al mismo tiempo a un aumento de la probabilidad de recombinación de los portadores. De ahí que varios trabajos han estado encaminados a optimizar la eficiencia de las celdas, siendo el AlGaAs/GaAs el material más estudiado^{2,3,4}. Para poder obtener una celda eficiente, resulta necesario emplear el GaAs como material volumétrico, lo cual implica encontrar un material que pueda ser utilizado como pozo cuántico, el cual cumpla no

solo la condición de tener un menor ancho de banda prohibida, sino también una constante de red igual a la del GaAs.

Estudios recientes del compuesto InGaNAs han mostrado que al incorporar una concentración de indio igual a 2.85 veces la de nitrógeno, se logra una disminución del ancho de la banda prohibida, manteniendo la constante de red idéntica a la del GaAs⁵. Esta propiedad lo convierte en un compuesto muy atractivo para ser empleado como pozo cuántico en celdas solares de GaAs con confinamiento cuántico.

En el presente trabajo se realiza por primera vez un estudio teórico del comportamiento de las MQWSC de GaAs/GaInNAs en función del ancho y profundidad de los pozos cuánticos. Igualmente, es desarrollado un modelo a partir del cual se puede estudiar el comportamiento de las SLSC formadas

por la misma heteroestructura. Las condiciones de resonancia, que favorecen el escape de los portadores fotogenerados en una superred, fueron determinadas mediante el método de la Matriz de Transferencia, con pozos cuánticos de espesor variable siguiendo el método reportado por Reyes-Gómez et al⁶. La característica volt-ampérica para ambas configuraciones es determinada calculando la densidad de estados efectiva y el coeficiente de absorción, siguiendo el procedimiento reportado en ref. [4]. Finalmente, se estudia la eficiencia en las SLSC en función de la longitud o ancho de la superred, siendo estos valores comparados con los obtenidos en una MQWSC optimizada.

MODELO

2.1 MQWSC.

La celda solar con pozos cuánticos (MQWSC) no es más que una estructura p-i-n en la que se introducen pozos cuánticos idénticos en la región intrínseca fabricados con un material de menor ancho de banda prohibida y espesor nanométrico. El comportamiento de la densidad de corriente en función del voltaje para una MQWSC, puede ser determinado a través de la expresión 2,4:

$$J_{QWSC}(V) = J_0(1 + r_R \beta) \left[\text{Exp}\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] + (ar_{NR} + r_S) \left[\text{Exp}\left(\frac{qV}{2kT}\right) - 1 \right] - J_{PH} \quad (1)$$

Donde r_R , r_{NR} y r_S representan las razones de incremento de la recombinación radiativa, no radiativa y la recombinación en las intercaras debido a la presencia de los pozos cuánticos en la región intrínseca, α y β son parámetros definidos por Anderson⁷. La fotocorriente J_{PH} puede ser determinada a partir de la integración de la eficiencia cuántica interna $QE_{total}(\lambda)$ mediante la expresión:

$$J_{PH} = q \int F(\lambda) QE(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

Donde $F(\lambda)$ es el número de fotones por longitud de onda correspondientes al espectro AM1.5. La eficiencia cuántica interna total de la celda puede ser determinada una vez conocidas las contribuciones de cada región a través la expresión:

$$\bar{QE}_{total}(\lambda) = QE_n(\lambda) + QE_p(\lambda) + QE_{int}(\lambda) \quad (3)$$

El aporte a la eficiencia cuántica de las regiones n y p son evaluadas siguiendo el procedimiento clásico reportado por Hovel⁸. En cambio, para la región intrínseca hay que tener presente la contribución de los pozos^{2,4}:

$$QE_{int}(\lambda) = [1 - R(\lambda)] \exp\left\{-\sum \alpha_i z_i\right\} \times \left[1 - \exp\left(-\alpha_B W - NL_w \alpha_w\right)\right] \quad (4)$$

Donde $R(\lambda)$ es la reflectividad en la superficie de la celda en función de la longitud de onda, N el número de pozos, Lw el ancho de los pozos y W el ancho de la región intrínseca. El fac-

tor exponencial representa la atenuación de la luz en las capas anteriores a la región intrínseca, α_B y α_w son los coeficientes de absorción de los materiales de barrera y de pozos, siendo el coeficiente de absorción del pozo determinado según la expresión reportada por Bastard⁹. De esta forma mediante la ec.1, considerando las expresiones del 2 al 4 es posible estudiar el comportamiento de una MQWSC en función de los anchos y profundidad de los pozos.

