



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"MODELACIÓN DE CELDAS SOLARES DE PELÍCULAS
DELGADAS SEMICONDUCTORAS BASADAS EN
 $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ UTILIZANDO SCAPS-1D"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)**

PRESENTA

FIS. ALONSO DÍAZ LOERA

DIRECTOR DE TESIS

MA. ESTELA CALIXTO RODRÍGUEZ

No. de CVU: 928356

JUNIO 2021

©2021 – Alonso Díaz Loera

Derechos Reservados

A mi familia

Agradecimientos

Agradezco a mi padre, por su apoyo incondicional y motivación en todo momento. A mi madre, por impulsarme y estar siempre pendiente de mí.

Agradezco a mi asesora Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez por brindarme la oportunidad de trabajar con ella, por ser mi guía en el desarrollo de mi tesis de maestría y mostrar paciencia en todo momento durante mi proceso de aprendizaje. Agradezco a mis compañeros y amigos del instituto por los gratos momentos: Jhayson Palacio, Elvis García, Edgar Puente, Ismael Ángel, Jairo Moreno, Juan Carlos Moreno y Tomás Roldán, Perla Vega, Cecilia Flores y David Chong.

Mi amigo Genaro Suárez por su apoyo en mi tesis.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de maestría número 928356. Agradezco al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”, esta institución de enorme calidad, que me brindó todo el apoyo durante mi estancia.

Agradecimiento especial para el Dr. Marc Burgelman de la Universidad de Gent, Bélgica, por facilitar el acceso al software SCAPS-1D, herramienta básica para el desarrollo de esta tesis.

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se estudia la modelación de celdas solares basadas en el compuesto semiconductor de película delgada $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ en un rango de composición completa $0 \leq x \leq 1$, con $x = [\text{S}]/\{[\text{S}]+[\text{Se}]\}$ a partir de distintas aproximaciones, y del modelado de curvas características de densidad de corriente-voltaje (J-V). Se realizó el análisis mediante el software de simulación de celdas solares unidimensional SCAPS-1D (a Solar Cell Capacitance Simulator) desarrollado por la universidad de Gent, Bélgica. Para tal fin, primero se tuvieron que calibrar los parámetros de entrada al software SCAPS-1D para una celda solar basada en CuInSe_2 mediante datos calculados u obtenidos experimentalmente y reportados en la literatura, con ello se corroboró la validez del modelo.

Posteriormente, se hizo un estudio del desempeño de la celda solar basada en CuInSe_2 con la variación del espesor de los materiales presentes en la celda, y con la variación de la densidad de defectos intrínsecos (N_t), los resultados óptimos del rendimiento de la celda se encuentran para espesores: p- $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 2 μm , n-CdS 0.04 μm , i-ZnO 0.02 μm , n-ZnO 0.05 μm y una densidad de defectos en la capa absorbente de $N_t = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Se realiza el estudio del otro extremo de la solución sólida, es decir, CuInS_2 variando los mismos parámetros obteniendo resultados similares.

Por último, se realizan aproximaciones de coeficiente de absorción óptica (α), banda prohibida de energía (E_g), densidad de estados efectiva en banda de conducción y de valencia (N_c , N_v), afinidad electrónica (χ) y permitividad relativa (ϵ_r) para el rango completo de composición de la solución sólida $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Con estas aproximaciones se logra modelar las curvas características J-V del compuesto en la celda solar y se obtiene que el valor de la banda de energía prohibida que maximiza el rendimiento de la celda solar basada en $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ es 1.27 eV al cual se le asocia una composición $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$.



ABSTRACT

In this work, the performance of solar cells based on $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ thin-film semiconductor compounds was studied, departing from experimental data and using different approximations, the modeling of solar cell current density-voltage (J-V) characteristic curves for a complete composition range $0 \leq x \leq 1$, considering the ratio $x = [\text{S}]/([\text{S}]+[\text{Se}])$. The study was performed using the one-dimensional solar cell simulation software SCAPS-1D (a Solar Cell Capacitance Simulator) developed by the University of Gent, Belgium.

First, the input parameters to the SCAPS-1D software had to be calibrated for a solar cell based on CuInSe_2 thin films using calculated data or from experimental results obtained in the literature, establishing thus the validity of the model.

Afterwards, a study of the performance of the solar cell based on CuInSe_2 was made considering the variation of thickness of all material layers that form the solar cell, until these values were optimized. Besides, the total defect density (N_t), was varied in order to observe its effect on the performance of the solar cell. Optimal results of the solar cell performance were found for the following thicknesses for each layer: p- $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, 2 μm , n-CdS 0.04 μm , i-ZnO 0.02 μm , n-ZnO 0.05 μm and a density of defects in the absorbent layer of $N_t = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. The study of the other end of the solid solution, the CuInS_2 , was also carried out, so that by varying the same parameters, similar results were obtained.

Finally, approximations were made for the optical absorption coefficient (α), band gap (E_g), effective density of states in the conduction and valence band (N_c , N_v), electronic affinity (χ) and relative dielectric permittivity (ϵ_r) for the full range of composition of solid solution $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. With these approximations it was possible to model the solar cell J-V characteristic curves based in this compound and it was found that the value of the band gap that maximizes the performance of the solar cell based on $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ thin films was 1.27 eV, which corresponds to a chemical composition of $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$.



ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	11
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO	21
2.1 CELDAS SOLARES DE PELÍCULA DELGADA	22
2.2 COMPUESTOS SEMICONDUCTORES DE $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$	25
2.2.1 <i>Propiedades físicas del CIS</i>	29
2.3 CURVA CARACTERÍSTICA I-V DE UNA CELDA SOLAR.....	31
2.3.1 <i>Generalidades de la curva I-V</i>	31
2.3.2 <i>Corriente a corto circuito y voltaje circuito abierto</i>	33
2.3.3 <i>Factor de llenado de una celda fotovoltaica</i>	33
2.3.4 <i>Eficiencia de una celda solar</i>	34
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA.....	36
3.1 SIMULACIÓN DE CELDAS SOLARES USANDO SCAPS-1D	36
3.2 PANEL DE ACCIÓN.....	40
3.3 PANEL DE DEFINICIÓN SOLAR	41
3.4. MECANISMOS DE RECOMBINACIÓN EN UNA CELDA SOLAR	44
3.4.1 <i>Recombinación radiativa</i>	44
3.4.2 <i>Recombinación Auger</i>	45
3.4.3 <i>Recombinación Shockley-Read-Hall</i>	45
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
4.1 OPTIMIZACIÓN DE CELDA SOLAR BASADA EN CuInSe_2	46
4.1.1 <i>Optimización de espesores de las capas de una celda solar basada en películas delgadas de CuInSe_2</i>	51
4.1.2 <i>Variación de la cantidad de defectos en la capa absorbente</i>	59
4.2 COMPARACIÓN ENTRE CELDAS SOLARES BASADAS EN PELÍCULA DELGADA	62
4.3 OPTIMIZACIÓN DE CELDA SOLAR BASADA EN CuInS_2	64
4.4 COMPOSICIÓN ÓPTIMA DEL $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS.....	66
4.4.1 <i>Aproximación del valor de la banda prohibida de energía</i>	66
4.4.2 <i>Aproximación del coeficiente de absorción para la solución sólida $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$</i>	68
4.4.3 <i>Aproximaciones de ϵ_r, χ_e, N_c y N_v</i>	69
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO	77
BIBLIOGRAFÍA.....	80



Nomenclatura

α	Coeficiente de absorción óptica
χ	Afinidad electrónica de un semiconductor
λ	Longitud de onda
Φ	Potencial electrostático
E_g	Valor de banda de energía prohibida
ϕ	Función trabajo de un metal
I_{sc}	Corriente corto circuito
I_L	Corriente fotogenerada por la celda solar
I_0	Corriente de saturación del diodo
I_{mp}	Corriente de máxima potencia de la celda solar
q	Carga fundamental
k_B	Constante de Boltzmann
h	Constante de Planck
T	Temperatura de operación de la celda solar
n	Factor ideal del diodo
V_{oc}	Voltaje circuito abierto
V_{mp}	Voltaje de máxima potencia de la celda solar



P_{\max}	Potencia de salida máxima de la celda solar
P_{in}	Potencia incidente
FF	Factor de llenado
η	Eficiencia de la celda solar
ϵ_r	Permitividad relativa
N_c	Densidad de estados efectiva en la banda de conducción
N_v	Densidad de estados efectiva en la banda de valencia
$V_{\text{th}(e)}$	Velocidad térmica de electrones
$V_{\text{th}(h)}$	Velocidad térmica de huecos
μ_e	Movilidad de electrones
μ_h	Movilidad de huecos
N_A	Concentración de átomos aceptores
N_D	Concentración de átomos donadores
N_t	Densidad de defectos en el material
σ_e	Electron capture cross section
σ_h	Hole capture cross section
SRV	Velocidad de recombinación superficial
m_n^*	Masa efectiva de electrón
m_p^*	Masa efectiva de hueco



Capítulo 1: Introducción

Son muchos los problemas que actualmente afronta la humanidad en los cuales la educación juega un rol muy importante a través del aprendizaje, de valores que nos permitan mejorar la convivencia humana en planos como el tecnológico, social y ecológico.

El problema de la energía, de acuerdo a diversas fuentes [1,2], puede ser, inclusive, el mayor problema que afronte la humanidad debido a que el desarrollo tecnológico y el bienestar social implican un mayor consumo de energía [3], por lo cual debe ser un tema prioritario entre los estudios de la ciencia y, por supuesto, de la ciencia de materiales.

Resulta trivial comprender que las llamadas fuentes tradicionales basadas en los combustibles fósiles: petróleo, gas y carbón, no podrán satisfacer la demanda cada vez más creciente de energía en la población mundial, por lo que eventual y paulatinamente a éstas tendrían que incorporarse o bien ser sustituidas por otras fuentes de energía alternativas.

Usando como ejemplo el petróleo, éste representa aproximadamente un 36.8% de la energía que usamos en la actualidad [4]. Nuestra economía y vida están basados en él, ya que es usado para el transporte público, diversos materiales que usamos en la vida cotidiana, maquinaria agrícola, productos químicos, carreteras, etc.

En los últimos años hemos escuchado que el petróleo, así como los demás combustibles fósiles, se agotarán rápidamente, lo cual se ha retrasado debido a descubrimientos de nuevos yacimientos; sin embargo, se han diseñado modelos por distintos especialistas para predecir el cenit petrolero (peak oil) como se muestra en la figura 1.1, donde se puede notar para diferentes estudios que la producción petrolera ya alcanzó o está muy cerca de alcanzar su máximo de producción.



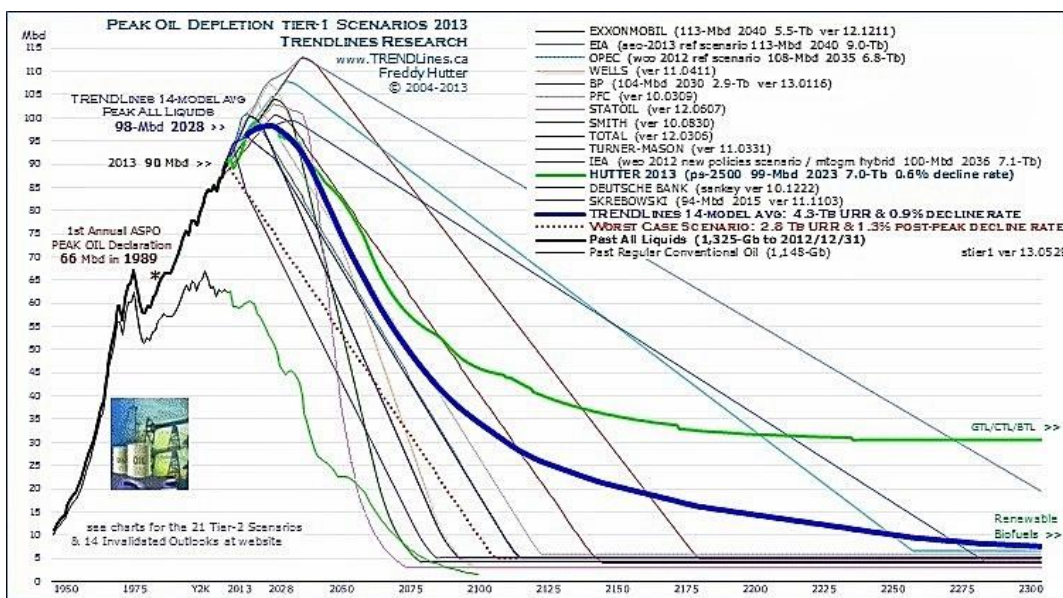


Figura 1.1 Pronóstico del cenit petrolero para diferentes estudios [5].

En la figura 1.2 se puede apreciar la tendencia del aumento del precio del petróleo. Este panorama tiene que transformarse en los siguientes años con la inversión y el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan sostener la demanda energética cada vez más creciente de la población, así como para luchar contra la desigualdad que se vive en materia energética.

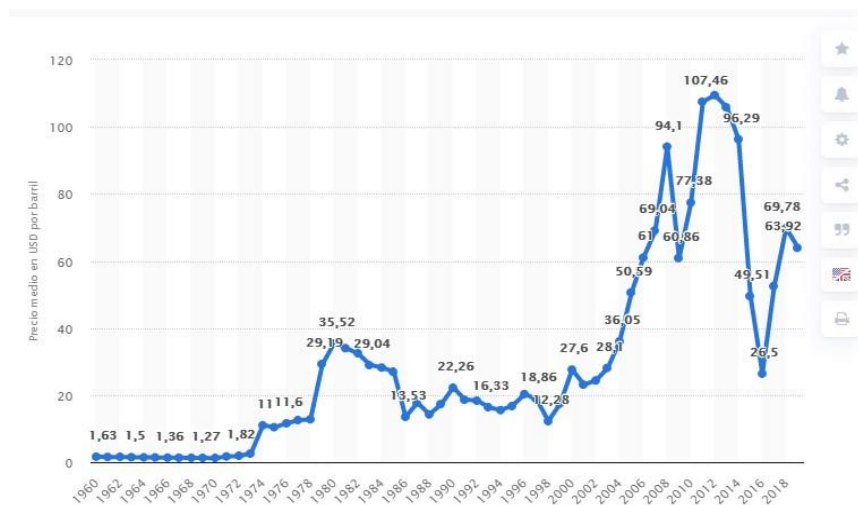


Figura 1.2 Tendencia en el precio del petróleo en los últimos años [6].

La razón principal por la cual se deberá dejar de usar lo más rápido posible los combustibles fósiles para generar energía, es otro de los grandes problemas de la humanidad, el llamado calentamiento global, además de enfermedades y daños a la salud que la quema y extracción que éstos ocasionan [7].

Las fuentes renovables de energía son aquellas que, administradas de modo correcto, pueden producir energía ilimitadamente, ya sea por una inmensa cantidad de energía que contienen o porque son capaces de regenerarse por medios naturales.

Algunas de estas fuentes renovables de energía se les considera no contaminantes, por ejemplo: energía azul, energía eólica, energía geotérmica, energía hidráulica, energía mareomotriz, energía solar y la energía undimotriz.

La energía solar es, sin duda, una de las más rentables, ya que puede ser aprovechada en el planeta entero y, teóricamente, tiene la capacidad de satisfacer las necesidades energéticas de la población mundial (ver figura 1.3).



Figura 1.3 Potencia global de energía por fuente [8].

Las transiciones de fuentes de energía ya han sucedido en otras épocas de la humanidad, por ejemplo, la hulla sustituyó a la leña y carbón en el siglo XVIII, y el petróleo a la hulla a finales del siglo XIX. La situación es más complicada hoy en día por las necesidades energéticas de la población, sin embargo, existe un enorme potencial a explotar en el tema de fuentes de energía renovables como podemos ver

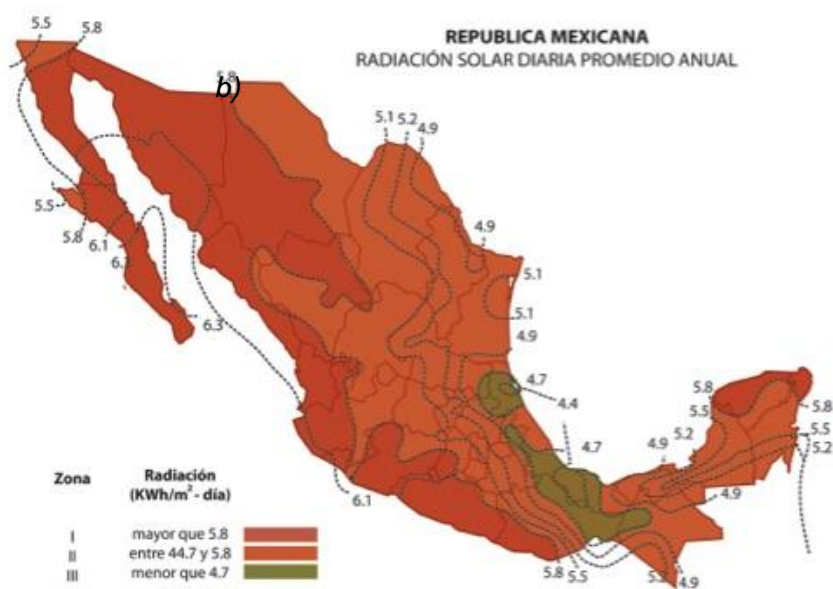
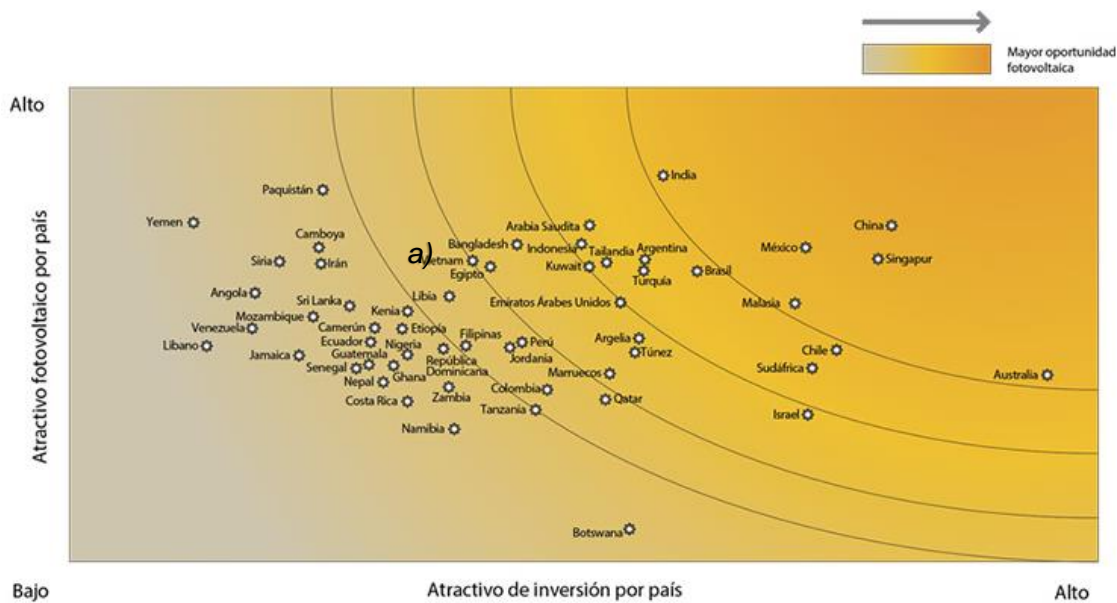
en la figura 1.3, las cuales, como se ve, pueden satisfacer sobradamente las necesidades energéticas del planeta y en un lugar privilegiado se encuentra la energía solar en lo que se refiere a la cantidad de energía que recibimos del sol.

Además, la energía solar como tal, puede ser usada directamente en variadas aplicaciones, por ejemplo: calentamiento de agua, secado de productos agrícolas, destilación, temperatura de inmuebles, iluminación, hornos solares para cocina, así como en la conversión de energía solar a energía eléctrica mediante dispositivos fotovoltaicos, etc.

El sol es una fuente que nos proveerá de radiación durante los próximos 5,000 millones de años, proporcionándonos una densidad de energía que promedia la atmósfera de la tierra de 1367 W/m^2 , sin embargo, después de atravesar la atmósfera y debido a procesos de absorción, reflexión, difusión, etc., este valor se reduce en la superficie terrestre a nivel del mar a 1.0 kW/m^2 . Si se considera que la superficie proyectada de la tierra es de $1,24 \times 10^{14} \text{ m}^2$ entonces la potencia recibida por la tierra proveniente del sol, es aproximadamente de $1.24 \times 10^{14} \text{ kW}$. Esto es aproximadamente 35,000 veces más que el consumo mundial anual antropogénico, o en 30 minutos la cantidad de energía solar equivalente al consumo energético mundial en un año [9].

Gran parte de México está situado geográficamente en un lugar privilegiado para el uso de tecnología solar al estar ubicado en el cinturón solar, situándose en el Top 5, sólo por detrás de China y Singapur, como se muestra en la figura 1.4 a) (después Australia y la India), con un promedio mayor a 5 kWh/m^2 diarios [10], aunque en ciertas zonas de Baja California, Sonora, Chihuahua, Zacatecas e Hidalgo, la radiación solar es superior, pudiendo llegar alrededor de 6.3 kWh/m^2 como lo muestra la figura 1.4 b). Sin embargo, países como Alemania y España, con un potencial mucho menor que el mexicano (3.2 kWh/m^2), invierten grandes cantidades monetarias en este rubro mucho mayores a las de nuestro país [11].





Fuente: Instituto de Investigaciones Eléctricas. Disponible en:
<http://genc.iiie.org.mx/genc/siger/frames.asp?mcontador=21336&url=mapas1%2Ehtm>

Figura 1.4: a) Atractivo de inversión en energía solar por país [12], b) radiación solar en la República Mexicana.