2.2 SLSC.

En una MQWSC los pozos cuánticos se encuentran desacoplados, debido a que el campo eléctrico desalinea los niveles energéticos entre los pozos contiguos. Para lograr el acoplamiento entre pozos contiguos en una región donde se encuentra aplicado un campo eléctrico, se crecen pozos de anchos variables, del mismo modo que en ref. [6]. De este modo, será posible obtener una minibanda para el transporte de los electrones fotogenerados en la banda de conducción, teniéndose por tanto una SLSC. Desde el punto de vista teórico, las principales ventajas que ofrecen las SLSC frente a las MQWSC, es que al existir una minibanda la absorción de fotones puede ser mejorada, al mismo tiempo que los portadores podrán escapar de los pozos de forma más efectiva, disminuyendo por tanto la probabilidad de recombinación electrónhueco, al encontrarse delocalizados. Por tanto, un modelo desarrollado para el estudio de las SLSC debe partir de investigar las condiciones bajo las cuales se puede obtener una minibanda. Estas condiciones y el ancho de la minibanda son buscadas empleando el método de la matriz de transferencia siguiendo el procedimiento reportado en ref. [6].

2.2.1 Método de la matriz de transferencia

Combinaciones lineales de las funciones de Airy son utilizadas como solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, aplicada a cada barrera y pozo que conforman la superred, bajo la presencia del campo eléctrico. Considerando las condiciones de fronteras para cada intercara, se encuentra una matriz M que relaciona la función de onda del primer pozo con la función de onda del último pozo correspondiente a la superred:

$$\psi_i = M \psi_f \quad (5)$$

Donde la matriz M es función de la energía de los portadores, de los anchos de los pozos y las barreras, de la profundidad de los pozos y de la intensidad del campo eléctrico. Una vez conocida la matriz M , es posible determinar la probabilidad de tunelaje T la cual es la razón entre la densidad de corriente de probabilidad de la onda saliente del último pozo y la densidad de corriente de probabilidad de la onda que entra al primer pozo. Considerando que la onda saliente del último pozo no tiene componente reflejada, el coeficiente de tunelaje para una superred de N pozos puede ser determinada a través de la expresión:

$$T = \frac{k_f m_i}{k_i m_f} \frac{1}{|M_{11}|^2} \quad (6)$$

Donde m_i y m_f son las masas efectivas de los portadores en el primero y último pozo, siendo k_i y k_f los vectores de onda correspondientes del primero y último pozo, M_{11} es el término (1,1) de la matriz M . A partir de la ec. 6 puede realizarse un estudio del coeficiente T en función de diversos parámetros tales como los anchos de pozos y barreras, profundidad de los pozos y de la intensidad del campo eléctrico. De esta forma siguiendo el procedimiento reportado en ref. [6], se pueden obtener las condiciones bajo las cuales se obtiene la minibanda en la superred (condiciones de resonancia), siendo el ancho de la minibanda el rango de valores para los cuales el coeficiente de tunelaje es cercano a la unidad. Las condiciones de resonancia sólo pueden ser encontradas si los pozos cuánticos en la superred poseen anchos diferentes.

2.2.2 Dependencia J-V para la SLSC

Como fue definido en la sección 2.2, la condición de resonancia se obtiene fabricando pozos cuánticos de anchos variables. Si en nuestro caso, fabricamos un conjunto con un número fijo de pozos acoplados, para el cual se puede determinar su coeficiente de absorción, densidad de estados, etc, entonces el mismo podrá ser tomado como una unidad funcional. A este conjunto de pozos acoplados lo definiremos como clúster. El clúster se podrá repetir a lo largo de la región intrínseca de la SLSC, análogamente, a cuando repetimos un pozo cuántico a lo largo de la región intrínseca en una MQWSC, siempre que el ancho de la región intrínseca lo permita.