La energía solar fotovoltaica es una fuente de energía de origen renovable, limpia, descentralizada, modulable y fiable en generación de energía eléctrica a pequeña y

gran escala, la cual se basa en el efecto fotoeléctrico para producir directamente electricidad a partir de la radiación solar. Dicha transformación se produce a través de un dispositivo semiconductor llamado celda fotovoltaica, que al agruparse en serie o paralelo forma lo que se conoce como un panel solar fotovoltaico. En dichas celdas la radiación solar excita a los electrones de un dispositivo semiconductor generando una corriente y una diferencia de potencial permanente.

La energía solar fotovoltaica es muy usada, sobre todo para abastecer refugios o viviendas aisladas de la red eléctrica, además de producir electricidad a gran escala por grandes plantas/granjas fotovoltaicas actuales, las cuales generalmente se conectan a la red eléctrica.

Actualmente los problemas en el desarrollo de la energía solar a escala tecnológica son:

- Por tratarse de una tecnología relativamente nueva, no existe la suficiente cultura y conocimientos respecto a su capacidad y utilización.
- El costo inicial de la instalación es alto si se compara con sus similares.
- A diferencia de los combustibles fósiles, su uso en el transporte es actualmente difícil.
- La temperatura de una celda solar en operación puede llegar a registrar un aumento en temperatura hasta cerca de los 80 °C, representando un gran inconveniente, ya que las altas temperaturas afectan negativamente el funcionamiento de éstas, disminuyendo su eficiencia de conversión.

Los problemas señalados son compensados ampliamente por las siguientes ventajas de la energía solar fotovoltaica:

- Es una tecnología probada, confiable y durable.
- Por su enorme potencial, la energía solar es prácticamente inagotable.
- Posee bajos costos de operación y de mantenimiento.
- Es la mejor opción en fuentes de energía renovable para introducir en el ámbito urbano.
- En muchos casos no posee partes móviles.
- Permite un diseño modular.
- Es aplicable en los más diversos sitios y para muy diferentes usos.
- Sus aplicaciones son escalables, desde sistemas pequeños hasta plantas solares de producción eléctrica.
- Es una tecnología que permite generar empleos y un desarrollo industrial sustentable.



- La factibilidad de suministrar energía en áreas remotas a la red eléctrica.
- El gran potencial para la reducción de costos conforme los mercados y procesos de manufactura son desarrollados.
- La energía solar fotovoltaica es la única que se convierte directamente en electricidad.
- No utiliza agua.
- Su instalación es relativamente sencilla [13].

El crecimiento en la generación de energía solar fotovoltaica es evidente, llegando a cubrir aproximadamente el 1% de la demanda mundial para 2015, y en países como Italia, Alemania y España alcanzando máximos superiores al 10 %. A finales del 2015 se habían instalado cerca de 184 TWh de energía solar fotovoltaica, convirtiéndose en la tercera fuente renovable de energía más importante en términos de la capacidad instalada a nivel mundial y en crecimiento sólo después de las fuentes de energía hidroeléctrica y eólica [14].

Como ya se mencionó uno de los obstáculos de la tecnología fotovoltaica es el elevado costo inicial de inversión la cual la hace menos competitiva, la fabricación de paneles solares de silicio ha alcanzado un estancamiento en sus eficiencias y en sus costes de fabricación, lo que crea la necesidad de buscar materiales alternativos menos costosos.

Una de estas alternativas son las denominadas celdas solares de película delgada, la cual ha mostrado notables avances en su fabricación llegando a ser comparables con las de tecnología de silicio por su costo y buena estabilidad [15]. Se han utilizado diversos materiales para la fabricación de celdas solares en forma de película delgada, entre los más importantes se encuentran CdTe, silicio amorfo y los compuestos semiconductores tipo calcopirita como lo son: CuInSe_2 (CIS), CuGaSe_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 o las soluciones sólidas $\text{CuIn}(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_2$ ó incluso el $\text{Cu}(\text{In}_x, \text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$, que al pertenecer a la misma familia de las calcopiritas son los que han reportado una mayor eficiencia en la conversión de energía en forma de fotones a energía eléctrica (~22.6%) [16]. Este tipo de compuestos tipo calcopirita son soluciones sólidas en los cuales pueden realizarse sustituciones de In por Ga para el primer caso y de Se por S en el segundo caso desde un valor de $x = 0$ hasta un valor de $x = 1$, con el objetivo de cambiar sus propiedades optoelectrónicas. De esta manera se puede modular el valor de banda prohibida de energía y demás parámetros hasta encontrar los valores que mejor se ajusten al espectro electromagnético y que por ende se logre obtener la mayor eficiencia de conversión.



Algunas de las ventajas de este tipo de celdas solares basadas en películas delgadas tipo calcopirita son: (1) que éstos tienen un alto coeficiente de absorción $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ para fotones con valores de energía mayores a 1.4 eV [17], (2) que las películas delgadas pueden depositarse tanto en sustratos rígidos y flexibles lo cual las hace prometedoras para aplicaciones espaciales [18], (3) buena estabilidad térmica [19], (4) tienen un gran potencial para aplicaciones terrestres en área grande (del orden de cm^2) [19], (5) una alta resistencia a la radiación, comparadas a las celdas solares de silicio [20], y (6) el valor de su banda de energía prohibida puede ser variado cambiando la estequiometría del compuesto, como se mencionó antes, sustituyendo una cierta cantidad de In por Ga, o Se por S, para obtener ya sea el $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ o bien el $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, respectivamente. Una de las razones principales para realizar este cambio en la composición química del compuesto semiconductor es debido a que si bien se ha probado que las celdas solares basadas en películas delgadas de $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ son las que han logrado las mayores eficiencias de conversión de energía solar a energía eléctrica, también es cierto que la abundancia en la corteza terrestre de materiales del grupo III (In y Ga) es reducida. Por lo tanto, usar la sustitución de Se por S y modular las propiedades optoelectrónicas de esta familia de calcopiritas es muy relevante, más aún si se considera que el azufre es uno de los materiales no metálicos más abundantes en la corteza terrestre.

Actualmente se siguen realizando trabajos de investigación de las celdas solares tipo calcopirita con el objetivo de mejorar las eficiencias de conversión así como para bajar los costos de producción [21,22], es por ello que en este trabajo de tesis se plantea el estudio teórico de celdas solares basadas en películas delgadas de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ en un rango de composición completa de tal manera que se encuentre el mejor valor de banda prohibida de energía con el fin de encontrar las condiciones que maximizan la eficiencia de la celda solar a partir del cálculo de todos los parámetros fotovoltaicos de la celda: voltaje circuito abierto (V_{oc}), densidad corriente corto circuito (J_{sc}) y factor de llenado (FF) y por supuesto la eficiencia de conversión de la energía solar a energía eléctrica. Todo este trabajo de modelación de celdas solares, puede ayudar a predecir la mejor composición química de la película delgada en estudio, sin necesidad de realizar trabajo experimental en el laboratorio. Lo anterior es debido a que el programa que se estará utilizando para este fin tiene las prestaciones de estudiar y analizar las propiedades físicas y químicas de cada capa que compone la estructura de la celda solar.

Una vez encontrado el valor de máxima eficiencia de la banda prohibida de energía para $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, se podrían ofrecer ahora si los lineamientos requeridos para la obtención de materiales en película delgada de manera experimental,



independientemente de la técnica o método de preparación de materiales en forma de película delgada que se use.

Para ello se plantean el objetivo general de este trabajo y los objetivos particulares como se establece a continuación.

Objetivo General

Modelación de celdas solares basadas en películas delgadas semiconductoras de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ tipo p variando x entre 0 y 1 para lograr la modulación del valor de la banda de energía prohibida utilizando el software SCAPS-1D.

Objetivos Particulares

- Aprender a utilizar el software SCAPS-1D para la modelación de celdas solares de películas delgadas.
- Realizar la modelación de celdas solares mediante el software SCAPS-1D de películas delgadas basadas en CuInSe_2 y CuInS_2 de manera independiente utilizando valores de parámetros reportados experimentales de las películas que conforman la celda, así como el cálculo de algunos de ellos, además buscando optimizar espesores y densidad de defectos intrínsecos en la capa absorbente para encontrar un mejor rendimiento de la celda solar.
- Realizar la modelación de celdas solares de películas delgadas basadas en la solución sólida de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, con valores de x entre 0 y 1, mediante la aproximación de valores como coeficiente de absorción, banda de energía prohibida, densidad de estados efectiva, afinidad electrónica y permitividad relativa, para cada una de las composiciones simuladas.
- Determinar de los resultados de la modelación de celdas solares de película delgada y la comparación de eficiencias de conversión y demás parámetros fotovoltaicos, la composición química de la solución sólida de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ que asegure la mayor eficiencia de conversión.

Para cumplir con dichos objetivos, este trabajo de tesis se ha organizado de la siguiente manera:

En el Capítulo 1 se ha dado un panorama de la situación mundial en cuanto al problema de la demanda de energía y se plantea un panorama general de celdas



solares basadas en CIS, además se plantean tanto el objetivo general de este trabajo de tesis, así como los objetivos particulares.

En el Capítulo 2 se da una descripción del funcionamiento de las celdas solares, descripción de componentes que conforman la estructura fotovoltaica basada en película delgada del $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. También se hace una breve descripción de las propiedades físicas y químicas del $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

En el Capítulo 3 se describe de manera detallada el software SCAPS-1D utilizado en este trabajo para la modelación de las celdas solares basadas en películas delgadas del tipo calcopirita, su funcionamiento, así como una breve descripción de los parámetros que se toman en cuenta durante las simulaciones, así como se describe la curva característica IV de una celda solar fotovoltaica.

En el Capítulo 4 se presentan y discuten los resultados obtenidos de la modelación teórica de las celdas solares de película delgada basadas en CuInSe_2 . Se hace un estudio para optimizar los espesores de cada capa que compone la estructura de la celda solar y del efecto observable al modificar la cantidad de defectos solo en la capa semiconductor absorbadora. Además se hace la modelación de una celda solar basada en películas delgadas de CuInS_2 y finalmente se realiza la modelación de celdas solares basadas en películas delgadas de la solución sólida de $\text{CuIn}(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_2$ en un rango de composición química completa. Aunque para tal fin y como se describirá en este capítulo, tuvieron que hacerse varios cálculos para realizar el ajuste de varios parámetros físicos que no se conocían, pero a su vez eran necesarios para la modelación exitosa de dicho sistema complejo. Donde el principal problema fue encontrar las condiciones adecuadas para encontrar una forma de predecir el valor del ancho de banda de energía prohibida.

Finalmente, en el Capítulo 5 se exponen las conclusiones de este trabajo y se plantean trabajos a futuro para el mejoramiento del rendimiento de celdas solares basadas en películas delgadas de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.



Capítulo 2: Antecedentes y Marco Teórico

El efecto fotoeléctrico es la emisión de electrones por un material cuando radiación electromagnética incide sobre él. Este fenómeno fue reconocido por primera vez en el año 1839 por el físico Edmond Becquerel [23]. En 1877 W.G. Adams y R.E. Day observaron el efecto fotovoltaico en el selenio sólido, fabricando la primera celda fotovoltaica [23]; sin embargo, fue Albert Einstein el que proporcionó la base teórica ganando por este motivo el premio nobel de física en 1921 [24].

El principio de funcionamiento de la celda fotovoltaica es el siguiente: al incidir luz a un semiconductor, un fotón puede, dependiendo de su frecuencia (energía), arrancar un electrón del enlace atómico y éste, a su vez, crear un hueco (un electrón ausente) en el átomo ahora excitado. Regularmente el electrón encuentra otro hueco para llenarlo, recombinándose y estas cargas electrón y hueco no se pueden aprovechar. Para que se logre obtener una corriente se tiene que obligar a los electrones, así como a los huecos a avanzar hacia lados opuestos del material, para que así no puedan recombinarse y, por ende, establecer una diferencia de potencial. Para lograrlo se usan dos capas de materiales semiconductores dopados, una que presente conductividad tipo p y otra que presente conductividad tipo n, logrando así un campo eléctrico interno permanente al unirlos (ver figura 2.1) [25].



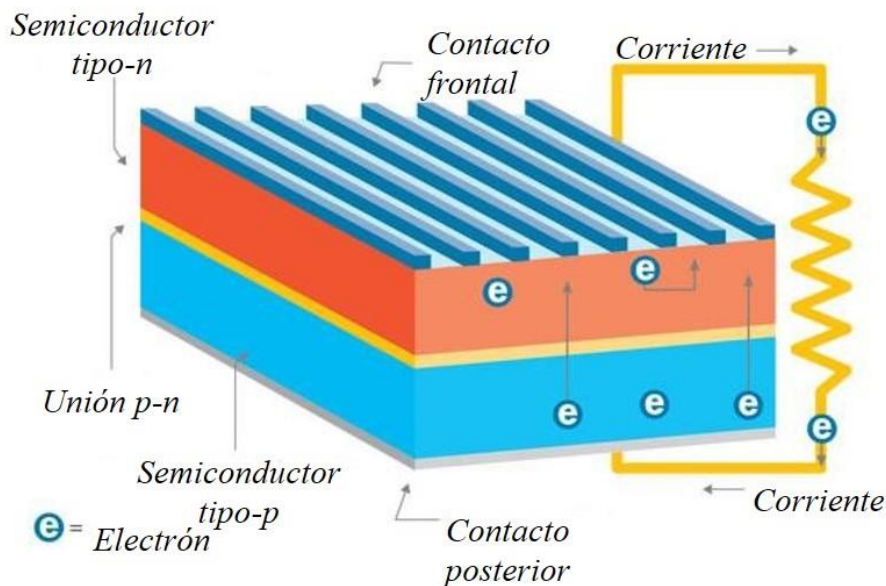


Figura 2.1: Esquema de funcionamiento de una celda solar [26].

2.1 Celdas solares de película delgada

La gran mayoría de sistemas fotovoltaicos instalados son de celdas solares de silicio cristalino (Si-c), conocidos como sistemas fotovoltaicos de primera generación (ver figura 2.2). Las tecnologías fotovoltaicas de Arsenuro de Galio (GaAs) y Si-c ofrecen las eficiencias de conversión más altas disponibles en el mercado, entre 20 y 24%. El silicio es barato y abundante, pero cuenta con inconvenientes tales como que la obtención del Si puro se lleva a cabo a altas temperaturas (se encuentra en la naturaleza en forma de SiO_2) y que posee un bajo coeficiente de absorción en el rango del espectro visible provocando que el Si-c deba tener espesores $> 200 \mu\text{m}$ para poder absorber al menos el 90% de la radiación solar disponible para la conversión de energía solar en energía eléctrica, haciéndolo muy ineficiente [27]. Por otro lado, uno de los mejores materiales absorbentes como lo es el GaAs monocristalino es un material de costo elevado, y éste debe crecerse bajo estrictas condiciones de depósito a partir de materiales precursores de muy alta pureza (99.9999 %) y con técnicas de crecimiento sofisticadas como es el MBE (Molecular Beam Epitaxy) [28].

Existen otro tipo de sistemas fotovoltaicos conformado por celdas solares de película delgada los cuales poseen una eficiencia de conversión más baja que las de GaAs o silicio cristalino, sin embargo, debido a que los materiales en película delgada son de

espesores apenas de unos cuantos micrómetros, ellos representan una alternativa atractiva ya que utilizan una cantidad muy baja de materiales precursores. Además, los materiales en película delgada poseen la cualidad de que pueden depositarse tanto en sustratos rígidos (vidrio/FTO, vidrio/Mo, etc.) así como en sustratos flexibles y ligeros (polímeros o láminas metálicas), utilizando una gran variedad de métodos de depósito [29].

El uso de compuestos en película delgada en la tecnología fotovoltaica tiene gran interés, ya que al reducir la cantidad de material se reducen los costos de producción de las celdas solares. Los compuestos en película delgada deben cumplir con propiedades ópticas y eléctricas aceptables para formar estructuras estables y de larga duración; aunque también, es deseable que los materiales precursores utilizados para su elaboración sean baratos, abundantes, no tóxicos y ecológicos. Otro requisito para la fabricación de compuestos semiconductores con estas características es que puedan depositarse en áreas grandes y así producir celdas solares que tiendan a satisfacer las necesidades de producción de energía eléctrica en el mundo. En la figura 2.2 se puede apreciar cómo ha sido la evolución en cuanto a las eficiencias de conversión para las distintas tecnologías de celdas solares; en tono azul se muestran las celdas solares de primera generación conformadas principalmente por aquellas fabricadas por silicio monocristalino y policristalino, en verde se exhiben las celdas solares de segunda generación o también conocidas como de película delgada, y también en color naranja se observan aquellas consideradas de tercera generación o celdas solares emergentes como son las celdas solares de perovskita y las sensibilizadas por tintes, así como las celdas multicapa (tandem) representadas en tono morado.



2.2 Compuestos semiconductores de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

Existen muchas tecnologías fotovoltaicas de segunda generación, las celdas solares de película delgada de calcopiritas basadas en heterouniones de CdS/CIS (ver figura 2.3) han demostrado eficiencias de conversión superiores a 20% a nivel laboratorio [31], valor que compite con las eficiencias record alcanzados por las celdas solares de silicio cristalino. Además, estas celdas solares poseen el atractivo de que las eficiencias máximas de conversión reportadas pueden aún mejorarse de acuerdo al límite Shockley-Queisser (ver figura 2.4), el cual define la eficiencia máxima teórica de una celda solar de homounión p-n de acuerdo al valor de la banda prohibida de energía de cada material.

Las primeras celdas solares de calcopiritas que se desarrollaron fueron las celdas solares basadas en CuInSe_2 (CIS), que tuvieron su inicio en los trabajos realizados en los laboratorios Bell a inicios de 1970. Las primeras fueron hechas evaporando CdS sobre monocristales de CIS, este enfoque se desechó por la dificultad que representaba el crecimiento de monocristales de CIS de alta calidad, por lo que los esfuerzos se enfocaron en el desarrollo de celdas solares de película delgada. En el año 1976 se finaliza la primera celda de CIS/CdS usando películas delgadas de 5 - 6 μm de espesor en ambos materiales, obtenidas a partir de la evaporación de polvos de CdS y CIS con exceso de selenio las cuales reportaron eficiencias de 4.4 - 5.7% [32].

Actualmente, las celdas solares basadas de calcopiritas de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ son las que han reportado las más altas eficiencias de conversión (~22.6%) y generalmente poseen una estructura de celda solar tipo substrato como el mostrado en la Figura 2.3. Éstas tienen un contenido relativamente bajo en Ga, $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \sim 25\text{-}30\%$, es decir con una estequiometría de $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ al cual le corresponde un valor de E_g entre 1.1 - 1.2 eV [33]. De la misma manera, se podría obtener el $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ con una composición química adecuada y por ende un valor de E_g óptimo para su aplicación en celdas solares de alta eficiencia.



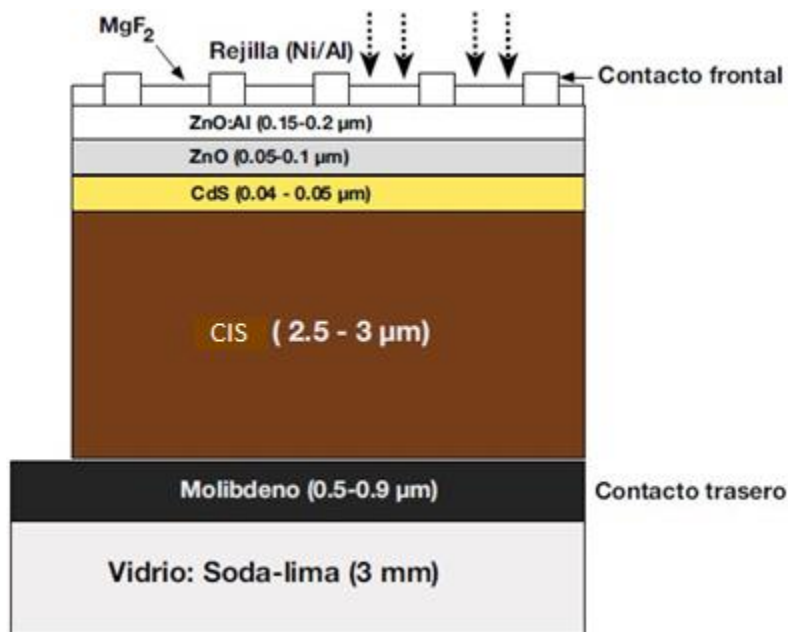
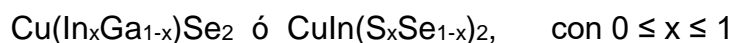


Figura 2.3 Sección transversal de una celda solar a base de CuInSe_2 en una configuración tipo sustrato [34]

Una de las ventajas que tienen las celdas solares tipo CIS con respecto a las celdas convencionales basadas en silicio es que poseen un alto coeficiente de absorción óptica en el rango del espectro solar en la tierra ($\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) que está relacionado con su banda prohibida de energía directa $E_g = 1.02 \text{ eV}$ (ver ecuación 1). Además, este valor de banda prohibida de energía se puede variar en un rango completo de composiciones, ya sea sustituyendo In por Ga o bien Se por S, es decir:



Lo cual permite la modulación del valor de banda prohibida de energía mediante la sustitución de In por Ga, obteniéndose valores de 1.02 hasta los 1.7 eV, para CuInSe_2 y CuGaSe_2 , respectivamente, o bien la modulación del valor de banda prohibida de energía mediante la sustitución de Se por S, obteniéndose valores entre 1.02 eV hasta 1.53 eV para CuInSe_2 y CuInS_2 en bulto, respectivamente [35].