Debido a lo anterior, la dependencia de la densidad de corriente-voltaje $J(V)$ para una SLSC, puede ser determinada mediante la expresión desarrollada para la MQWSC en ec. (1), sustituyendo en la misma los parámetros relacionados con los pozos cuánticos para el caso de las MQWSC por los correspondientes a los clústeres definidos anteriormente para la SLSC.

Para el cálculo de la relación $J(V)$ (ec.1) de una SLSC es necesario encontrar las expresiones para la densidad de estados efectivos del clúster, su coeficiente de absorción y el coeficiente de recombinación radiativo. La fotocorriente JPH para una SLSC será determinada igualmente mediante la ec. (2). La recombinación en las intercaras se asume nula asumiendo un acoplamiento reticular perfecto entre los dos materiales.

2.2.2.1 Densidad de estados efectivos

Usando la expresión de la densidad de estados reportado por Davies¹⁰, asumiendo un cambio brusco a la densidad de estados tridimensional para valores de energía superiores al valor energético correspondiente a la altura de la barrera, que la minibanda solamente se extiende dentro de la longitud del cluster y que la aproximación de Boltzman para la ecuación de Fermi-Dirac es válida, se encontró por primera vez una expresión para la densidad de estados efectivos para los electrones en función del ancho de la mi-

nibanda Γ_e :

$$g_e(E) = \frac{m_e^*}{\pi d_{SL} \hbar^2} \left[\int_0^{\Gamma_e} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \arcsin \left(\frac{E - \frac{\Gamma_e}{2}}{\frac{\Gamma_e}{2}} \right) \right] \exp \left(-\frac{E + E_e}{kT} \right) dE + \right. \\ \left. + 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/4} \left[2 \sqrt{\frac{\Delta Ec}{\pi kT}} \exp \left(-\frac{\Delta Ec}{kT} \right) + \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{\Delta Ec}{kT}} \right] \right] \quad (7)$$

Donde m_e^* es la masa efectiva de los electrones, d_{SL} el período de la superred, E_e representa el borde inferior energético de la minibanda, ΔEc la profundidad del pozo y erfc es la función error complementaria. Siguiendo el mismo procedimiento puede encontrarse una expresión similar para los huecos ligeros y huecos pesados.

2.2.2.2 Coeficiente de absorción

Haciendo uso de la regla de oro de Fermi, considerando la aproximación dipolar de la función de onda envolvente y asumiendo la de banda coseno, puede encontrarse una expresión para determinar el coeficiente de absorción para la transición hueco ligero-minibanda de conducción en función de la energía¹¹:

$$\alpha_{lh-e}(E) = \frac{q^2}{cm_0^2 \epsilon_0 n_r d_{SL} \hbar^2 \omega} \left| \langle f | a.p | i \rangle \right|^2 \times \\ \times \frac{m_{lh} + m_e}{m_{lh}^* m_e} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arcsin \left[\frac{E - E_{g0} - \frac{\Gamma_e + \Gamma h}{2}}{\frac{\Gamma_e + \Gamma h}{2}} \right] \right\} \quad (8)$$

Siendo n_r el índice de refracción de la heteroestructura, $|\langle f | a.p | i \rangle|$ el elemento matricial entre el estado inicial i y el estado final f , donde a su vez a es un vector unitario y p es el momentum. Γ_e es el ancho de la minibanda para los electrones y Γh el ancho de la minibanda de los huecos ligeros, m_e y m_{lh} las masas efectivas de los electrones y huecos ligeros y E_{g0} la diferencia energética entre el borde inferior de la minibanda de conducción y el borde superior de la minibanda de valencia.