Las celdas solares basadas en calcopiritas están conformadas por varias películas delgadas apiladas una sobre la otra. Cada capa tiene espesores típicos reportados en la literatura y cada una de ellas desempeña una función específica en el funcionamiento de la celda solar de película delgada (Figura 2.3):

Sustrato: usualmente en este tipo de celdas solares basadas en película delgada se utiliza vidrio de soda lima, que desempeña el papel de soporte mecánico de la celda solar. Se utiliza este tipo de sustratos por dos razones, primero por su composición química, ya que al usarse altas temperaturas en alguna etapa del depósito de la película absorbadora o durante su procesamiento para la fabricación de celdas solares, la alta temperatura promueve la difusión de iones de sodio a través del contacto posterior y favorece el crecimiento de CuInSe_2 en película delgada con tamaños de grano más grande comparado con cualquier otro tipo de vidrio. Segundo por su bajo costo, el vidrio de soda-lima es el que se utiliza comúnmente en las ventanas de nuestras casas.

Contacto eléctrico posterior: normalmente en este tipo de celdas solares suele usarse un contacto eléctrico en forma de una película delgada de molibdeno. La razón principal es porque el valor de su coeficiente de expansión térmica es similar al del CIS, eso garantiza que no haya efectos de tensión o compresión al calentarse y enfriarse a temperatura ambiente, durante el procesamiento de la película absorbadora y/o durante su procesamiento en dispositivos fotovoltaicos.

Capa absorbente basada en CIS: (semiconductor tipo-p) el cual cumple con la función de absorber la mayor cantidad de luz del espectro solar, la capa absorbente es la más importante de la celda solar, ya que ésta es la capa activa del dispositivo fotovoltaico donde se crean los pares electrón-hueco,

Semiconductor tipo-n: usualmente se utiliza sulfuro de cadmio (n-CdS), la razón principal es que su parámetro de red (fase cúbica y hexagonal) tiene un buen ajuste con el parámetro de red del CIS, de hecho, el desajuste de red es tan solo $< 2\%$. Lo cual disminuye procesos de recombinación de portadores en la interfaz CdS/CIS. Además, de que cumple con el propósito de generar la unión p-n, básica para la separación de las cargas electrón-hueco.

Semiconductor intrínseco i-ZnO: esta capa es de alta resistividad, la cual al entrar en contacto con el semiconductor tipo n de CdS y mediante procesos de difusión forma el compuesto ternario CdZnS el cual es también un semiconductor con un valor de banda de energía prohibida mayor que el CdS, creando una ventana óptica de fotones hacia la capa absorbadora tipo-p.



Semiconductor extrínseco n-ZnO:Al: mejora el contacto eléctrico con la ventana óptica y favorece el transporte de portadores de carga hacia el contacto frontal.

Contacto eléctrico frontal: usualmente es colocado/depositado en forma de rejilla. Esta rejilla o peineta es de una aleación de níquel-aluminio.

Capa antirrefleitora: generalmente conformada por una capa dieléctrica de MgF_2 de ~ 100 nm de espesor, reduce las pérdidas por reflexión y mejora la eficiencia de la celda solar.

En la figura 2.4 se puede observar el límite de Shockley-Queisser que designa la eficiencia máxima teórica de una celda fotovoltaica basada en una unión p-n en función del valor de su banda prohibida de energía. En la parte central se puede observar el rango de valores que puede tomar los compuestos semiconductores basados en CIS y su eficiencia máxima teórica.

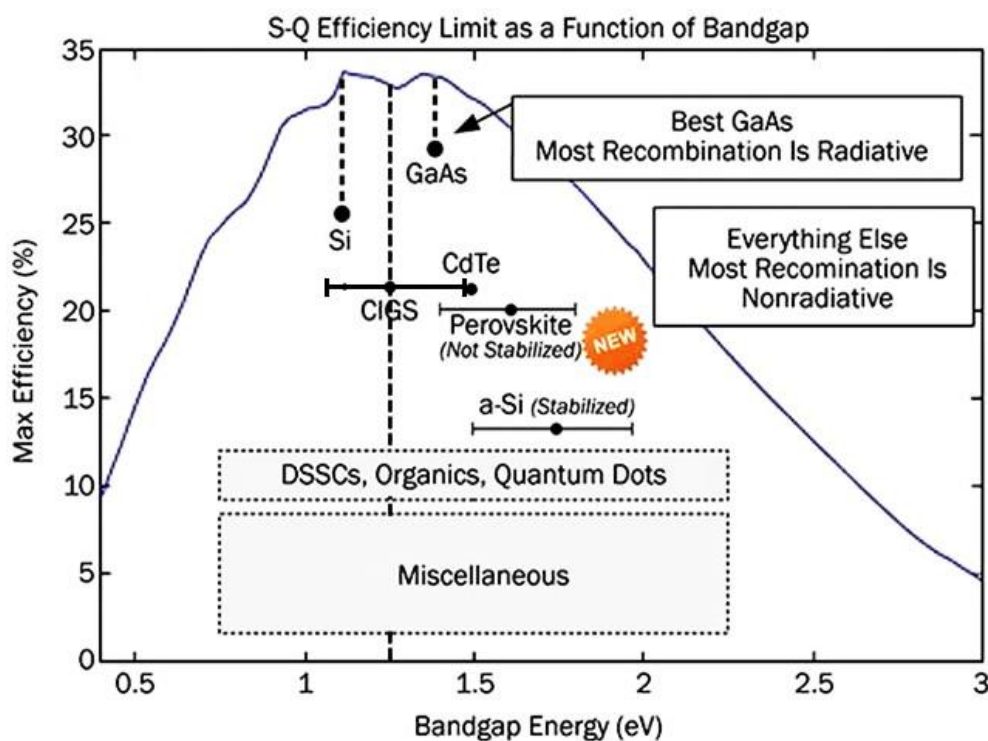


Figura 2.4 Límite de Shockley-Queisser [36]

2.2.1 Propiedades físicas del CIS

El CIS posee dos estructuras cristalinas: la calcopirita (γ) y la esfalerita (δ), siendo la estructura calcopirita la más estable de ellas (grupo espacial $I\bar{4}2d$), esta estructura es similar a la del diamante; se obtiene de la estructura cúbica, en donde se lleva a cabo la sustitución ordenada de cobre e indio en una celda con estructura blenda de zinc como el seleniuro de zinc ($ZnSe$), que ocupan alternadamente los sitios de Zn. Esto da una celda unitaria tetragonal representada en la Figura 2.5; donde cada átomo de Se (ó S) tiene dos enlaces con el Cu y dos con el In (ó Ga) [37].

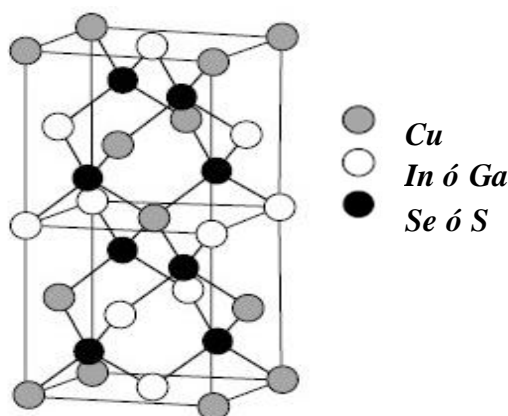


Figura 2.5. Celda unitaria del material tipo CIS [18].

El entendimiento del material $CuIn(S_xSe_{1-x})_2$ en película delgada está basado en estudios de su material base el $CuInSe_2$, algunas de las propiedades del CIS se enlistan en la tabla 2.1

Tabla 2.1 Propiedades del $CuInSe_2$ y $CuInS_2$ [18,38]

Propiedad		$CuInSe_2$	$CuInS_2$	Unidades
Parámetro de red	a	5.78	5.52	Å
	c	11.55	11.08	Å
Densidad		5.77	4.74	g/cm^3
Temperatura de fusión		1260	1270	K
Coeficientes de expansión térmica a 273K	a	8.32×10^{-6}		1/K
	b	7.89×10^{-6}		1/K
Masas efectivas	Electrones	0.09	0.03	
	Huecos (pesados)	0.71	1.3	
	Huecos (ligeros)	0.092		
Banda prohibida de energía		1.02	1.53	eV

El $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ al ser un semiconductor tipo p de banda directa prohibida de energía, presenta un coeficiente de absorción con valor mayor a 10^5 cm^{-1} para fotones de energías mayores a 1.4 eV, [17]. Neumann demostró que el coeficiente de absorción para un semiconductor de banda directa de energía se calcula mediante [18]:

$$\alpha = \frac{A(E - E_g)^2}{E} \quad (1)$$

Donde A es una constante de proporcionalidad que depende de los estados asociados de los fotones, E es la energía del fotón y E_g es el valor de banda prohibida de energía. Los valores asociados a la banda prohibida de energía van de 1.02 eV para $x=0$ y en el otro extremo 1.53 eV cuando $x=1$.

Los valores de la banda prohibida cumplen con la mayor parte del espectro solar, haciéndolos atractivos para su uso en semiconductores absorbedores en forma de película delgada, en este caso para dispositivos fotovoltaicos.

Una gran variedad de métodos ha sido utilizada para el depósito de películas delgadas de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ los cuales se dividen en métodos físicos (evaporación térmica [39], sputtering [40], etc.) y métodos químicos (spray pyrolysis [41], por baño químico [42], electrodeposición [43], etc.). Sin embargo, el creciente interés en la obtención de diversos materiales en forma de película delgada ha provocado la diversificación en los métodos de depósito, cada uno de ellos ofrece cualidades sobre otras con respecto a la aplicación de la película a depositar. Por otro lado, el avance tecnológico ha permitido el desarrollo de software de simulación de celdas solares cada vez más potentes, lo cual genera ventajas en el estudio de diversos materiales aplicados a celdas solares como el ahorro de recursos económicos, disminución de residuos químicos y de materiales, así como la optimización de tiempos en laboratorio a la hora de fabricar las celdas.

En la Figura 2.6 pueden ser observados la posición relativa de la banda de valencia y conducción E_v y E_c de la heterounión entre el semiconductor CdS (tipo-p) y CuInSe_2 , así como la de CdS- CuInS_2 , E_f es la energía de fermi, E_v^{if} y E_c^{if} son los band offsets de valencia y conducción respectivamente, así como $\Delta E_{v1} = \Delta E_v(\text{CuInS}_2 / \text{CuInSe}_2)$ y $\Delta E_{c1} = \Delta E_c(\text{CuInS}_2 / \text{CuInSe}_2)$



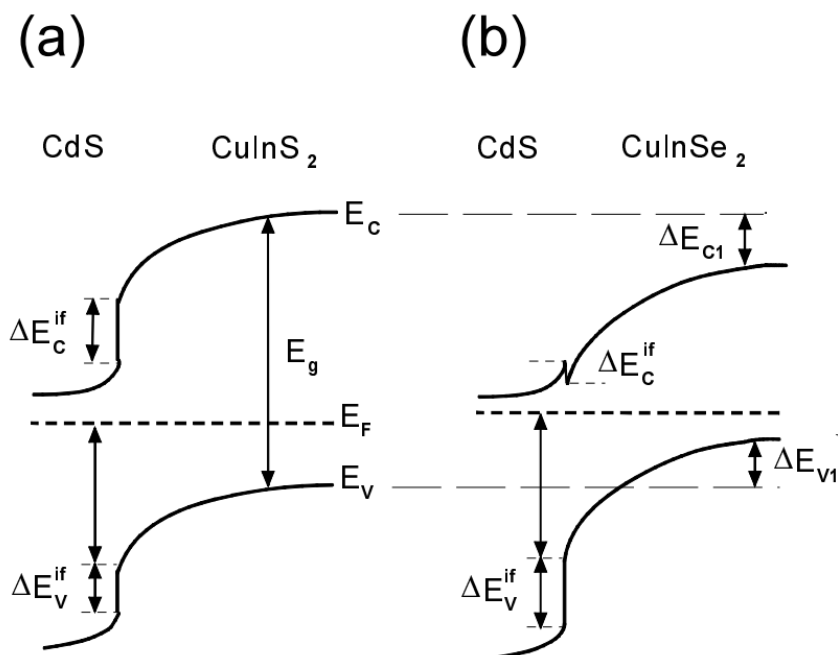


Figura 2.6 Diagrama de bandas de las heterouniones de los extremos de la solución sólida $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, (a) CdS/CuInS₂ y (b) CdS/CuInSe₂

2.3 Curva característica I-V de una celda solar

2.3.1 Generalidades de la curva I-V

La característica corriente-voltaje (I-V) de una celda fotovoltaica representa los pares de valores de corriente y voltaje, medidos experimentalmente o calculados teóricamente de alguna celda en específico, bajo ciertas condiciones de irradiación y temperatura. Esta curva es una de las características que mejor describen a una celda solar. En la figura 2.6 El punto A es un punto cualquiera sobre la curva I-V que representa un par de valores de voltaje y corriente a los cuales está operando una celda. Se puede asociar a este par de valores una potencia entregada por la celda que, geoméricamente, coincide con el área del rectángulo del primer cuadrante cuyo vértice superior derecho es el punto A y vértice inferior izquierdo el origen.

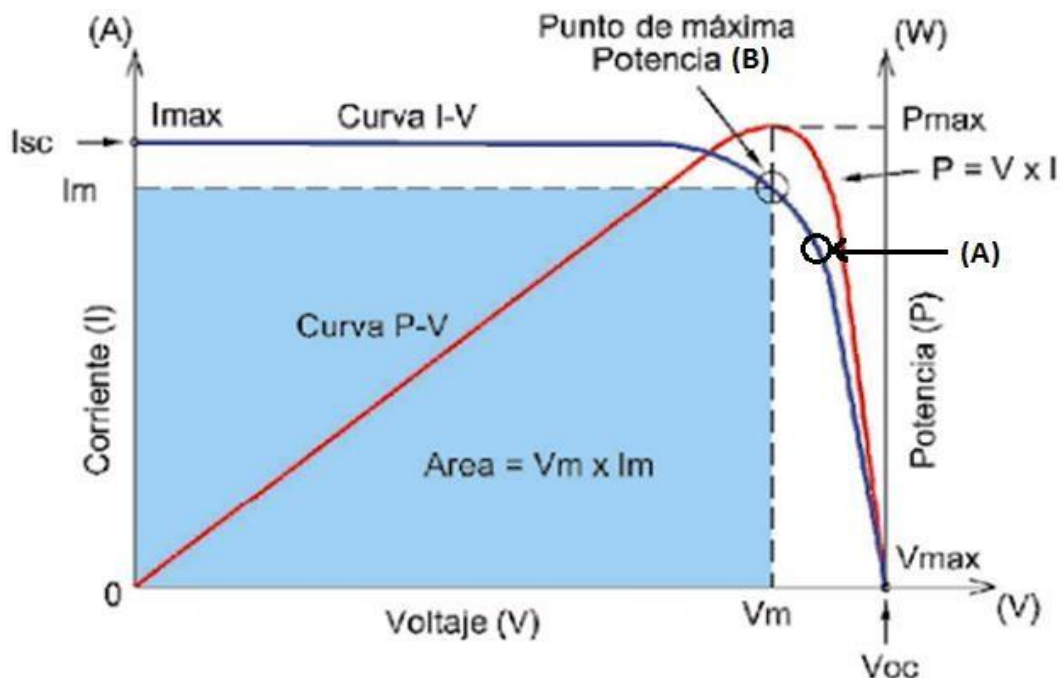


Figura 2.6 Curva característica I-V de una celda solar [44]

Bajo este esquema existirá un punto B en la curva, tal que haga que el área del rectángulo sea máxima, este punto será el punto de máxima potencia de la celda solar y el cual se buscará que opere la misma.

La ecuación de la curva característica I-V viene dada por [45]:

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{q(V - R_s I)}{nk_B T}\right) - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (2)$$

Sin iluminación la ecuación se convierte en la curva característica de un diodo, que se representa mediante:

$$I = -I_0 \left[\exp\left(\frac{q(V - R_s I)}{nk_B T}\right) - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (3)$$

donde:

$$I_0 = I_{00} \exp\left(\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (4)$$

I_L es la corriente generada por la luz que, para una buena celda solar $I_L = I_{sc}$, I_0 es la corriente de saturación del diodo, que depende del mecanismo de recombinación que domina, q es el valor de la carga elemental (1.60×10^{19} Coulombs), k_B es la constante de Boltzmann (1.38×10^{23} J/K), n es el factor ideal del diodo, T la temperatura de la celda medida en grados Kelvin, R_s es la resistencia en serie y R_{sh} es la resistencia en paralelo

2.3.2 Corriente a corto circuito y voltaje circuito abierto

Dos importantes valores característicos de las celdas solares surgen de la curva I-V; cuando $I = I_{sc}$ se denomina corriente de corto circuito y ocurre cuando la resistencia es aproximadamente cero, lo que representa el valor máximo de corriente y se calcula cuando $V = 0$. El valor de I_{sc} depende esencialmente del número de fotones que son absorbidos y de cuántos pares electrón-hueco alcanzan la zona de empobrecimiento. Si no son tan significativas las pérdidas de resistencia $I_{sc} = I_L$. Si se quiere eliminar la dependencia de área de la celda solar en vez de corriente corto circuito se usa la densidad de corriente corto circuito J_{sc} [mA/cm²].

El voltaje circuito abierto $V = V_{oc}$ se calcula cuando no pasa corriente por la celda, es decir, $I = 0$ y es el voltaje máximo que aparece entre las terminales de la celda solar y si se asume que las resistencias son despreciables entonces se calcula de la siguiente manera [45]:

$$V_{oc} = \frac{nk_B T}{q} \ln \left[\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right] \quad (5)$$

2.3.3 Factor de llenado de una celda fotovoltaica

El factor de llenado FF es el cociente entre la máxima potencia extraíble y el producto $I_{sc} \cdot V_{oc}$, es por tanto la desviación que presenta una celda que se está estudiando de una ideal (ver figura 2.7), es decir, es la medida de la calidad de la celda, se representa mediante la relación [46]:



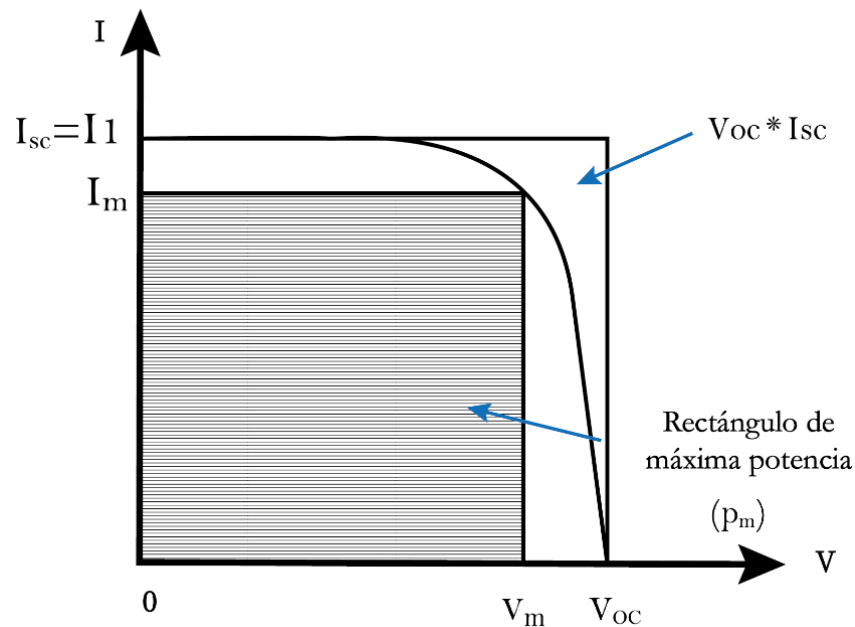


Figura 2.7 Relación de potencia de una celda ideal y una celda real.

$$FF = \frac{V_{mp} * I_{mp}}{V_{oc} * I_{sc}} \quad (6)$$

Donde V_{mp} , I_{mp} son el voltaje y corriente asociados a la máxima potencia respectivamente. De esta manera la potencia máxima de salida depende del factor de llenado como sigue [46]:

$$P_{max} = FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc} \quad (7)$$

2.3.4 Eficiencia de una celda solar

La eficiencia de una celda solar es la medida de la cantidad de energía solar que incide sobre la superficie de la celda y se convierte en electricidad. Este parámetro es comúnmente el más utilizado para comparar celdas solares. La eficiencia de las celdas solares se define como sigue [45]:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} \quad (8)$$

Donde η representa la eficiencia de la celda solar, y P_{in} es la potencia incidente por la radiación solar.

Además, la eficiencia de la celda fotovoltaica refleja el rendimiento de la celda solar, la eficiencia depende del espectro de luz incidente, la calidad de los materiales que conforman la celda solar, así como de la temperatura de operación.



Capítulo 3: Metodología

El análisis que se presenta en este capítulo pretende mostrar una aproximación cercana a la realidad haciendo uso de modelaje teórico de celdas solares con el objetivo de entender mejor la estructura fotovoltaica basada en $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, buscando el valor de energía prohibida óptima (composición) de la capa semiconductora tipo-p formada por la solución sólida en un rango completo de composiciones; es decir, $0 \leq x \leq 1$. Para lograrlo se hace uso del software SCAPS-1D (a solar cell capacitance simulator).

3.1 Simulación de celdas solares usando SCAPS-1D

SCAPS-1D es un programa de simulación unidimensional de celdas solares desarrollado por el departamento de Electrónica y sistemas informáticos (ELIS) de la Universidad de Gent, Bélgica. Este programa es de formato abierto para universidades e institutos de investigación; sin embargo, se necesitan algunos permisos que el usuario tiene que completar antes de poder utilizar el software. En el presente trabajo se utiliza la versión 3.3.08 que fue actualizada en mayo del 2020 [47]. SCAPS fue originalmente desarrollada para estructuras de celdas basadas en películas delgadas de CuInSe_2 y CdTe ; sin embargo, se han añadido distintas extensiones para mejorar sus capacidades y de esta manera extender las simulaciones a otros semiconductores, como Si, GaAs, etc. y más recientemente se ha utilizado para la simulación de celdas solares de perovskitas. Para la simulación de celdas solares con material policristalino en la forma de película delgada, SCAPS cuenta con las siguientes prestaciones:



- Permite considerar y simular hasta siete capas semiconductoras en la configuración sustrato de la celda solar.
- Pueden modificarse diversos parámetros en cada una de las capas, por ejemplo: banda de energía prohibida (E_g), Afinidad electrónica (χ), permitividad relativa (ϵ_r), densidad estados en la banda conducción (N_c), densidad de estados en la banda de valencia (N_v), velocidad térmica de electrones ($v_{th(e)}$), velocidad térmica de huecos ($v_{th(h)}$), movilidad electrónica (μ_e), movilidad de huecos (μ_h), concentración de aceptores (N_A), concentración de donadores (N_D), capture cross section electrons (σ_e), capture cross section holes (σ_h), densidad de defectos intrínsecos N_t , etc.
- El software puede tomar en cuenta mecanismos de recombinación banda a banda (directa), Auger y tipo SRH.
- Casi todos los parámetros mencionados arriba pueden graduarse.
- Contactos metálicos: función trabajo, filtro óptico (filtro de transmisión o reflexión).
- Iluminación: se puede variar el espectro incidente sobre la celda (AM0, AM1.5, monocromático, luz blanca, etc.)
- Iluminación: puede incidirse tanto en el lado del semiconductor tipo-p o del semiconductor tipo-n, dependiendo de la configuración de la celda ya sea tipo sustrato o configuración tipo superestrato.
- Es capaz de calcular y simular las mediciones ópticas y eléctricas más relevantes: curva característica J-V, Eficiencia cuántica $E Q(\lambda)$, así como mediciones de capacitancia voltaje C-V y capacitancia frecuencia C-f.

La simulación se lleva a cabo en una dimensión. Esto quiere decir que la longitud total de la celda L es dividida en N intervalos donde el potencial electrostático (Φ), p y n son las incógnitas del problema. El principio físico dice que cualquier programa numérico capaz de resolver las ecuaciones básicas de semiconductores se puede utilizar para la modelación de celdas solares de película delgada [48]. Las ecuaciones básicas son: La ecuación de Poisson y de continuidad las cuales se obtienen de la teórica electromagnética:

Comenzamos con las ecuaciones de Maxwell que describen el comportamiento de campos eléctricos y magnéticos y su interacción con la materia:



$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (9)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (10)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (11)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (12)$$

Donde \mathbf{E} es el campo eléctrico, \mathbf{H} es el campo magnético, \mathbf{D} el vector de desplazamiento eléctrico, \mathbf{B} es la densidad de flujo magnético y ρ de la densidad de carga

\mathbf{D} se define:

$$\mathbf{D} = \epsilon \cdot \mathbf{E} \quad (13)$$

Y que para el caso de un estacionario $\nabla \times \mathbf{E} = 0$, \mathbf{E} se puede expresar como una gradiente de un potencial.

$$\mathbf{E} = -\nabla \Phi \quad (14)$$

La ecuación de Poisson relaciona la distribución de carga ρ con el potencial electrostático (Φ), esto se logra sustituyendo (14) y (13) en (12):

$$\nabla \epsilon \cdot \nabla \Phi = -\rho \quad (15)$$

Ahora el espacio de carga consiste:

$$\rho = q \left(-n + p - N_A^- + N_D^+ + \frac{1}{q} \rho_{def}(n, p) \right) \quad (16)$$

Entonces la ecuación de Poisson queda de la siguiente forma en una dimensión:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\epsilon \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) = -q \left[-n + p - N_A^- + N_D^+ + \frac{1}{q} \rho_{def}(n, p) \right] \quad (17)$$

Donde p y n son las concentraciones de portadores libres; $N_{D,A}^\pm$ son las concentraciones de donadores y aceptores ionizados; $\rho_{def}(n, p)$.



Las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos pueden ser derivadas de la ecuación (11), ellas mantienen un registro de todos los portadores en movimiento, generación y recombinación:

$$-\frac{\partial j_n}{\partial x} + G - U_n(n, p) = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (18)$$

$$-\frac{\partial j_p}{\partial x} + G - U_p(n, p) = \frac{\partial p}{\partial t} \quad (19)$$

las distribuciones de defectos; j_n y j_p se refieren a las densidades de corriente de electrones y huecos respectivamente; $U_{n,p}$ son las tasas de recombinación y G hace referencia a la generación de portadores.

Alternativamente, se pueden escoger como variables independientes el potencial electrostático Φ los cuasi-niveles de fermi para electrones y huecos. Las ecuaciones básicas no son lineales porque las ecuaciones de continuidad contienen un término de recombinación, el cual no es lineal con n y con p .

Las incógnitas del problema se encuentran resolviendo numéricamente $3N$ ecuaciones no lineales; es decir, las ecuaciones básicas en cada intervalo, se solucionan con condiciones de frontera apropiadas en las interfaces de cada película semiconductor e interfaces con los contactos. SCAPS primero discretiza la estructura (creando una maya). El “enmayado” es más grueso en medio de la capa semiconductor y más fino cerca de las interfaces y contactos, SCAPS también puede optimizar esta maya durante el cálculo, de manera que el algoritmo está diseñado para proveer más puntos donde las propiedades tienen grandes variaciones (por lo general interfaces y contactos). Cada cálculo comienza en el punto de inicio, esta es una situación que supone que los niveles de cuasi-Fermi sean cero en toda la estructura y que no haya una caída potencial presente sobre la estructura. Esto se utiliza como una conjetura inicial para llegar a la situación de equilibrio (sin iluminación, sin voltaje aplicado). Cuando se calcula la situación del punto de trabajo, SCAPS calcula inmediatamente el primer punto de cálculo las mediciones a simular corriendo un parámetro dado (V , f , o longitud de onda λ) en un rango específico, permitiendo realizar gráficas como J-V, C-V, C-f o $Q(\lambda)$, además de diagramas de bandas, las cuales son muy útiles para predecir el funcionamiento de la celda solar.



3.2 Panel de acción

Al ejecutar el programa SCAPS-1D abre como una ventana llamada “panel de acción” (Figura 3.1), y en ella el usuario puede interactuar introduciendo toda la información requerida en esta primera pantalla

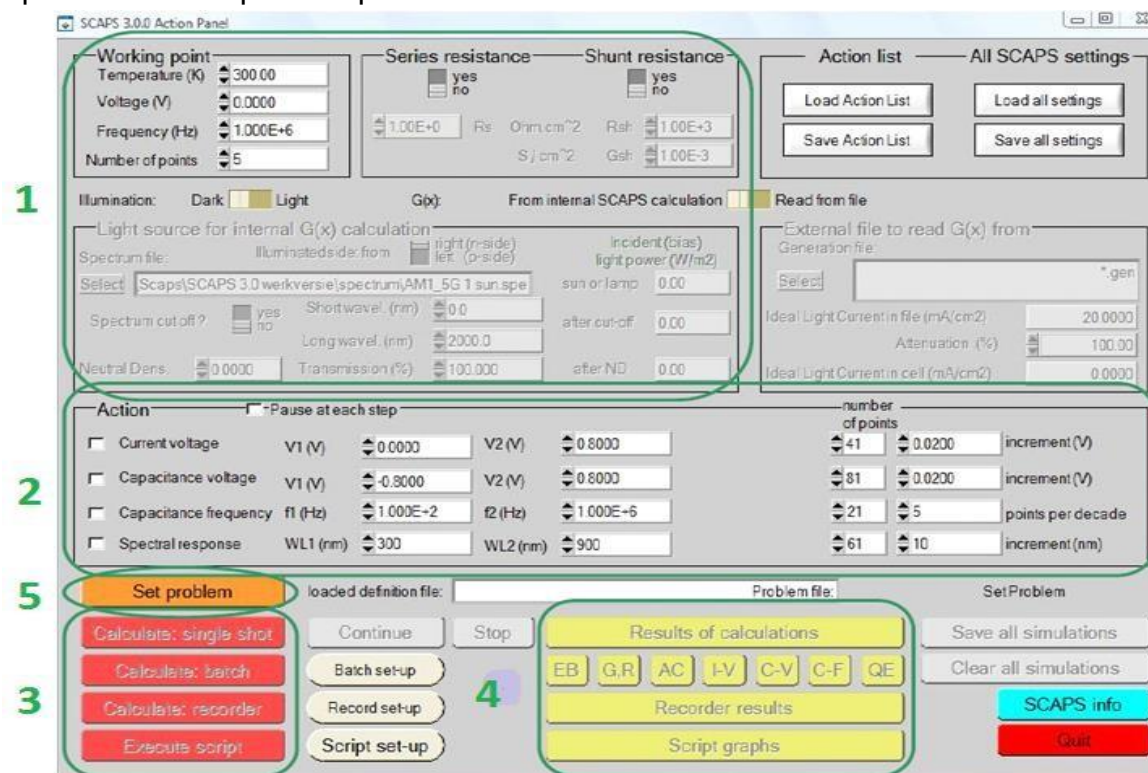


Figura 3.1 Panel de acción. El significado de los bloques numerados del 1 al 5 se explican en el texto.

Este panel se puede dividir en 5 bloques explicados a continuación:

1. Este bloque denominado “working point” especifica las circunstancias en las cuales se requiere la simulación de la celda solar o, dicho de otra manera, los parámetros que no variarán durante la simulación. Por ejemplo, la temperatura, que es un parámetro relevante en todas las simulaciones, todas las simulaciones hechas en este trabajo se realizan a 300 K, también se pueden definir las resistencias en serie o en paralelo (utilizamos $R_s=1 \text{ ohm cm}^2$ y $R_{sh}=1000 \text{ ohm cm}^2$), así como el espectro de iluminación, un sol de iluminación ($1,000 \text{ W/cm}^2$) con masa de aire AM1.5 es utilizado de manera estándar. Sin

embargo, se cuenta con una larga lista de espectros que pueden ser usados para simulaciones especializadas.

2. En esta parte del panel de acción se indica qué es lo que se quiere calcular; es decir, se puede elegir cuál medición se va a simular: J-V, C-V, C-f y $Q(\lambda)$; además, se puede ajustar el rango de valores que se quiere estudiar, así como el número de pasos en las gráficas. Para este estudio utilizamos la curva J-V con un rango de valores de voltaje desde 0 hasta 1.1 V
3. En este punto se indica a SCAPS que comiencen las simulaciones marcadas en el bloque número 2.
4. Una vez hechas las mediciones en este bloque, se exhiben las curvas simuladas, así como algunas herramientas que ayudan a la interpretación y opciones de guardado.
5. En este punto se abre una nueva ventana donde se define la celda solar a simular; es decir, los materiales que serán utilizados, su geometría y todas las propiedades de la celda, las cuales están descritas en la Figura 3.2

3.3 Panel de definición Solar

La edición del problema en el software SCAPS-1D se lleva a cabo en el panel de definición solar (ver figura 3.2). En ella se puede modificar cada aspecto de la estructura de la celda solar, por ejemplo: las propiedades de los contactos, dirección de incidencia de la luz o los parámetros que definen a cada capa de la celda (ver Figura 3.3).



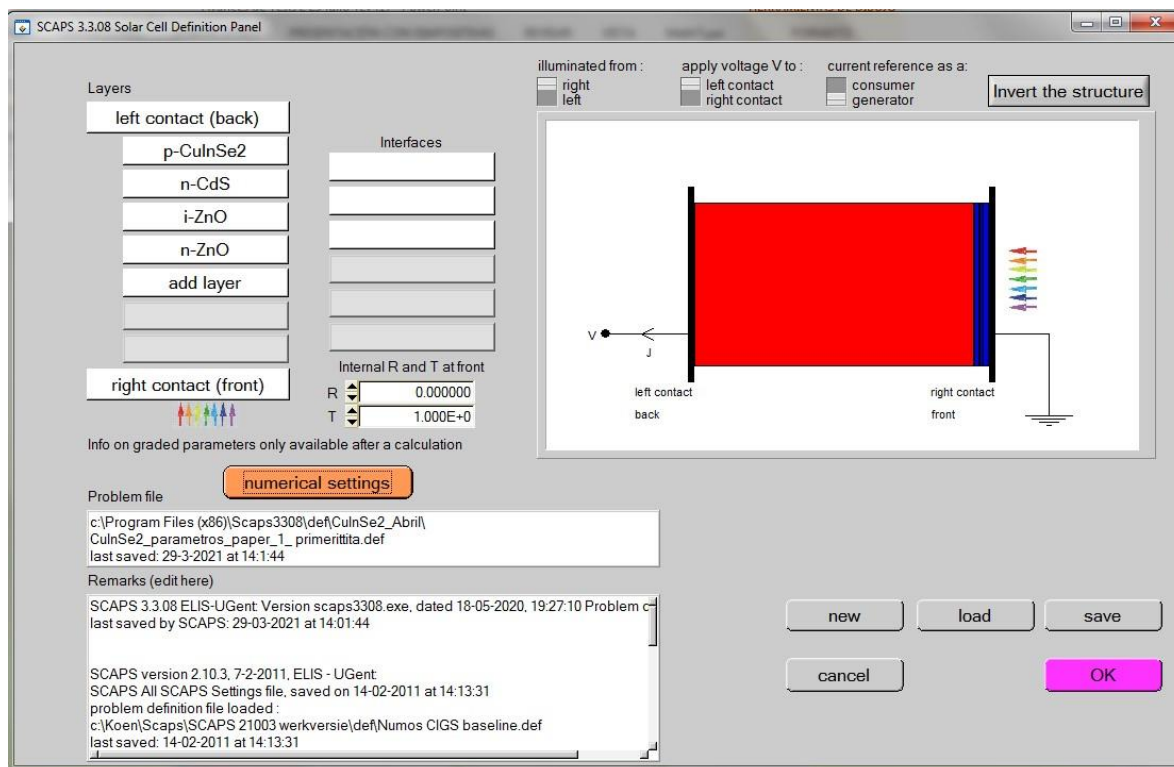


Figura 3.2 panel de definición de la celda solar

Algunos de los parámetros más importantes son (ver Tabla 4.1 para observar los parámetros utilizados):

Espesor de la película.

Hace referencia al grosor de la película que se está definiendo en el software, se hace un estudio de este parámetro en el capítulo 4.

Band gap (E_g).

En teoría de estado sólido, un semiconductor es un sólido cuyos electrones se distribuyen en dos bandas de energía, separados por una brecha prohibida de energía o band gap.



Permitividad relativa (ϵ_r).

Es un parámetro físico de los materiales que determina su tendencia a polarizarse ante la aplicación de un campo eléctrico, y se determina mediante la siguiente expresión:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = (1 + \chi_e) \quad (20)$$

Donde ϵ es la permitividad del MATERIAL, ϵ_0 es la permitividad del vacío y χ_e es la susceptibilidad eléctrica.

Densidad de estados efectiva en la banda de conducción o de valencia ($N_{c,v}$).

Este parámetro caracteriza el número existente de estados por cada intervalo de energía.

Velocidades térmicas de electrones y huecos ($v_{th(n,p)}$)

En ausencia de un campo eléctrico, los electrones y huecos en un semiconductor se mueven aleatoriamente debido a su movimiento térmico. El promedio de la velocidad de este movimiento es llamado velocidad térmica.

Movilidades de electrones y huecos ($\mu_{e,h}$)

Este parámetro caracteriza qué tan rápido un electrón o hueco se puede mover a través de un semiconductor cuando es aplicado un campo eléctrico sobre él.

Afinidad electrónica (χ)

La afinidad electrónica de un semiconductor es la energía necesaria para remover un electrón de la banda de conducción al nivel de vacío.

Densidad de donadores o aceptores (N_D, N_A).

Se refiere a la concentración de dopado en el semiconductor extrínseco, ya sea por átomos donadores o átomos aceptores.



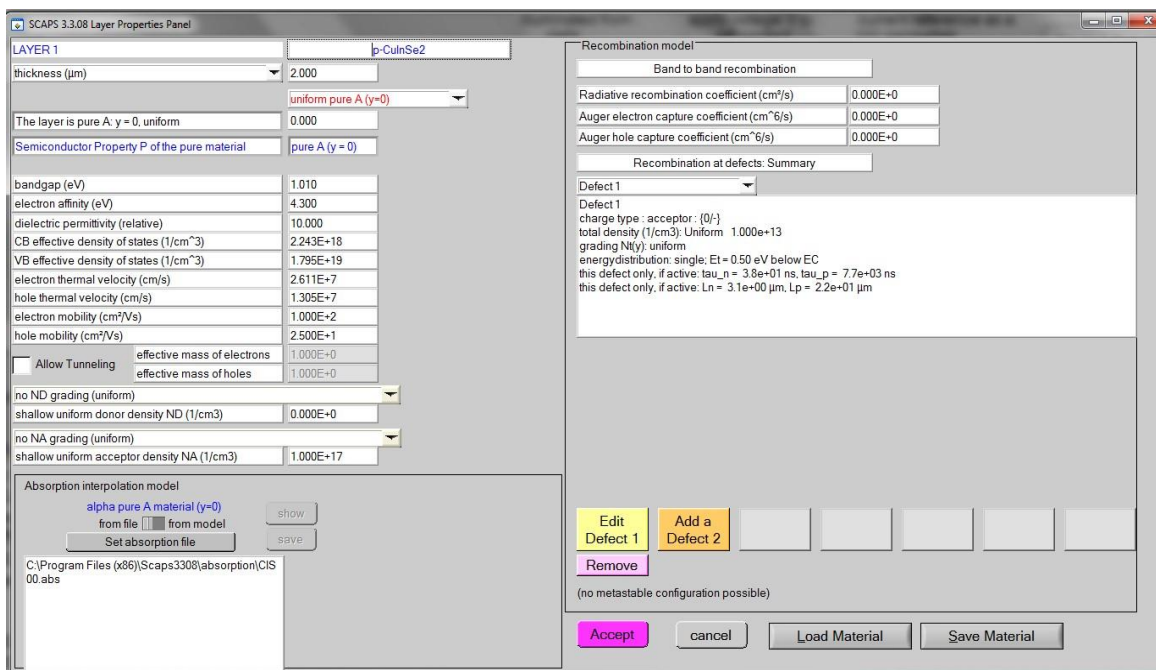


Figura 3.3 Panel de edición de capa semiconductor

3.4. Mecanismos de recombinación en una celda solar

Otro de los parámetros más importantes a tomar en cuenta en la simulación de una celda solar son los mecanismos de recombinación que ocurren en ella. Cualesquiera de los electrones que existen en la banda de conducción están en un estado metaestable y se pueden estabilizar a una posición de menor energía en la banda de valencia, aniquilándose con un hueco. Este proceso se denomina recombinación que está muy asociada con el rendimiento de una celda solar.

Existen tres tipos básicos de recombinación en los semiconductores (ver figura 3.4) que pueden ser tomados en cuenta por SCAPS-1D y los cuales se enlistan a continuación:

3.4.1 Recombinación radiativa

La recombinación radiativa, también conocida como Banda a banda, es aquella en la que un electrón de la banda de conducción se recombina directamente con un hueco en la banda de valencia sufriendo un proceso de aniquilación, liberando un fotón en el

proceso de energía similar al band gap del semiconductor. Es el proceso inverso a la absorción de un fotón [49].

3.4.2 Recombinación Auger

La recombinación Auger implica tres portadores: primero un electrón y un hueco se recombinan; la energía liberada en este proceso en forma de calor o como un fotón, es entregada a un tercer portador, un electrón en la banda de conducción [49].

3.4.3 Recombinación Shockley-Read-Hall

La recombinación Shockley-Read-Hall (SRH) ocurre a través de los niveles de los defectos donde el electrón en transición entre bandas pasa a través de un nuevo estado de energía creado en la banda prohibida de energía debida a un defecto en la red cristalina. A estos estados de energía se les cataloga como trampas. La recombinación no radiativa se produce principalmente en esos sitios, y la energía se pierde en forma de vibración.

La recombinación SRH es uno de los mecanismos de recombinación más dominantes en las celdas solares [49].

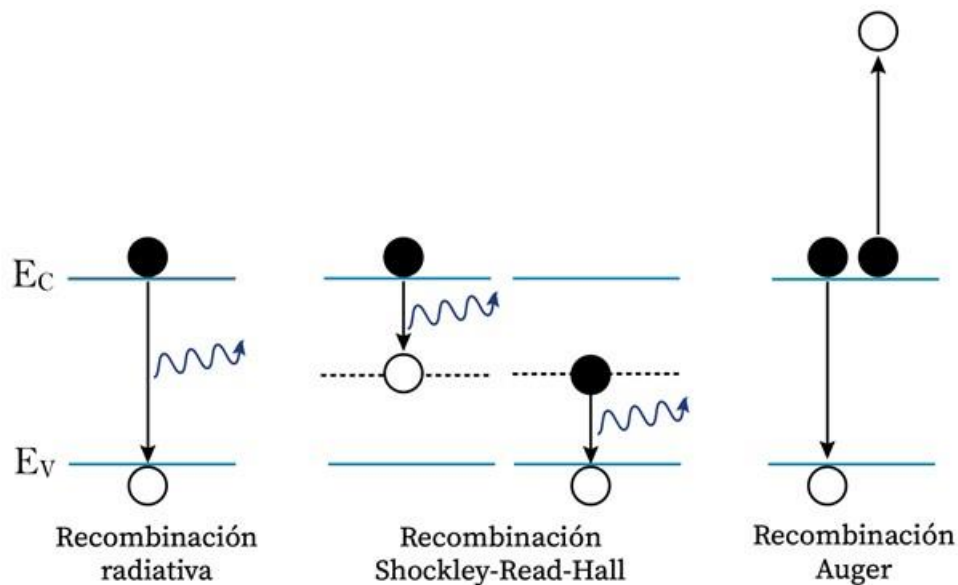


Figura 3.4 Ilustración esquemática de los mecanismos fundamentales de recombinación en celdas solares.

Capítulo 4 Resultados y Discusión

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos de la simulación de celdas solares basadas en películas delgadas de CuInSe_2 , CuInS_2 y $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ y se discutirán los resultados obtenidos para cada caso.