Una expresión similar a la anterior es encontrada para las transiciones huecos pesados- minibanda de conducción. De esta forma el coeficiente de absorción para un cluster en función de la energía podrá ser determinado, una vez conocido el coeficiente de absorción para las transiciones huecos ligeros-electrones y para las transiciones huecos pesados-electrones, mediante la expresión:

$$\alpha_{cluster}(E) = \alpha_{lh-e}(E) + \alpha_{hh-e}(E) \quad (9)$$

2.2.2.3 Coeficiente de recombinación radiativo

Una vez determinado el coeficiente de absorción es posible determinar el coeficiente de recombinación radiativo correspondiente a las transiciones electrón-hueco para el clúster mediante la teoría del balance detallado, considerando que la separación entre los cuasi niveles de fermi permanece constante e igual al voltaje aplicado V :

$$B = \frac{8\pi n_r^2}{c^2 h^3 n_0 p_0} \int_{E1}^{E2} \frac{\alpha E^2 dE}{\exp\left(\frac{E}{kT}\right) - 1} \quad (10)$$

Donde $E1$ y $E2$ son los valores de energía dentro de los que se realiza la integración, siendo n_0 y p_0 las concentraciones de electrones y huecos en equilibrio.

Resumiendo, una vez determinadas las expresiones para calcular la densidad de estados efectivos, el coeficiente de absorción y el coeficiente de recombinación radiativo correspondientes al clúster es posible evaluar la ec. (1) para determinar la eficiencia de las SLCS en función del ancho y número de clústeres.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para estudiar el comportamiento de la eficiencia de las MQWSC y de las SLSC de GaAs/GaInNAs, se simuló una celda tipo pin, con los pozos cuánticos insertados en la región intrínseca tal y como se muestra en la figura 1.

Los anchos de cada región son $0.15 \mu\text{m}$ (emisor), $0.6 \mu\text{m}$ (intrínseca) y $0.46 \mu\text{m}$ (base), mientras que el dopaje de las regiones p y n son de $2.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ y $1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ respectivamente. Haciendo uso de las expresiones reportadas en ref. [12] para el cálculo de las masas efectivas y el ancho de la banda prohibida del GaInNAs, se determinó la dependencia de la eficiencia normalizada para una MQWSC de 15 pozos, en función de su ancho, siendo este resultado mostrado en la figura 2. La eficiencia normalizada se define como la razón entre la eficiencia de la MQWSC y la eficiencia de una celda con las mismas características pero sin pozos cuánticos. En la figura se observa, que para concentraciones del 0.2% de N, se obtiene que la eficiencia de una MQWSC se incrementa con el aumento del ancho de los pozos, siendo superado el valor de la eficiencia de una celda sin pozos en un valor cercano al 25%. Cada salto en la eficiencia se corresponde con la incorporación de nuevos niveles de energía en el pozo, lo cual permite una mayor absorción de fotones y por ende un aumento en la fotocorriente, mejorando por tanto la eficiencia. En la medida que aumenta la concentración de nitrógeno se obtiene una disminución en la eficiencia, lo cual es debido a que al aumentar la profundidad de los pozos, los portadores se encuentran más confinados, lo cual contribuye a un aumento de las pérdidas por recombinación, disminuyendo por ende la eficiencia. Sin embargo, nótese que aún para 1 % de N, la eficiencia de estas celdas es superior a la de GaAs sin pozos.

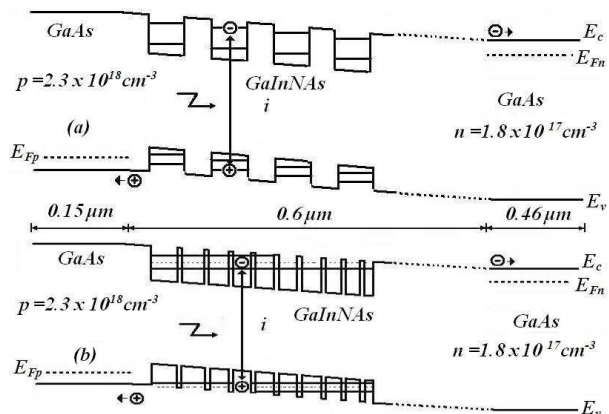


Figura 1. Esquema de una celda solar tipo p-i-n con múltiples pozos cuánticos (a) y con superredes (b) en la región intrínseca.