4.1 Optimización de celda solar basada en CuInSe_2

En la búsqueda del valor de la composición óptima del compuesto semiconductor $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ para aplicaciones fotovoltaicas, se comienza con la optimización de los parámetros que mejor rendimiento arrojan para una celda solar basada en CuInSe_2 . El esquema de la celda solar es el descrito en la Figura 2.3.

Para comenzar la simulación en el software SCAPS-1D se tiene que buscar en la literatura una serie de parámetros para cada una de las capas que integran la configuración sustrato de una celda solar de película delgada, que describen las propiedades eléctricas y ópticas de cada material en cuestión y al mismo tiempo son necesarios para alimentar todos los campos requeridos por el programa.

Los valores de estos parámetros pueden visualizarse en la Tabla 4.1, muchos de los valores de los diferentes parámetros se encontraron en la literatura, sin embargo, algunos parámetros se tuvieron que calcular, como la densidad de estados efectiva en la banda de conducción (N_c) y de valencia (N_v), utilizando la ecuación [49]:

$$N_{c,v} = 2 \left(\frac{2\pi m_{(n,p)}^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (21)$$

Que depende de las masas efectivas de electrones y huecos $m_{n,p}^*$. Así como las velocidades térmicas de electrones ($v_{th(n)}$) y huecos ($v_{th(p)}$) mediante la relación :



$$v_{th(n,p)} = \left(\frac{3k_B T}{m_{(n,p)}^*} \right)^{1/2} \quad (22)$$

Para eficientizar los cálculos de estos parámetros y ahorrar tiempos, se realizaron dos subrutinas en lenguaje Fortran (Formula Translating System) mostradas en el Anexo 1.

Tabla 4.1 Propiedades de las capas semiconductoras de la celda

	n-ZnO	i-ZnO	CdS	CiSe	CIS	Referencia
Thickness (μm)	0.05-0.20	0.02-0.08	0.04-0.08	0.5-3.0	0.5-3.0	[50],[50],[51],[51],[51]
E _g (eV)	3.30	3.30	2.42	1.02	1.53	[50],[50],[51],[53],[23]
ε _r (relativo)	7.8	7.8	9	10.0	13.6	[50],[50],[51],[52],[54]
N _c (cm ⁻³)	2.2E+18	2.2E+18	3.14E+18	6.77E+17	1.30E+17	Calculado en este trabajo
N _v (cm ⁻³)	1.8E+19	1.8E+19	1.47E+19	1.50E+19	3.71E+19	Calculado en este trabajo
V _{th(e)} (cm/s)	1.0E+7	1.0E+7	2.34E+7	3.89E+7	6.74E+7	Calculado en este trabajo
V _{th(h)} (cm/s)	1.0E+7	1.0E+7	1.40E+7	1.39E+7	1.02E+7	Calculado en este trabajo
μ _e (cm/Vs)	100	100	100	100	100	[40],[40],[52],[52],[54]
μ _h (cm/Vs)	30	30	25	25	25	[40],[40],[52],[52],[55]
χ (eV)	4.6	4.6	4.2	4.3	4.1	[50],[50],[51],[52],[54]
ND/NA (cm ⁻³)	ND: 1.0E+18	-	ND: 1.5E+17	NA: 1.0E+17	NA: 1.0E+17	[50],[51],[53],[54]
N _t (cm ⁻³)	-	-	-	10 ¹³ -10 ¹⁷	10 ¹³	[53]



Además, en la Tabla 4.2 se enlistan una serie de propiedades y valores de la celda solar basada en películas delgadas de CuInSe_2 , así como detalles de algunos parámetros físicos bajo los cuales se llevarán a cabo las simulaciones, los cuales como se mencionó anteriormente deben tener un significado físico real para el caso del sistema analizado. No es solo ingresar datos sin sentido y esperar a ver que arroja como resultado el software. Por lo tanto, los resultados tienen que ser congruentes a resultados experimentales reportados en la literatura.

Otro de los parámetros importantes a considerar en una simulación es el coeficiente de absorción óptica de cada capa que forma parte de la celda solar. SCAPS-1D, cuenta con la capacidad para suministrarle datos en los campos correspondientes habilitados por el desarrollador del software y poder así realizar las simulaciones y dar una interpretación adecuada a los resultados obtenidos de la simulación.

Tabla 4.2. Propiedades de la celda [52]

Temperatura de la celda	300k
<i>Resistencia en serie R_s</i>	$1 \Omega/\text{cm}^2$
<i>Resistencia en paralelo R_{sh}</i>	$1000 \Omega/\text{cm}^2$
<i>Función trabajo contacto trasero</i>	5.0 eV
<i>SRV electrón contacto trasero</i>	10^7 cm/s
<i>SRV hueco contacto trasero</i>	10^7 cm/s
<i>Filtro transmisión óptica contacto trasero</i>	0.80
<i>Función trabajo contacto delantero</i>	4.35 eV
<i>SRV electrón contacto delantero</i>	10^7 cm/s
<i>SRV hueco contacto delantero</i>	10^7 cm/s
<i>Filtro transmisión óptica contacto delantero</i>	0.95

En la Figura 4.1 se muestran los valores del coeficiente de absorción en función de la longitud de onda para a) el material ZnO y b) la capa conformada de n-CdS. En la Figura 4.2 también se muestran los valores del coeficiente de absorción en función de

la longitud de onda para el CuInSe_2 y CuInS_2 , respectivamente. Como puede observarse en estas gráficas, el coeficiente de absorción de materiales semiconductores, en general tienen un borde de absorción muy pronunciado, el cual está relacionado directamente con el valor de su energía prohibida y que sean de banda óptica directa. En el primer caso (ZnO y CdS), se observa que el coeficiente de absorción cae en el rango del visible del espectro solar y en el segundo caso de los materiales absorbentes en el cercano infrarrojo.



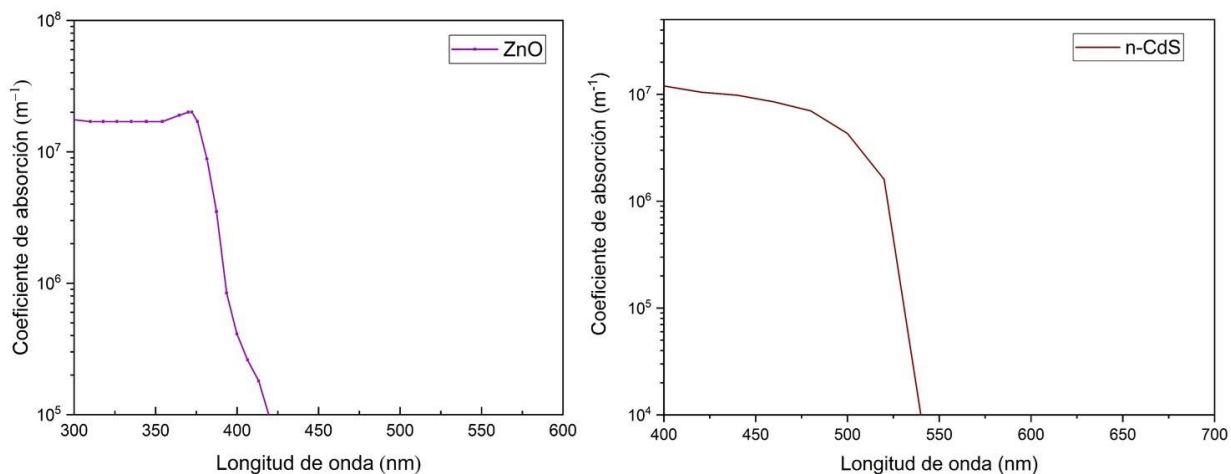


Figura 4.1 a) Coeficiente de absorción en función de la longitud de onda de la capa ZnO en la celda solar [56] b) Coeficiente de absorción de la capa n-CdS [57].

Los datos de coeficiente de absorción de la figura 4.2 fueron extraídos de Alonso et. al. [58]. En este trabajo se hacen mediciones mediante elipsometría del coeficiente de extinción k en función de la energía incidente y, a partir de aquí, se puede calcular el coeficiente de absorción para estos dos materiales mediante la ecuación:

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k \quad (23)$$

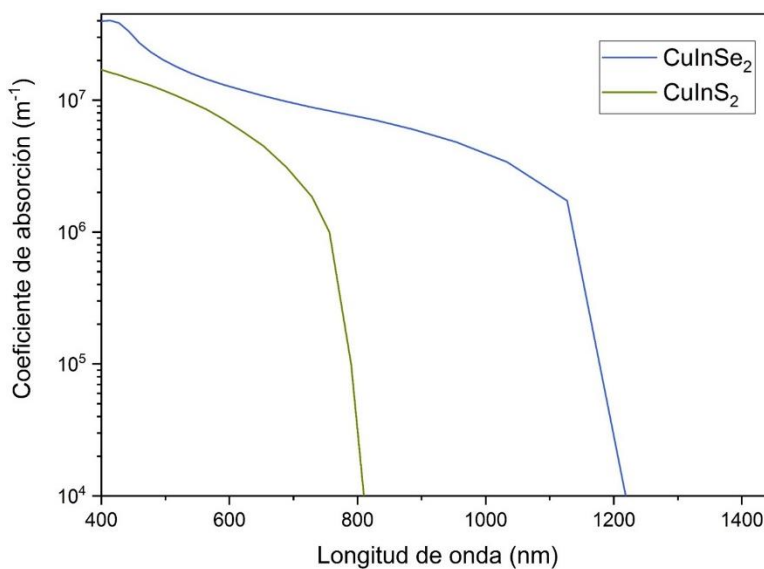


Figura 4.2 Coeficiente de absorción de los semiconductores absorbentes CuInSe₂ y CuInS₂

donde la longitud de onda se encuentra con la relación de Planck-Einstein:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (24)$$

Una vez obtenidos estos valores de coeficientes de absorción (ver anexo 2), se procede a realizar la simulación de las celdas solares basadas en películas delgadas semiconductoras de CuInSe_2 . Se puede ver en la figura 4.3 tanto la curva característica J-V (en verde) como la curva potencia voltaje P-V (azul).

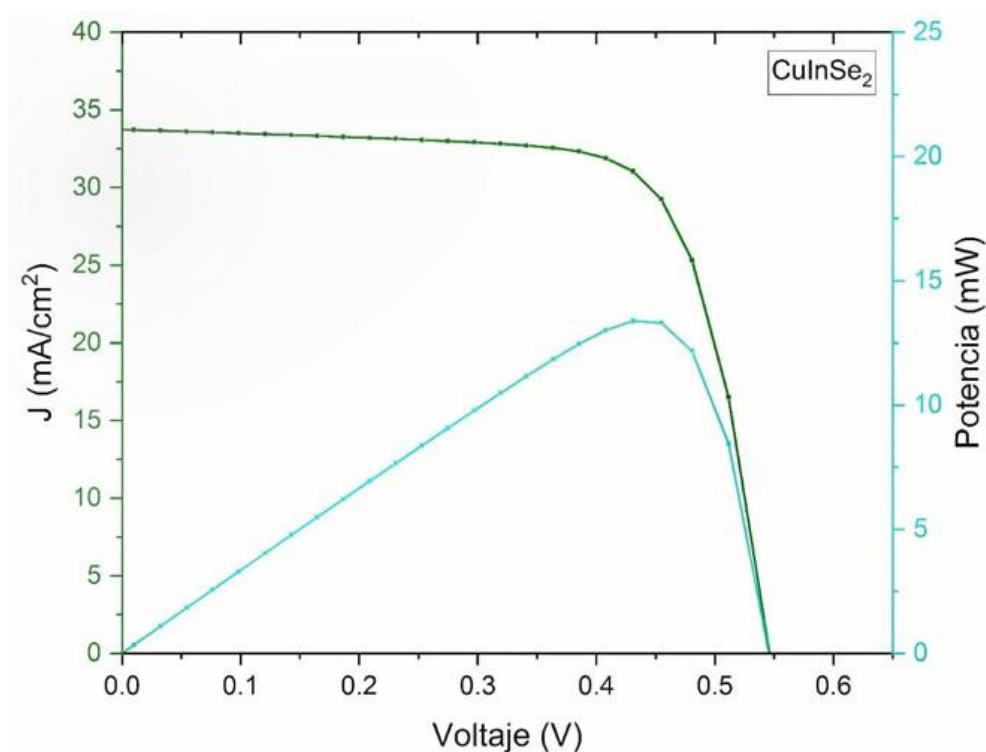


Figura 4.3 Curva J-V y P-V de la celda solar basada en película delgada de CuInSe_2 , con la estructura vidrio/Mo/ CuInSe_2 /CdS/ZnO/ZnO:Al/Ni-Al

Los datos obtenidos de los parámetros fotovoltaicos de la celda solar como son el voltaje a circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corriente a corto circuito (J_{sc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión (η) se muestran en la Tabla 4.3. Estos

resultados están en acuerdo a resultados experimentales publicados con anterioridad, por lo que se considera validada la metodología utilizada y será la misma a usar desde este punto en adelante para el resto de este trabajo sobre la modelación de celdas solares con SCAPS-1D.

Tabla 4.3 Parámetros fotovoltaicos de la celda solar basada en películas delgadas de CuInSe₂ modelada mediante SCAPS-1D, usados como referencia.

Parámetro	CuInSe ₂ (1 ^{ra} Simulación)	CuInSe ₂ (Experimental) [59]
V _{oc} (Volts)	0.55	0.50
J _{sc} (mA/cm ²)	33.74	38.1
FF (%)	72.64	69
η(%)	13.41	13.10

4.1.1 Optimización de espesores de las capas de una celda solar basada en películas delgadas de CuInSe₂

Una vez que se han logrado reproducir resultados experimentales ya reportados para este tipo de estructuras de celdas solares basadas en películas delgadas basadas en CuInSe₂, se decidió realizar el trabajo enfocado a la optimización de los espesores de cada una de las capas que forman las celdas solares, esto con el fin de estudiar el efecto del espesor de cada capa y su relación con los parámetros fotovoltaicos de la misma, es importante recalcar que el rango de valores usados para el espesor de cada capa se elige de acuerdo a la literatura, esto con el fin de encontrar tendencias e inferir el comportamiento de la celda solar.



4.1.1.1 Capa de ZnO tipo n

En la Figura 4.4 se observan los resultados de caracterización J-V de los parámetros fotovoltaicos de celdas solares basadas en películas delgadas de CuInSe_2 considerando variaciones del espesor de la capa de n-ZnO, desde $0.05 \mu\text{m}$ hasta $0.20 \mu\text{m}$. De acuerdo a los resultados mostrados en la figura 4.4 y la tabla 4.4, se tiene que para valores pequeños del espesor de la capa de n-ZnO, el cambio en los parámetros fotovoltaicos es mínimo, manteniéndose constante únicamente en el valor del V_{oc} . Por lo cual que se concluye que cualquier espesor en este intervalo puede ser apropiado para ser considerado en la estructura de esta celda solar; pero para fines de optimización de espesores, en la simulación de la celda solar basada en películas delgadas de CuInSe_2 , se considerarán $0.05 \mu\text{m}$ como el espesor de n-ZnO

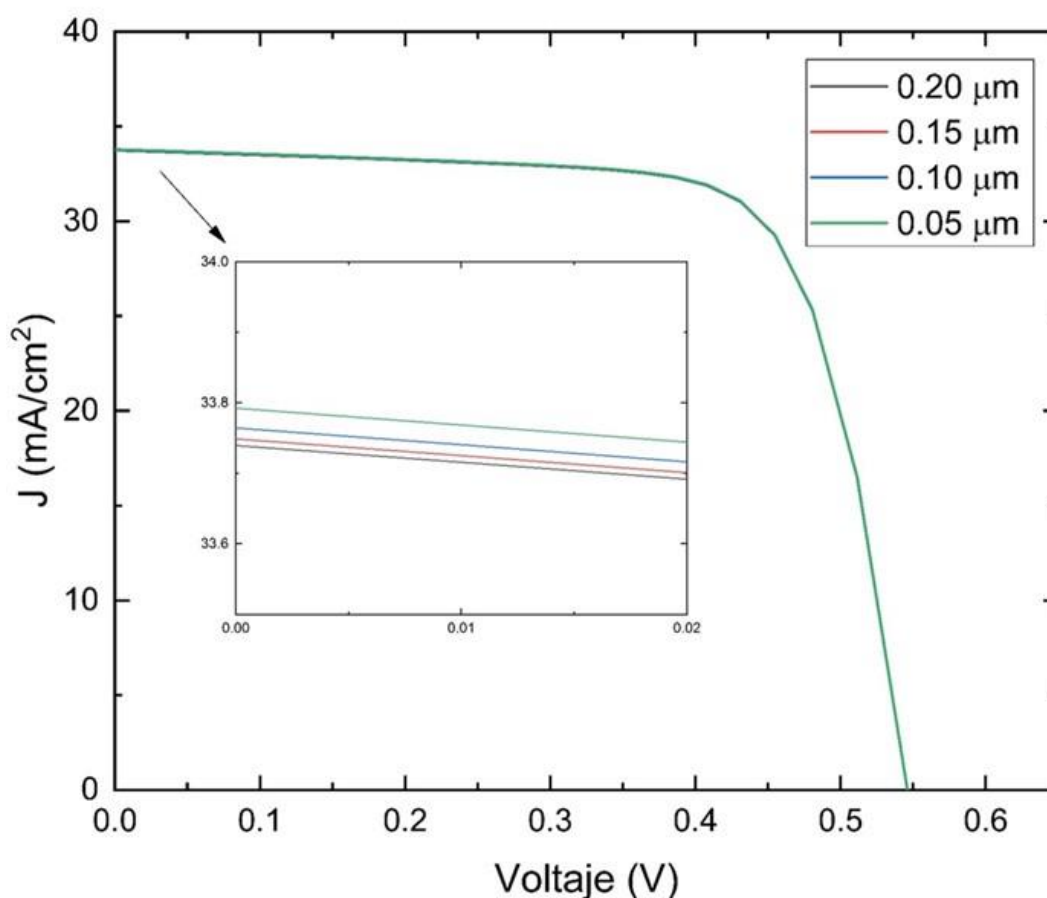


Figura 4.4 Curva J-V de las celdas solares con la variación del espesor de la capa ZnO tipo n

Tabla 4.4 Variación en parámetros FV con el espesor de ZnO tipo n

Espesor (μm)	0.05	0.10	0.15	0.20
V_{oc} (V)	0.55	0.55	0.55	0.55
J_{sc} (mA/cm^2)	33.79	33.77	33.75	33.74
FF (%)	72.62	72.63	72.64	72.64
η (%)	13.43	13.42	13.42	13.41

4.1.1.2 Capa de ZnO intrínseco

En la Figura 4.5 se observan los resultados de caracterización J-V de los parámetros fotovoltaicos de celdas solares basadas en películas delgadas de CuInSe_2 , considerando variaciones del espesor de la capa de ZnO-i desde $0.02 \mu\text{m}$ hasta $0.08 \mu\text{m}$. De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 4.5 y en la curva J-V de la figura 4.5, se tiene que para valores pequeños del espesor de la capa de ZnO-i, el cambio en los parámetros fotovoltaicos es pequeño, aunque si puede observarse una diferencia en la J_{sc} de más de un $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ al considerar un espesor de $0.02 \mu\text{m}$ y un espesor de $0.08 \mu\text{m}$; sin embargo, el valor del V_{oc} para todos los espesores de ZnO-i se mantiene prácticamente constante. De aquí se concluye que en este caso se seleccionará un espesor de $0.02 \mu\text{m}$ de la capa de ZnO-i para la simulación de la estructura de la celda solar basada en películas delgadas de CuInSe_2 .



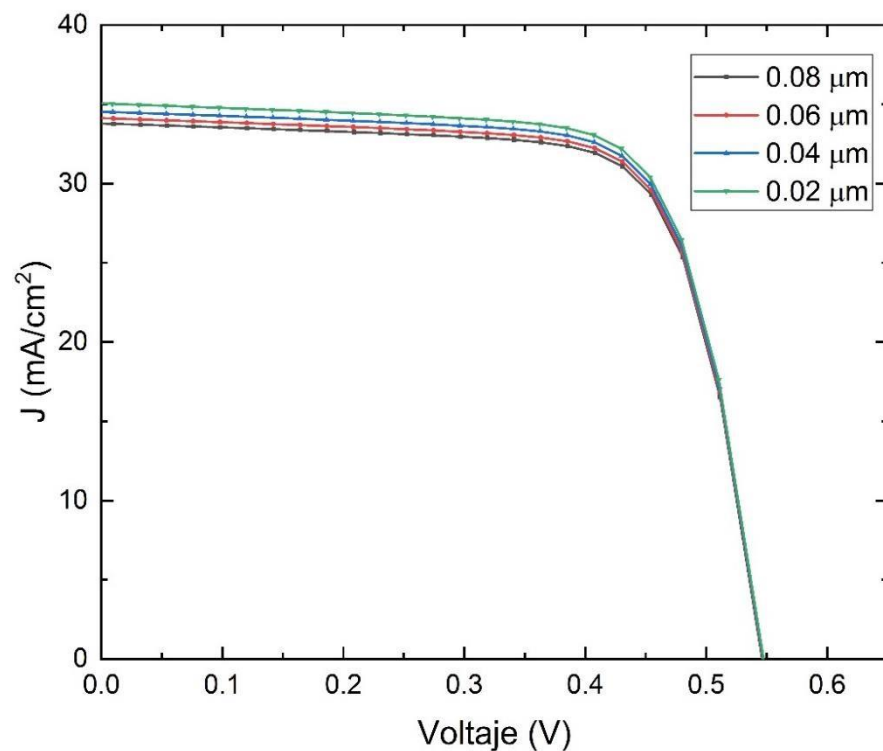


Figura 4.5 Curva J-V de las celdas solares con la variación del espesor de la capa $i\text{-ZnO}$

Tabla 4.5 Variación de parámetros FV en función del espesor $i\text{-ZnO}$

Espesor (μm)	0.02	0.04	0.06	0.08
V_{oc} (V)	0.55	0.55	0.55	0.55
J_{sc} (mA/cm^2)	35.05	34.54	34.13	33.79
FF (%)	72.28	72.42	72.53	72.62
η (%)	13.89	13.70	13.55	13.43

4.1.1.3 Capa de CdS tipo n

Los resultados de caracterización J-V de los parámetros fotovoltaicos de celdas solares basadas en películas delgadas de CuInSe_2 , considerando variaciones del espesor de la capa de CdS de $0.04 \mu\text{m}$ hasta $0.08 \mu\text{m}$, pueden ser observados en la Figura 4.6. De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 4.6 y en la curva J-V de la figura 4.6, se tiene que para valores pequeños del espesor de la capa de n-CdS, el cambio muestra que los parámetros FV son considerablemente mejores, ya que puede verse una diferencia en los valores de J_{sc} de aproximadamente $+1.5 \text{ mA/cm}^2$ al considerar un espesor de $0.04 \mu\text{m}$ en lugar de un espesor de $0.08 \mu\text{m}$; sin embargo, el valor del V_{oc} para todos los espesores de la capa de n-CdS es casi constante. También es importante resaltar que el valor de la eficiencia de conversión muestra diferencias de casi $+0.5\%$ al utilizar una capa delgada de CdS de $0.04 \mu\text{m}$ de espesor comparado al utilizar espesores de CdS de $0.08 \mu\text{m}$. Por lo que, para la optimización de esta celda, se seleccionará un espesor de $0.04 \mu\text{m}$ en el CdS para la simulación de la estructura de la celda solar basada en películas delgadas de CuInSe_2 .

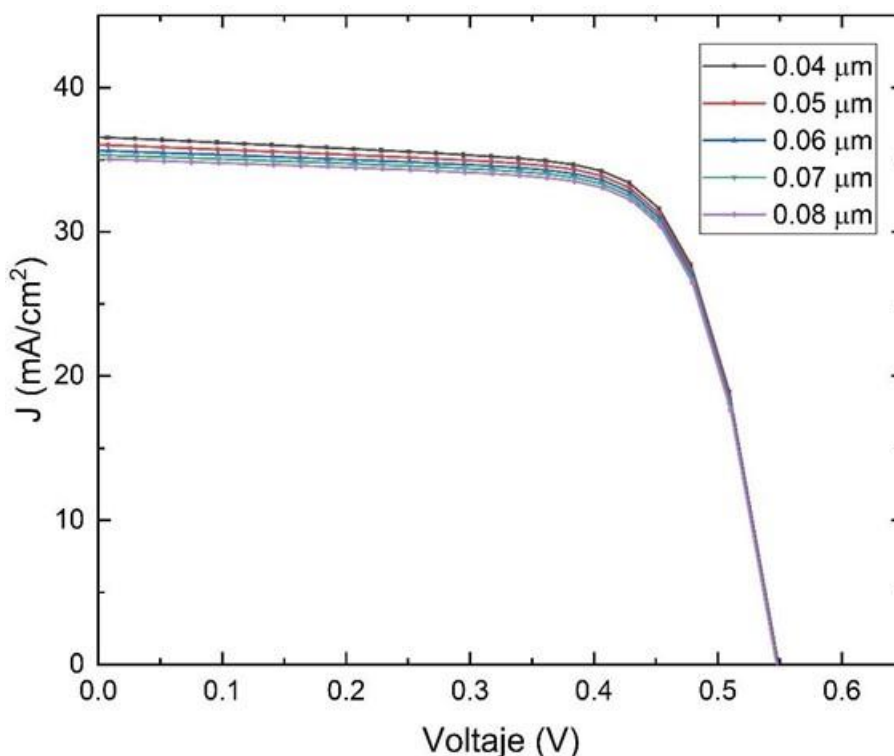


Figura 4.6 Curva J-V con la variación del espesor de la capa CdS tipo-n en la celda solar.

Tabla 4.6 Comportamiento de parámetros FV con el espesor de la capa n-CdS

Espesor (μm)	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08
V_{oc} (V)	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
J_{sc} (mA/cm^2)	36.57	36.04	35.64	35.32	35.05
FF (%)	71.56	71.92	72.14	72.23	72.28
η (%)	14.37	14.23	14.10	13.99	13.89

4.1.1.3 Capa de p-CuInSe₂

En la Figura 4.7 se observan los resultados de caracterización J-V de los parámetros fotovoltaicos de celdas solares basadas en películas delgadas de CuInSe₂ considerando variaciones del espesor del material absorbedor desde 0.5 μm hasta 3.0 μm . De acuerdo a los resultados de la Tabla 4.7 y de la curva J-V de la figura 4.7, puede observarse claramente que el espesor de la capa del material semiconductor absorbedor es muy importante en el desarrollo de este tipo de celdas solares, ya que, a espesores de 0.5 μm , la eficiencia de conversión es apenas de $\sim 11\%$ mientras que conforme se va aumentando el espesor de dicha capa, puede observarse un aumento lento pero paulatino de la eficiencia de conversión energética. Es importante señalar que todos los valores de los parámetros FV de las celdas, en general, tienden a mostrar un aumento en función del aumento del espesor de la capa absorbidora; sin embargo, para valores de espesor mayores de 2 μm los valores de los parámetros FV tienden a ser constantes. Lo anterior significa que la mayor parte de energía solar/luminosa es absorbida de manera efectiva por el CuInSe₂, material semiconductor tipo-p. Por lo que es importante resaltar que a estos valores de espesor se pueden obtener muy altas eficiencias de conversión por un lado y por otro que no es necesario utilizar espesores mayores de 2 μm , pues sólo se estaría desperdiciando material y, por ende, aumentando los costes de producción. Por lo anterior, se concluye que para el diseño y modelación de celdas solares basadas en películas delgadas de CuInSe₂, se podrían utilizar espesores de 2 μm para el material absorbedor CuInSe₂.



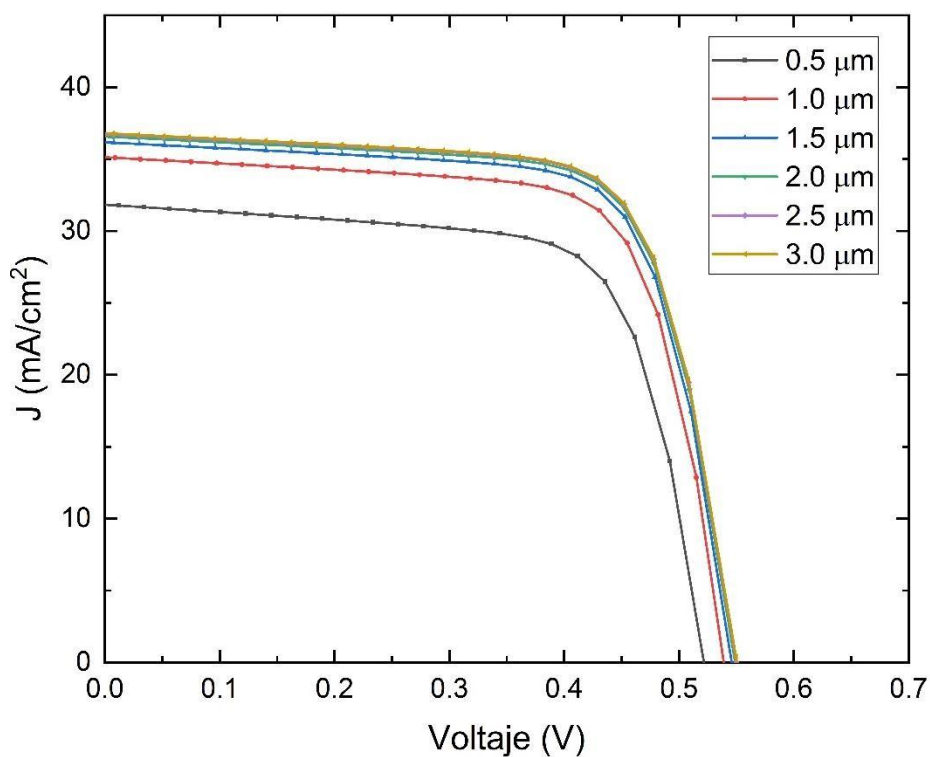


Figura 4.7 Curva característica J-V de la celda solar variando el espesor de CuInSe_2

Tabla 4.7 Parámetros FV en función del espesor de CuInSe_2

Espesor (μm)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
V_{oc} (V)	0.52	0.54	0.55	0.55	0.55	0.55
J_{sc} (mA/cm^2)	31.83	35.13	36.17	36.57	36.73	36.80
FF (%)	69.95	71.16	71.46	71.56	71.69	71.69
η (%)	11.65	13.54	14.14	14.37	14.48	14.52

Para visualizar de manera clara el efecto que la variación del espesor del semiconductor de CuInSe_2 tipo-p tiene sobre los parámetros fotovoltaicos principales, en la Figura 4.8 se muestran los resultados gráficamente de los parámetros

fotovoltaicos en función del espesor. De los resultados de la Figura 4.8, se puede observar claramente un aumento de los valores del V_{oc} , J_{sc} , FF y η , respectivamente, los cuales tienden a ser constantes a partir de un espesor de $1.5 \mu\text{m}$ en la capa absorbente, sin embargo se toma un valor de $2 \mu\text{m}$ para asegurar un espesor mínimo homogéneo en la película, que pueda lograrse en el experimento independientemente de la técnica de depósito. Recuérdese que, con algunas técnicas de síntesis de materiales, las películas no crecen con espesores homogéneos desde las primeras etapas de crecimiento y más bien se logra el crecimiento de una película delgada continua hasta que ésta alcanza un espesor mínimo.

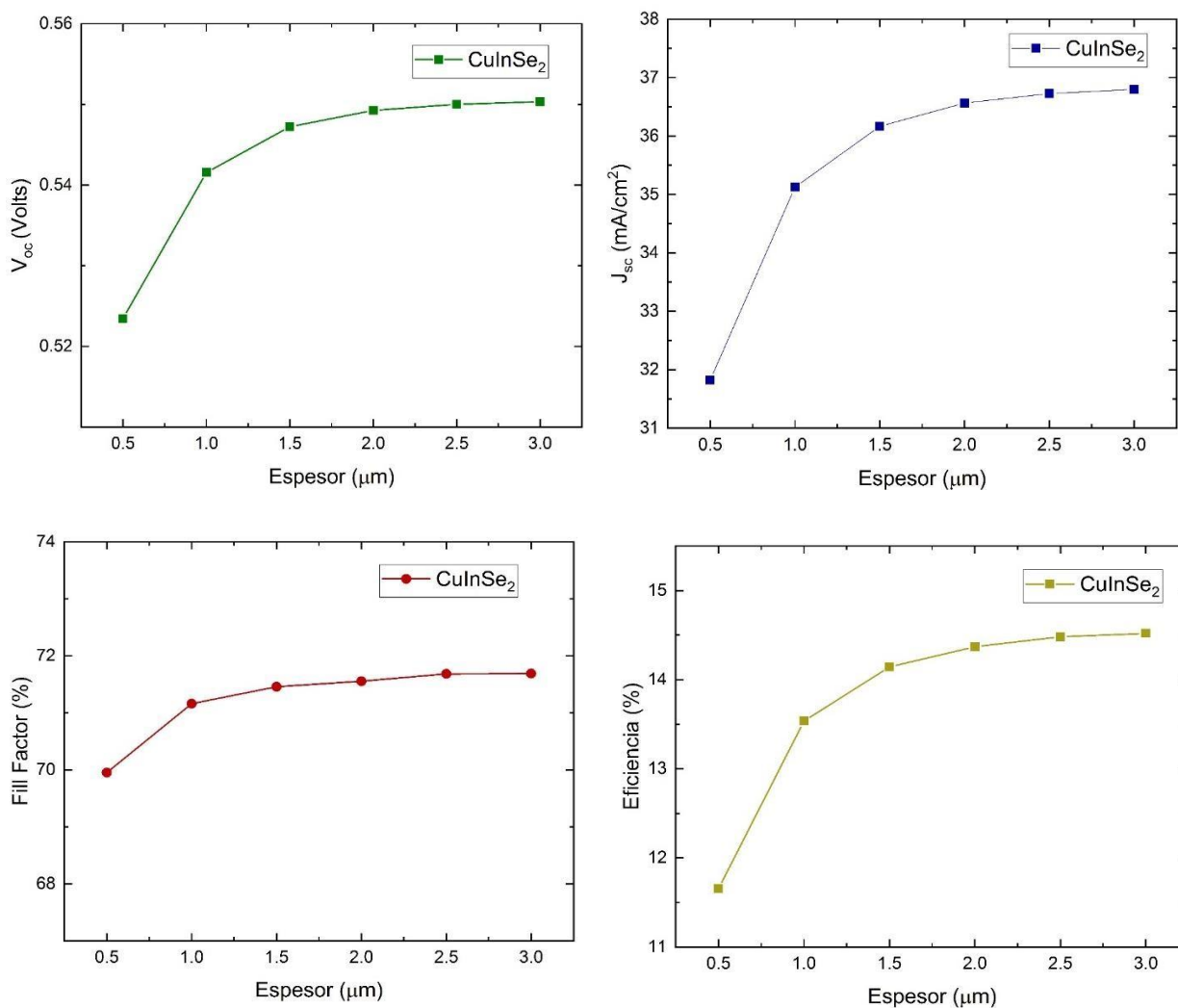


Figura 4.8 Tendencias en los parámetros fotovoltaicos principales en función del espesor de la capa absorbente CuInSe_2

4.1.2 Variación de la cantidad de defectos en la capa absorbente

Otro de los parámetros importantes a tomar en cuenta en la modelación de celdas solares es la cantidad de defectos presentes, es importante resaltar que en una modelación la cantidad de defectos en la capa absorbidora puede variarse a voluntad a través de la plataforma del software SCAPS-1D, sin embargo de manera experimental solo pueden tomarse todas las medidas y precauciones que lleven a la obtención de una película delgada semiconductor de CuInSe_2 , y aun así no hay garantía que con el método de síntesis seleccionado para tal fin puedan obtenerse películas delgadas de muy alta calidad, sobre todo si se consideran técnicas de preparación de materiales de química suave (procesos que usualmente trabajan a bajas temperaturas). Por lo que el siguiente estudio es únicamente para mostrar el gran efecto que tiene la presencia y cantidad de defectos en los valores de la eficiencia de conversión de celdas solares basadas en películas delgadas.

En la Figura 4.9 se observan los resultados de caracterización J-V de los parámetros fotovoltaicos de celdas solares basadas en películas delgadas de CuInSe_2 considerando el aumento en la cantidad de defectos intrínsecos (neutrales) en el material absorbedor. Para este estudio se consideró un rango de 10^{13} a 10^{17} defectos intrínsecos que son valores dentro del rango reportados en la literatura [53]. De acuerdo a los resultados de la Tabla 4.8 y de las curvas J-V de la figura 4.9, se puede observar notoriamente que con el aumento de la cantidad de defectos hay una clara disminución tanto del valor del voltaje a circuito abierto (V_{oc}) como de la densidad de corriente a corto circuito (J_{sc}), del factor de llenado y de manera todavía más dramática en la eficiencia, esto puede explicarse debido a que los defectos intrínsecos generan recombinación de los portadores como se explicó en el capítulo 3.



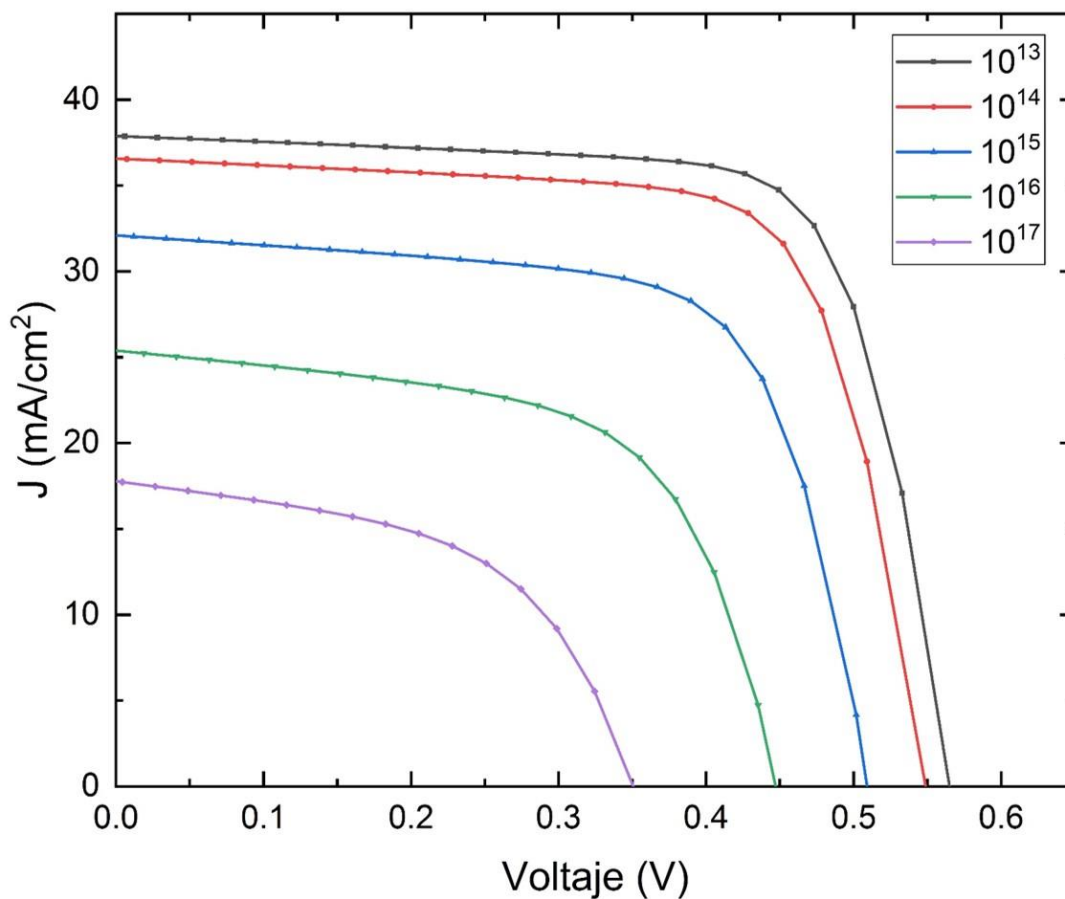


Figura 4.9 Dependencia del rendimiento de la celda solar como función de la cantidad de defectos en la capa absorbente CuInSe_2

Tabla 4.8 parámetros FV con la variación de la cantidad de defectos en la capa absorbente

N_t (cm^{-3})	10^{13}	10^{14}	10^{15}	10^{16}	10^{17}
V_{oc} (V)	0.57	0.55	0.51	0.45	0.35
J_{sc} (mA/cm^2)	37.88	36.57	32.09	25.39	17.77
FF (%)	72.78	71.56	67.73	60.15	52.32
η (%)	15.63	14.37	11.10	6.85	3.26

No se esperaría que los resultados fuesen diferentes ya que, si tomamos en cuenta que la eficiencia de una celda solar se determina como la fracción de energía incidente que se convierte en electricidad y está definida como sigue (ecuación 8):

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

puede verse la razón de la disminución de la eficiencia de conversión con el aumento de la cantidad de defectos; es decir, cuando se considera un aumento en la concentración de defectos de 1×10^{13} a $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ la eficiencia de conversión de la celda solar basada en películas delgadas de CuInSe_2 disminuye dramáticamente desde 15.633% hasta 3.262%, lo que significa que el desempeño de la celda solar depende fuertemente de la cantidad de defectos intrínsecos.

Como se mencionó anteriormente, estos resultados tendrán que tomarse en cuenta no sólo durante el proceso de síntesis de películas delgadas de CuInSe_2 sino también durante la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

Lo anterior puede ser explicado mediante la longitud de difusión del portador minoritario definido por la siguiente expresión [60]:

$$L_D = \sqrt{D \cdot \tau} \quad (25)$$

que, a su vez, depende del tiempo de vida:

$$\tau = \frac{1}{\sigma \cdot N_t \cdot v_{th}} \quad (26)$$

El coeficiente “D” es el llamado coeficiente de difusión y se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$D = \frac{k_B T}{q} \mu \quad (27)$$

En la Tabla 4.9 queda evidenciado el hecho de que la longitud de difusión del portador minoritario decrece de manera muy notoria a medida que aumenta la concentración de defectos intrínsecos, dando esto lugar a un menor rendimiento en la eficiencia de la celda solar como se aprecia en la Figura 4.9.



Tabla 4.9 Longitud de difusión en función de la concentración de defectos en la capa absorbadora.

N_t (cm ⁻³)	10^{13}	10^{14}	10^{15}	10^{16}	10^{17}
L_D (μm)	2.57	0.82	0.26	0.082	0.026

4.2 Comparación entre celdas solares basadas en película delgada

Una vez que se ha logrado la optimización de los parámetros fotovoltaicos y seleccionado aquellos que muestran las mejores eficiencias de conversión, se decidió hacer una comparación entre dos celdas: en el primer caso se considera la primera simulaciones con datos de la literatura y en el segundo caso se considera para la simulación todos los valores optimizados de los espesores de las diferentes capas que componen a la celda solar basada en películas delgadas de CuInSe₂, además de considerar la cantidad menor de defectos intrínsecos en la capa absorbadora, 1×10^{13} , considerando la misma estructura en ambos casos.

En la Figura 4.10 se comparan las curvas características J-V de la celda solar basada en CuInSe₂ con parámetros iniciales contra una celda solar basada en CuInSe₂ con parámetros como espesor y densidad de defectos optimizados. De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 4.10 cada uno de los diferentes parámetros fotovoltaicos mejoró con la optimización, obteniendo un aumento en la eficiencia de más de 2%. Es importante resaltar que este aumento es considerable, en términos de las eficiencias de conversión mostradas por este tipo de celdas basadas en películas delgadas de CuInSe₂.