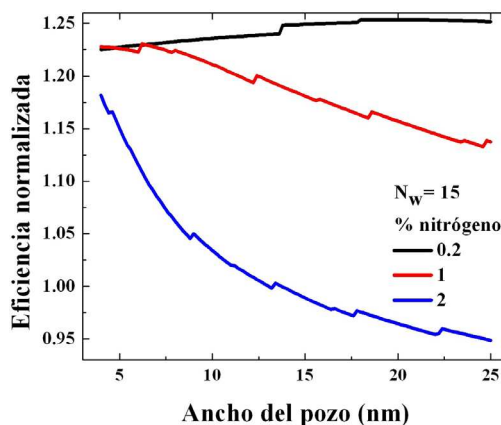


Figura 2. Dependencia de la eficiencia normalizada para una MQWSC en función del ancho de los pozos para diferentes concentraciones de nitrógeno.

Con el fin de optimizar la eficiencia de las MQWSC, se calculó la eficiencia normalizada en función del ancho del pozo y de la concentración de nitrógeno, siendo este resultado mostrado en la figura 3. A partir de la figura puede observarse que hasta concentraciones de 0.5% de N, la eficiencia de las celdas se incrementa con el aumento del ancho de los pozos, prevaleciendo de esta forma la absorción frente a la recombinación, alcanzándose un valor de saturación de la eficiencia superior en un 25% en comparación con la celda sin pozos. Para concentraciones de nitrógeno mayores se observa que la eficiencia disminuye debido al incremento de la recombinación.

Para estudiar el comportamiento de la eficiencia en la SLSC, primeramente se determinaron los valores de los anchos de los pozos, que permiten la formación de la minibanda, en presencia del campo eléctrico creado por los átomos ionizados de las regiones n y p. Las condiciones de resonancia fueron determinadas para dos clústeres con pozos cuánticos de ancho variable. El primer clúster comienza con un pozo de 25 nm de ancho terminando con un pozo de ancho 1nm, siendo la longitud del clúster de 147 nm. Mientras que el segundo, comienza con un pozo de 25 nm y termina en un pozo de 15 nm de ancho, siendo su longitud de 209 nm. Para ambas configuraciones se consideran 10 pozos dentro del clúster, separados por barreras finas de 1nm, siendo los pozos con concentraciones de nitrógeno de 0.5%. La eficiencia de las SLSC es calculada en

función del número de clúster para ambas configuraciones y es ahora normalizada por la eficiencia máxima obtenida para las MQWSC, siendo estos resultados mostrados en la figura 4. Al comparar las eficiencias de dos celdas con igual número de clústeres se observa que el mayor valor corresponde a aquella celda que posee clústeres de mayores anchos, sin embargo, se lograrán alcanzar mejores eficiencias en SLSC con clústeres de anchos menores, puesto que de esta forma es posible incluir más clústeres, estando la absorción favorecida por el número de pozos en lugar del ancho de los pozos. Como resultado interesante se obtuvo que la eficiencia de las SLSC puede superar al óptimo valor encontrado en las MQWSC en un valor incrementado cercano al 27%, demostrándose de esta forma un aumento en la absorción y una disminución en la recombinación producto a la existencia de una minibanda.

CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo que permitió estudiar por primera vez la viabilidad de las MQWSC y las SLSC de GaAs/GaNAs. Se realizó un estudio del comportamiento de las MQWSC el cual mostró que es posible obtener rendimientos superiores a la eficiencia de la celda sin pozos cuánticos en un valor incrementado cercano al 25%. La región en la cual la eficiencia de las MQWSC supera a la de la celda sin pozos fue determinada, siendo de esta forma posible optimizar la eficiencia de las MQWSC en función de los anchos de los pozos y profundidad de los pozos. Con el fin de evaluar la eficiencia de las SLSC, se desarrolló un modelo, para el cual resultó necesario determinar la densidad de estados efectivos, el coeficiente de absorción y la probabilidad de recombinación radiativa en función del ancho de la minibanda, encontrándose que la eficiencia de las SLSC puede superar en un 27% al óptimo valor encontrado en las MQWSC, mostrándose de esta forma el dispositivo interesante para continuar con su estudio y posible fabricación.