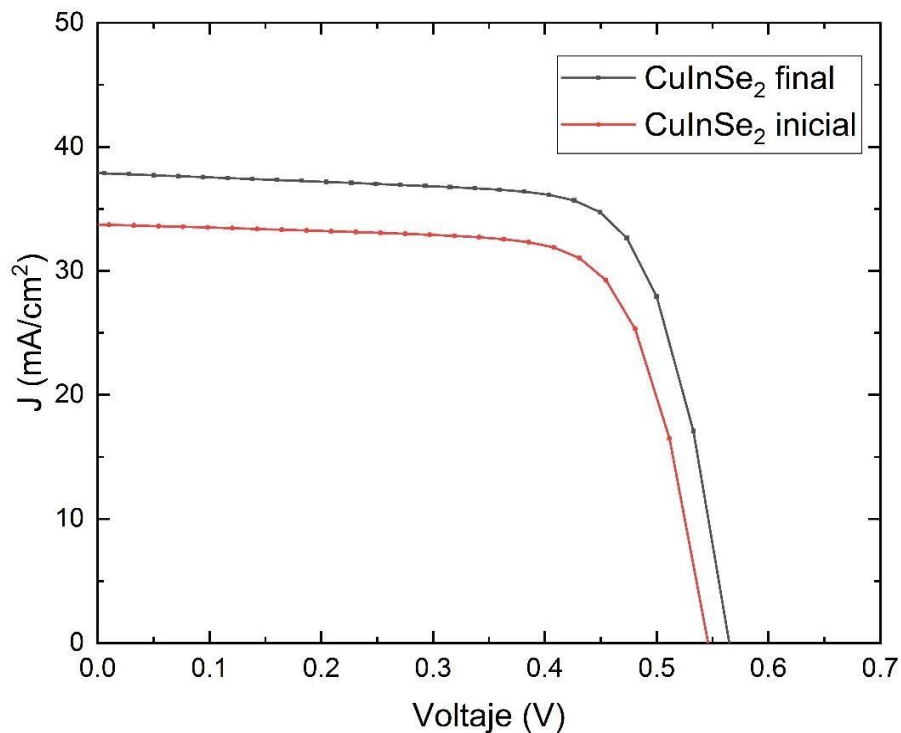


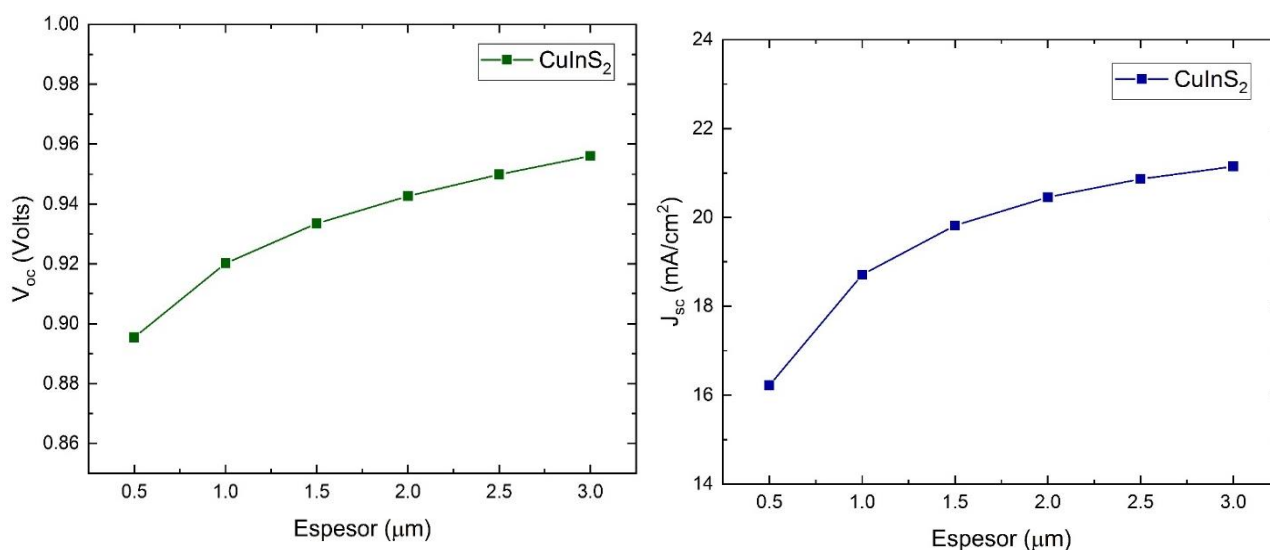
Figura 4.10 Comparación entre curvas J-V de CuInSe_2 inicial contra la optimizada.

Tabla 4.10 Datos la primera simulación (datos literatura) y la simulación con datos optimizados

Parámetro	CuInSe_2 (1 ^{ra} Simulación)	CuInSe_2 (simulación optimizada)
V_{oc} (Volts)	0.55	0.57
J_{sc} (mA/cm^2)	33.74	37.88
FF (%)	72.64	72.78
η (%)	13.41	15.63

4.3 Optimización de celda solar basada en CuInS_2

Una vez encontrados los parámetros optimizados del CuInSe_2 , se fijan parámetros como densidad de defectos y espesores de las capas que conforman la celda solar: ZnO-n , ZnO-i , y CdS . Sin embargo, se hace un análisis del comportamiento de la celda solar cuando se aumenta el espesor de la capa CuInS_2 . Este estudio se realizó para comprobar si el comportamiento de los parámetros fotovoltaicos de este tipo de celda solar era similar al observado en la celda solar basada en CuInSe_2 , los resultados se muestran en la figura 4.11. Sin embargo, al analizar los resultados puede observarse claramente que, a diferencia del caso del CuInSe_2 , la eficiencia y demás parámetros continúa con un aumento significativo después de los dos micrómetros de espesor. Esto puede deberse a que la longitud de penetración es mayor para el CuInS_2 [61,62]. Sin embargo, para tener una consistencia y poder realizar la comparación de resultados de manera directa, se considerarán espesores de $2\mu\text{m}$ en este trabajo. También, se utilizará el mismo criterio para la formación de la solución sólida de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, es decir, se tomará el valor de $2\mu\text{m}$ como el óptimo para todo el rango de composiciones de la solución sólida.



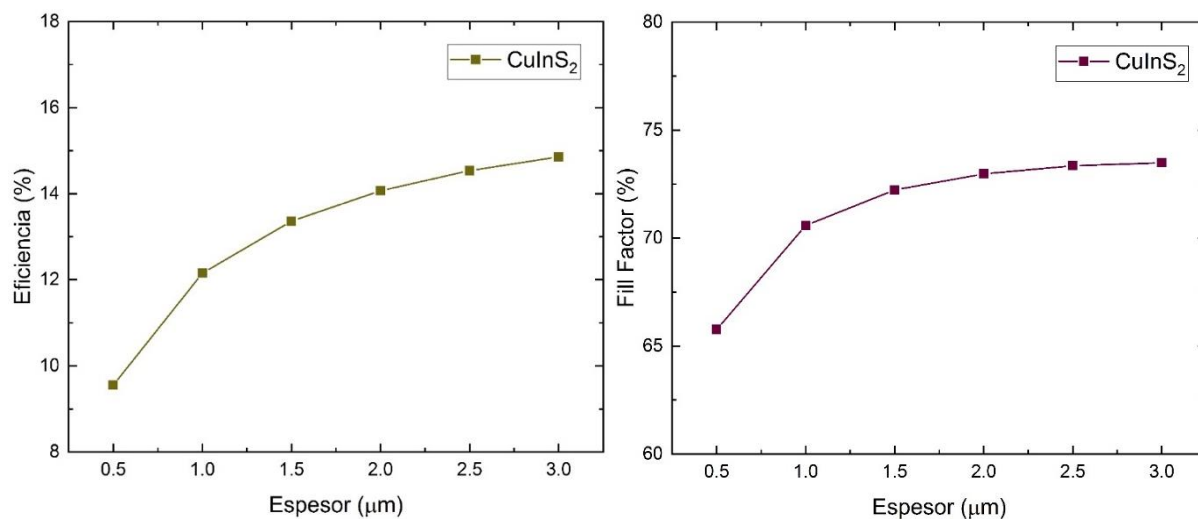


Figura 4.11 Relación de los parámetros fotovoltaicos principales con el espesor de la muestra CuInS_2

De acuerdo a los resultados de la Figura 4.12, como era de esperarse, ésta muestra un mayor voltaje a circuito abierto comparada con las celdas solares basadas en películas delgadas de CuInSe_2 ya que posee un valor mayor de banda de energía prohibida, pero también con una densidad de corriente de corto circuito menor. En la tabla 4.11 pueden identificarse mejor estos parámetros.

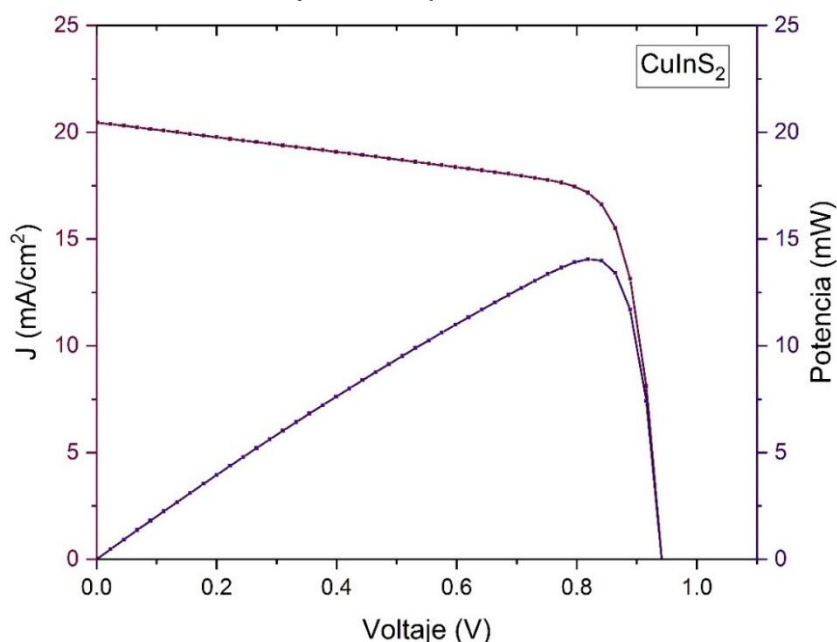


Figura 4.12 Curvas J-V y P-V de la celda solar basada en CuInS_2

Tabla 4.11 Parámetros fundamentales de la celda solar basada en películas delgadas de CuInS_2

Parámetro	CuInS_2 (Simulado)	CuInS_2 (Experimental) [63]
V_{oc} (Volts)	0.94	0.73
J_{sc} (mA/cm^2)	20.45	21.83
FF (%)	72.97	71.70
η (%)	14.07	11.40

4.4 Composición óptima del $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ para aplicaciones fotovoltaicas

Una vez encontrados los datos de los puntos de composición extremos de la solución sólida $x = 0$ (CuInSe_2) y $x=1$ (CuInS_2), se procede con encontrar aquellos valores intermedios de composición en $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Para ello se tienen que buscar aproximaciones de algunos parámetros para distintos rangos de composición, los cuales se enlistan a continuación.

4.4.1 Aproximación del valor de la banda prohibida de energía

La ecuación que describe el valor de la banda prohibida de energía en función de la composición x para $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ viene dado por la ecuación [18] :

$$E_g = 1.010 + 0.626x - 0.167x(1 - x) \quad (28)$$

Que es para el caso de la sustitución de In por Ga en la fórmula química.

Sin embargo, para el cálculo teórico de la banda prohibida en función de la composición x de la película delgada $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, cuando se sustituye parcialmente S por Se se utilizó la siguiente ecuación:

$$E_g = 1.010 + 0.0943x + 1.2827x^2 - 0.8569x^3 \quad (29)$$



Donde $x = \frac{[S]}{[S]+[Se]}$, y posee valores entre 0 y 1.

Esta ecuación fue encontrada mediante la técnica de mínimos cuadrados, la cual es una técnica de análisis numérico, en la que, dados un conjunto de pares ordenados (variable independiente, variable dependiente) y una familia de funciones, se intenta encontrar una función continua que mejor se ajuste a los datos, de acuerdo con el criterio de mínimo error cuadrático.

Los valores de la banda prohibida de energía para esta solución sólida se ajustan perfectamente para 1.01 eV para $x = 0$, que corresponde al CuInSe_2 , hasta 1.53 eV para el otro extremo en $x = 1$, que corresponde al CuInS_2 .

Los datos teóricos encontrados mediante esta expresión se ajustan de manera adecuada a los datos reportados experimentalmente en la literatura como puede observarse en la Tabla 12.

Tabla 4.12 Datos de E_g reportados en literatura vs experimentales [64]

Composición (x)	0	0.33	0.54	1.0
E_g (calculado)	1.010	1.150	1.30	1.53
E_g (experimental)	1.010	1.150	1.30	1.53

De acuerdo a la ley de Vegard, los parámetros de la celda unitaria deben cambiar linealmente con la composición. Se sabe que la Ley de Vegard no es realmente una ley y más bien es una generalización que se aplica a soluciones sólidas formadas por sustituciones de iones al azar. Esta asume que los cambios en los parámetros de la celda unitaria con la composición química están gobernados solamente por el tamaño relativo de los átomos o iones que se reemplazan entre ellos en un mecanismo de sustitución simple [65].

En la figura 4.13 se muestra el comportamiento del valor de banda prohibida de energía para la solución sólida $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con $0 \leq x \leq 1$. Hay que recordar que el valor de banda prohibida de energía está relacionado de manera lineal con la composición química de la solución sólida. Por lo tanto, queda claro el comportamiento



lineal observado del valor de la banda prohibida de energía en función de la composición química.

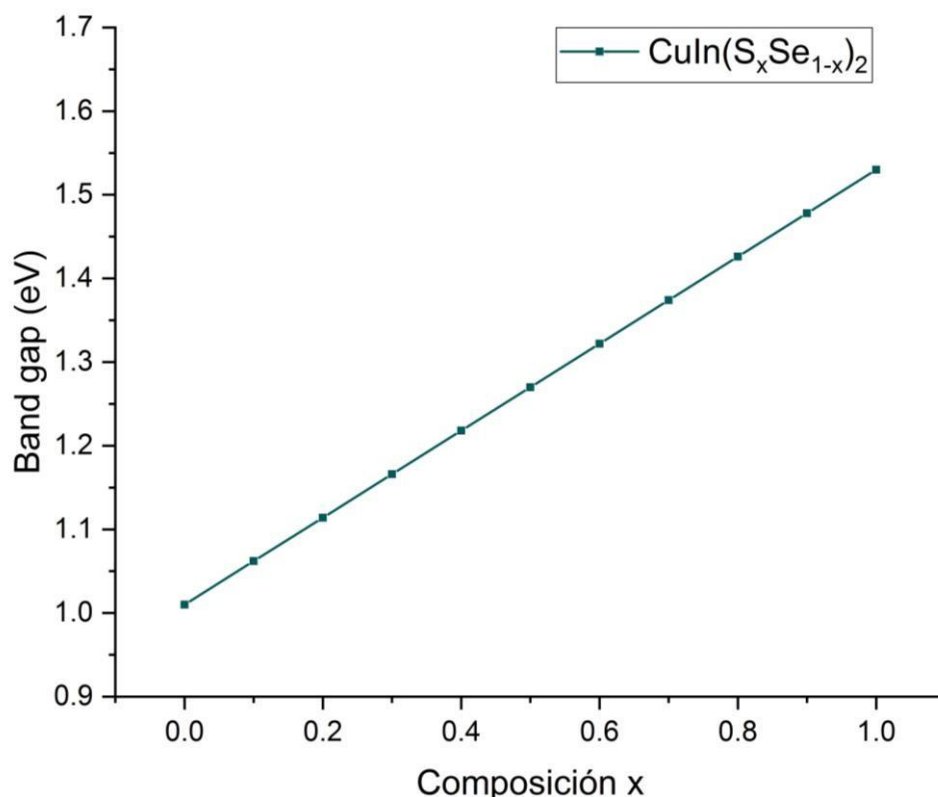


Figura 4.13 Valor del Band gap en función de la composición de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, datos extendidos de la tabla 4 para todo el rango de composiciones de x entre 0 y 1.

4.4.2 Aproximación del coeficiente de absorción para la solución sólida $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

Como ya se mencionó, uno de los parámetros fundamentales cuando se quiere hacer simulación de celdas solares es el coeficiente de absorción del semiconductor absorbedor tipo-p. Se hace uso de la interpolación lineal para encontrar nueve gráficas de coeficiente de absorción en composiciones intermedias de la solución sólida de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ esto apoyándose de los valores reportados observados en la figura 4.2. Para la elaboración de la gráfica del coeficiente de absorción de la Figura 4.14, se tomó en cuenta el ajuste de la banda de energía prohibida (Figura 4.13) para las diferentes concentraciones de x.

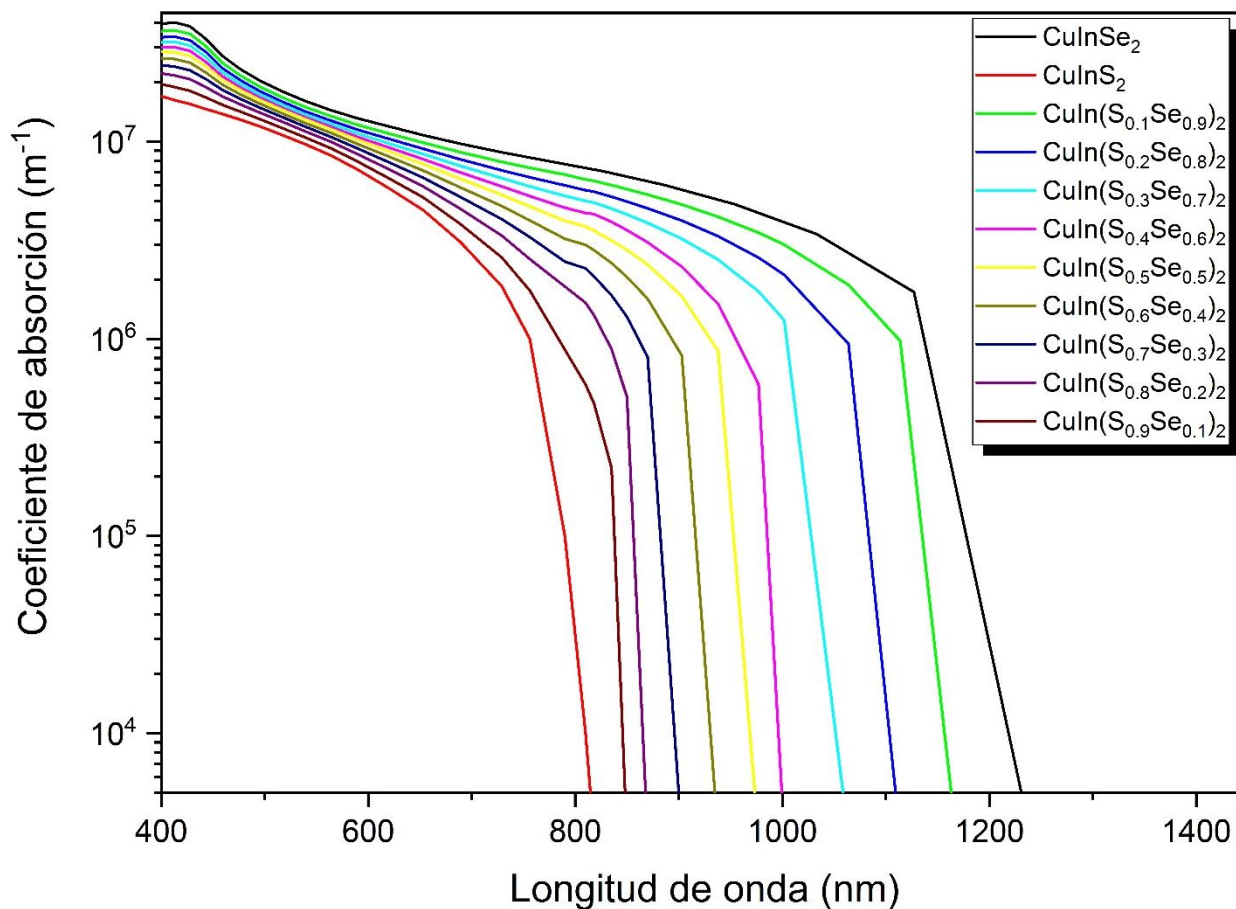


Figura 4.14 Aproximaciones del coeficiente de absorción para distintos valores de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

4.4.3 Aproximaciones de ϵ_r , χ_e , N_c y N_v .

Otros de los parámetros que se tuvieron que aproximar para la solución sólida $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ son la permitividad relativa (ϵ_r), la afinidad electrónica (χ), la densidad de estados efectiva en la banda de conducción (N_c) y la densidad de estados efectiva en la banda de valencia (N_v).

En la figura 4.15 se pueden ver las aproximaciones lineales de la permitividad relativa y afinidad electrónica que fueron usados en este trabajo, cabe señalar que se utilizó una aproximación lineal debido a que de acuerdo a la literatura sólo se cuenta con la información de los dos extremos de la solución sólida y como se discutió anteriormente

el comportamiento de una solución sólida de rango de composición completo es lineal, es decir no hay discontinuidades en su composición química porque el mecanismo de sustitución es directo: $S^{2-} \rightarrow Se^{2-}$.