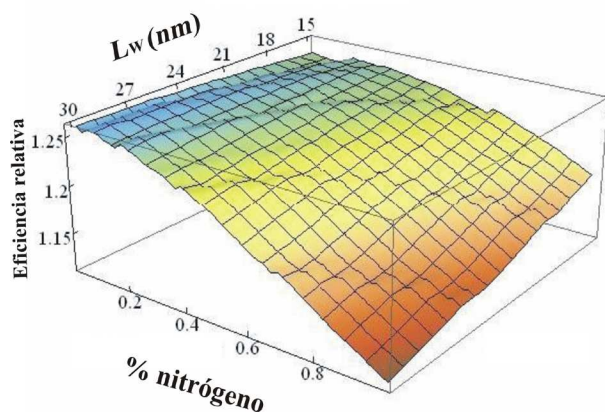


Figura 3. Dependencia de la eficiencia normalizada para una MQWSC en función de la concentración de nitrógeno y de los anchos de los pozos.

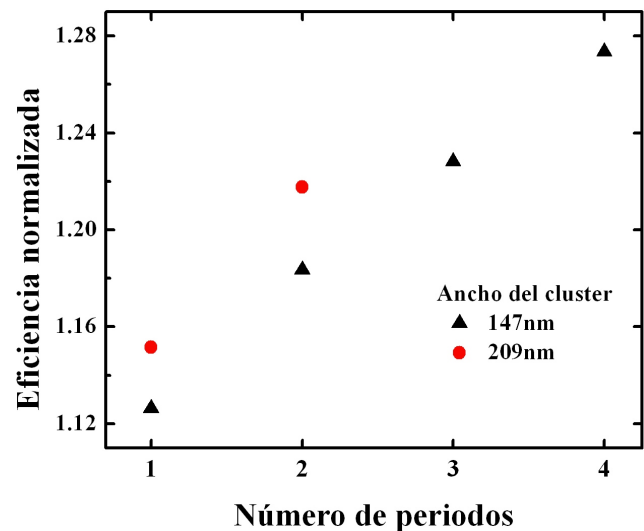


Figura 4. Dependencia de la eficiencia normalizada para dos SLSC en función del número de clústeres, utilizando clústeres de diferentes anchos.

- [1] K.W.J. Barnham, C. Duggan, "A new approach to high-efficiency multi-bandgap solar cells", *J. Appl. Phys.* 67 (7), 3490-3493 (1990).
- [2] J.C. Rimada, L. Hernandez, K.W.J. Barnham, J.P. Connolly, "Quantum and conversion efficiencies calculation of AlGaAs/GaAs multiple quantum well solar cells", *Phys. Status Solidi B* 242 (9), 1842-1845 (2005).
- [3] S.J. Lade, A. Zahedi, "A revised ideal model for Al-GaAs/GaAs quantum well solar cells", *Microelectron. J.* 35 (5), 401-410 (2004).
- [4] J. C. Rimada, L. Hernández, J. P. Connolly, K. W. J. Barnham, "Conversion efficiency enhancement of AlGaAs quantum well solar cells". *Microelectron. J.* 38, 513-518 (2007).
- [5] M. Henini, "Dilute nitride semiconductors", edited by M. Henini, vol. 1, pp. 1-2 (Elsevier, 2005).
- [6] E. Reyes-Gómez, L. E. Oliveira, M. de Dios-Leyva, "Quasi-bond states and intra-band transition energies in GaAs-(Ga,Al)As variably spaced semiconductor superlattices". *Physica B* 358, 269-278 (2005).
- [7] N.G. Anderson, "Ideal theory of quantum well solar cells", *J. Appl. Phys.* 78 (3), 1850-1861 (1995).
- [8] Harold J. Hovel, "Semiconductors and semimetals", solar cells, edited by R.K. Willardson, vol. 11, pp. 15-19 (Academic Press, 1975).
- [9] Bastard G, "Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures", pp. 250 (Editions de Physique, 1986).
- [10] J. H. Davis, "The physics of low-dimensional semiconductor", pp. 182 (Cambridge University Press, 1998)
- [11] J. Singh, "Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures", pp. 359-360 (Cambridge University Press, 2003)
- [12] Sheng-Horng Yena, Mei-Ling Chena, Yen-Kuang Kuo. "Gain and threshold properties of InGaAsN/GaAsN material system for 1.3- μ m semiconductor lasers". *Optics and Laser technology.* 39 (7), 1432-1436 (2007).