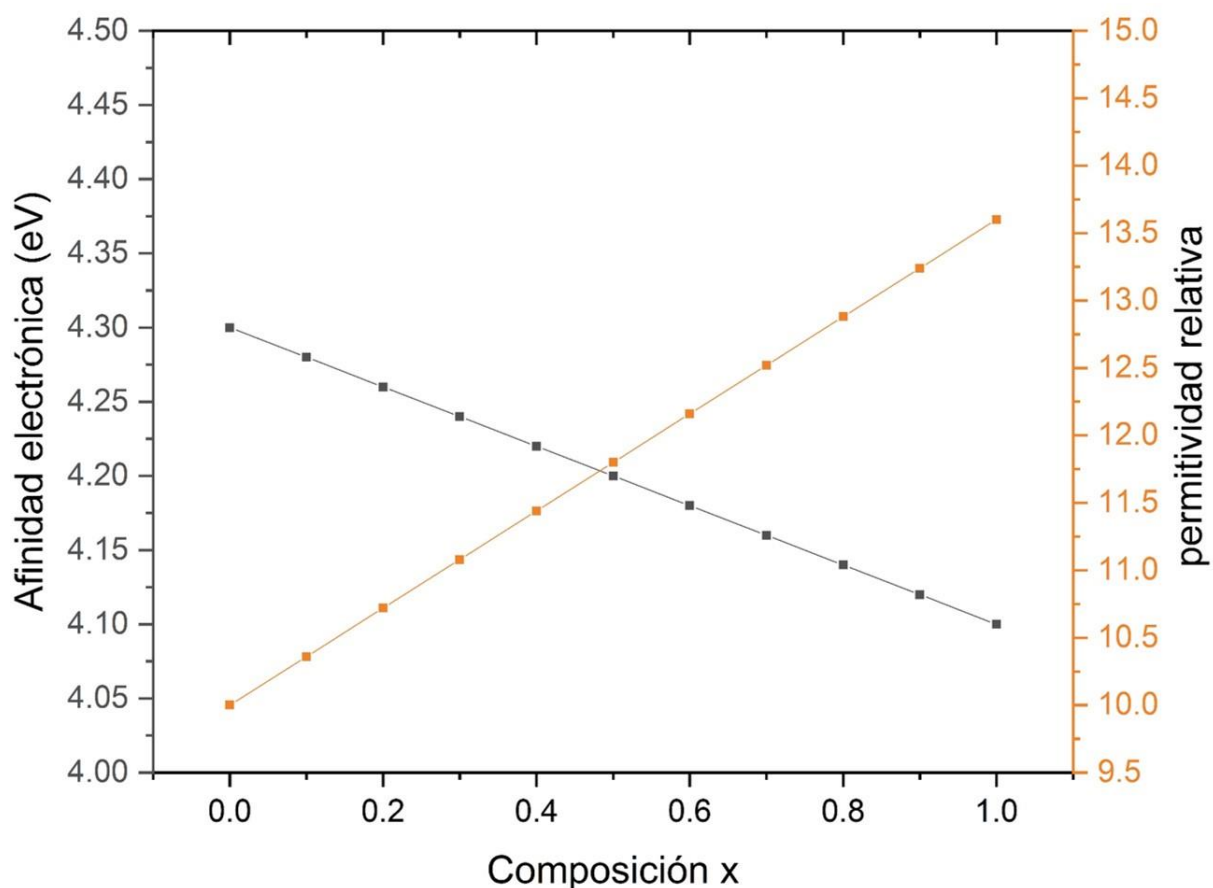


Figura 4.15. Valores de afinidad electrónica y permitividad relativa en función de la composición del $CuIn(S_xSe_{1-x})_2$

En la figura 4.16 se pueden observar las aproximaciones a las densidades de estados efectivas en las bandas de conducción y de valencia como función de la composición.

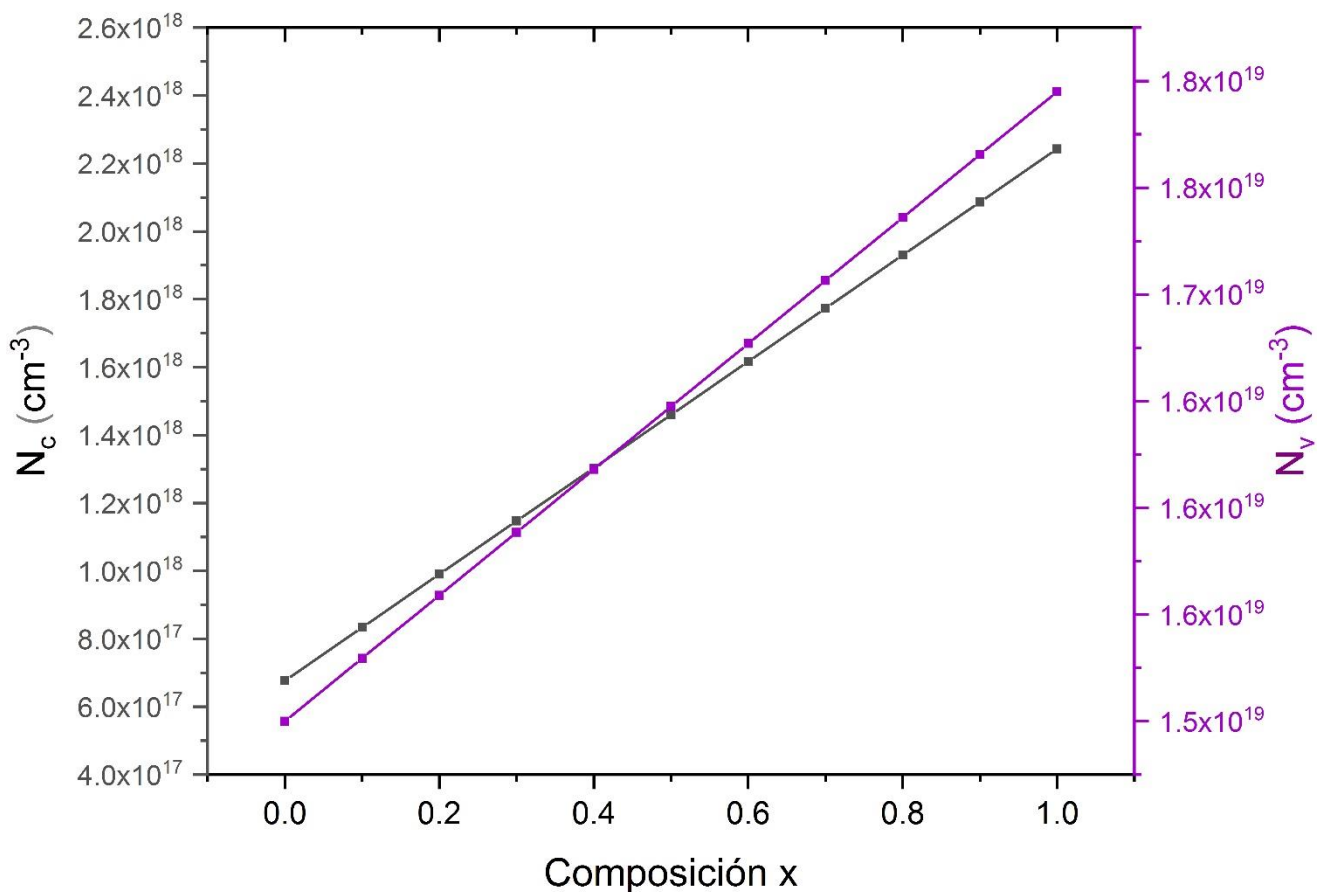
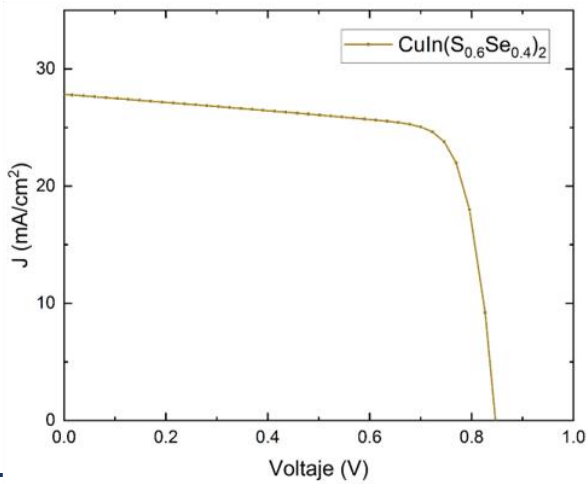
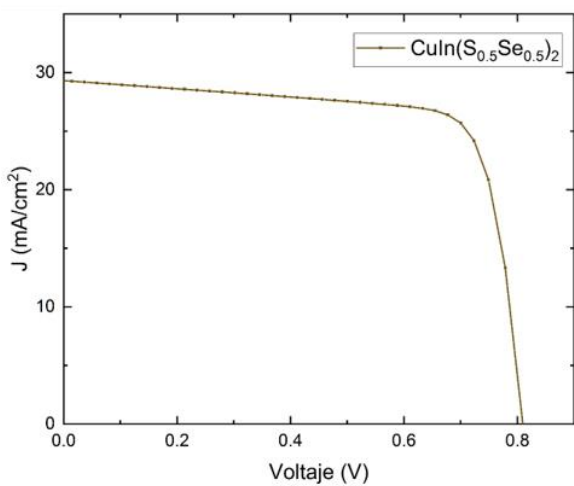
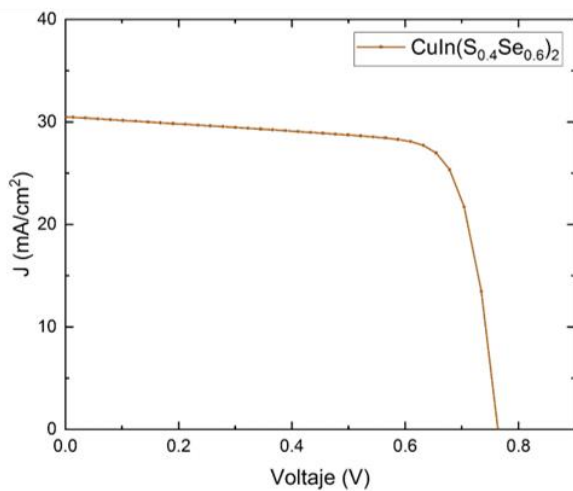
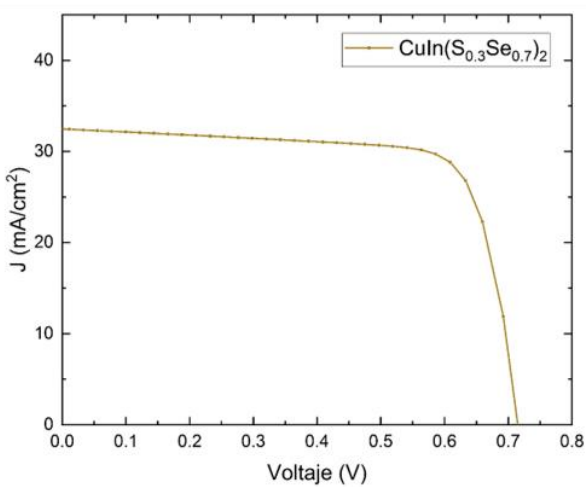
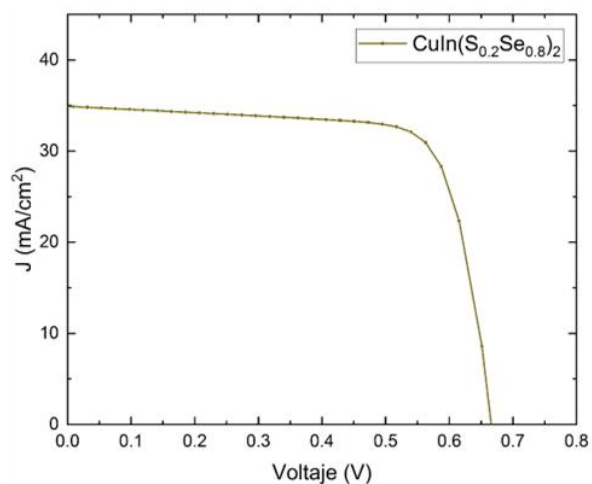
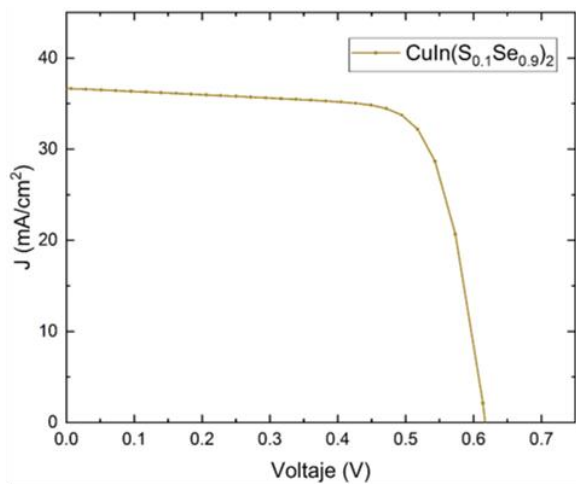


Figura 4.16 Valores de N_c y N_v en función de la composición

Una vez hechas las aproximaciones se procede a realizar las simulaciones para el rango intermedio de composiciones de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, tales curvas se pueden visualizar en la figura 4.17



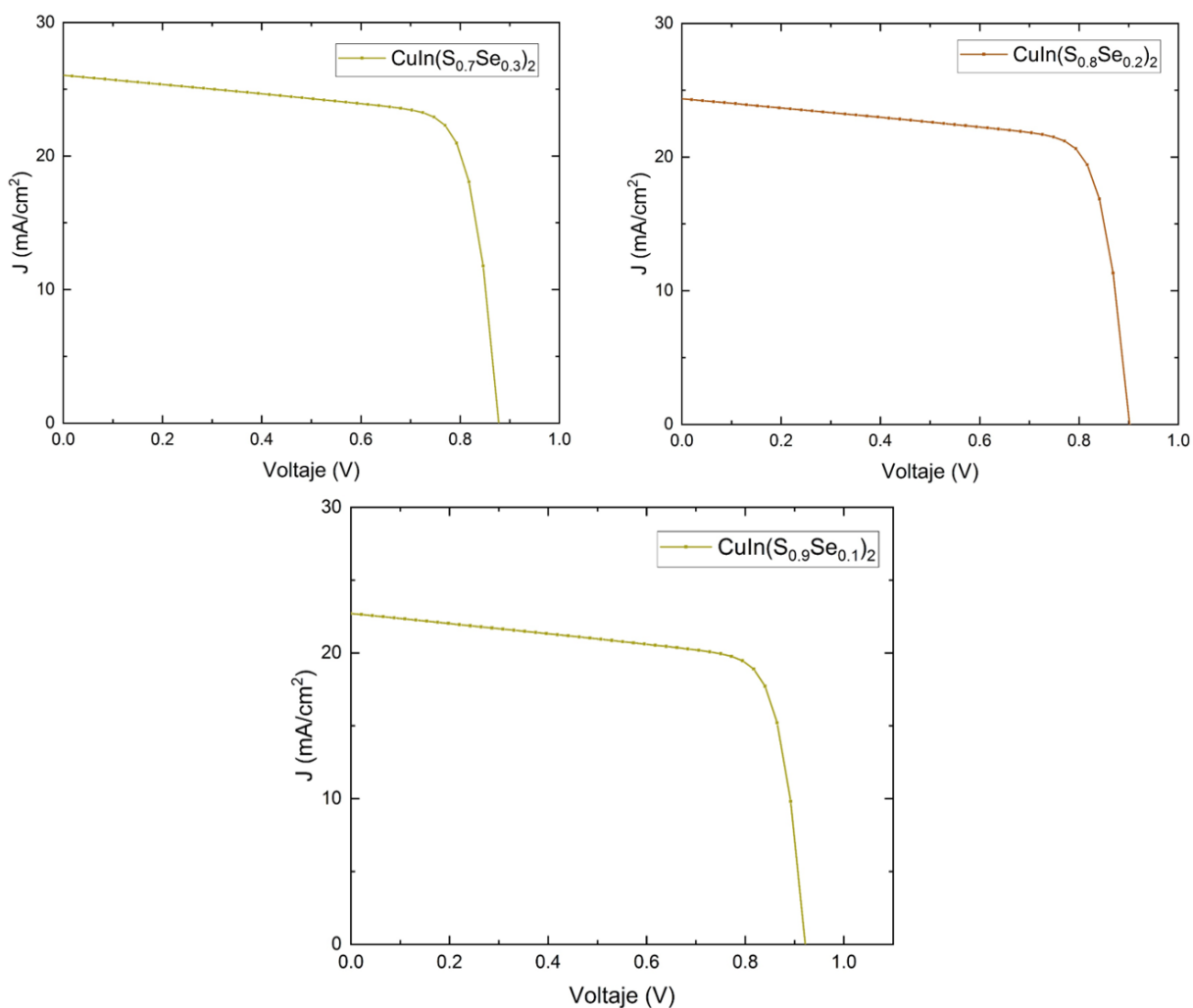


Figura 4.17. Curvas J-V para celdas solares de la solución sólida de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ de rango de composición completo.

En la figura 4.18 Se realiza una superposición de las curvas mostradas en la figura 4.17, de esta manera se puede hacer una comparación directa entre ellas y observar claramente el comportamiento de las curvas J-V de la solución sólida $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ en relación a su composición química y valor de banda de energía prohibida asociada a cada curva J-V

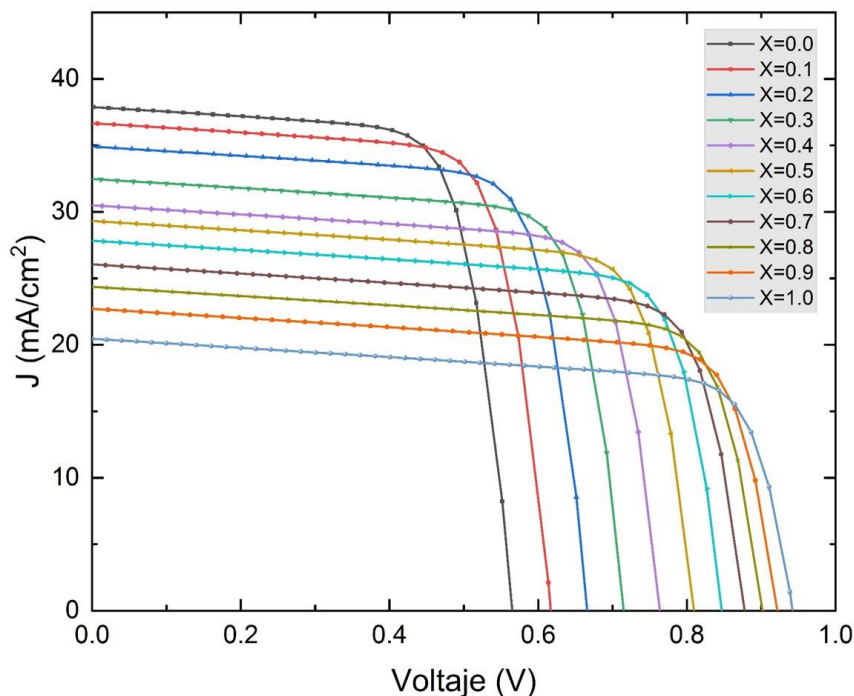


Figura 4.18. Superposición de curvas características J-V de la solución sólida de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ de rango de composición completo

Tabla 4.13 Parámetros fotovoltaicos principales para el rango completo de composiciones $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

	x=0	x=0.1	x=0.2	x=0.3	x=0.4	x=0.5	x=0.6	x=0.7	x=0.8	x=0.9	x=1
V_{oc} (V)	0.567	0.618	0.668	0.717	0.766	0.811	0.849	0.878	0.902	0.922	0.943
J_{sc} (mA/cm ²)	37.88	36.67	34.91	32.48	30.50	29.31	27.83	26.05	24.36	22.71	20.45
FF (%)	72.77	73.90	74.79	75.37	75.67	75.73	75.49	75.14	74.63	73.96	72.97
η (%)	15.63	16.74	17.45	17.56	17.67	17.99	17.84	17.19	16.40	15.49	14.07

De acuerdo a los resultados mostrados en la figura 4.17 y la tabla 4.13, se llega a la conclusión que la eficiencia más alta que puede ser alcanzada con la solución sólida de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ es cuando el valor es de $x = 0.5$ tal como puede observarse en la Figura 4.19, el cual corresponde a un valor de banda prohibida de energía, $E_g = 1.27$ eV, obteniéndose una eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica $\eta = 17.99\%$. Esto se debe a que existe un efecto antípoda entre la densidad de corriente

corto circuito J_{sc} y el voltaje circuito abierto V_{oc} tal como puede ser apreciado en la figura 4.18, estas gráficas muestran que la potencia máxima ($P_{max} = I_{max} \cdot V_{max}$) se obtiene cuando la solución sólida tiene una composición $CuIn(S_{0.5}Se_{0.5})_2$.

Estudios experimentales han mostrado que la mayor eficiencia de celdas solares basadas en $Cu(In,Ga)Se_2$, puede obtenerse cuando se tiene una solución sólida con una composición química de $CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se_2$, a la cual le corresponde un valor de banda de energía prohibida $E_g = 1.18 - 1.2$ eV. Sin embargo, estos resultados se obtuvieron al realizar una optimización de la composición de manera totalmente empírica [66]. Es decir, se conoce el efecto de la composición química en el valor de la banda de energía prohibida y de su alta eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica, sin embargo, no se sabe exactamente el porqué. Es decir, al día de hoy no hay un estudio completo de ciencia básica que explique dicho comportamiento, algunos autores consideran efectos del tamaño de cristalito, otros la microestructura, algunos más lo atribuyen a efectos todavía más complejos como el hecho de crecer estos materiales con características diferentes por ejemplo, un material tipo calcopirita rico en Cu, pobre en Cu o incluso un material intrínseco [66], o incluso a variaciones en la microestructura y composición química a través del espesor y en realidad es un sistema muy complejo de estudiar y analizar porque éste está compuesto de 4 elementos.

En el caso de la solución sólida de $CuIn(S_{0.5}Se_{0.5})_2$, se esperaría algo similar, y lo que queda claro es que se necesita un estudio experimental completo de ciencia básica para estudiar de manera sistemática este compuesto semiconductor y poder contar con datos experimentales para su comparación con los resultados teóricos obtenidos en este trabajo de tesis.



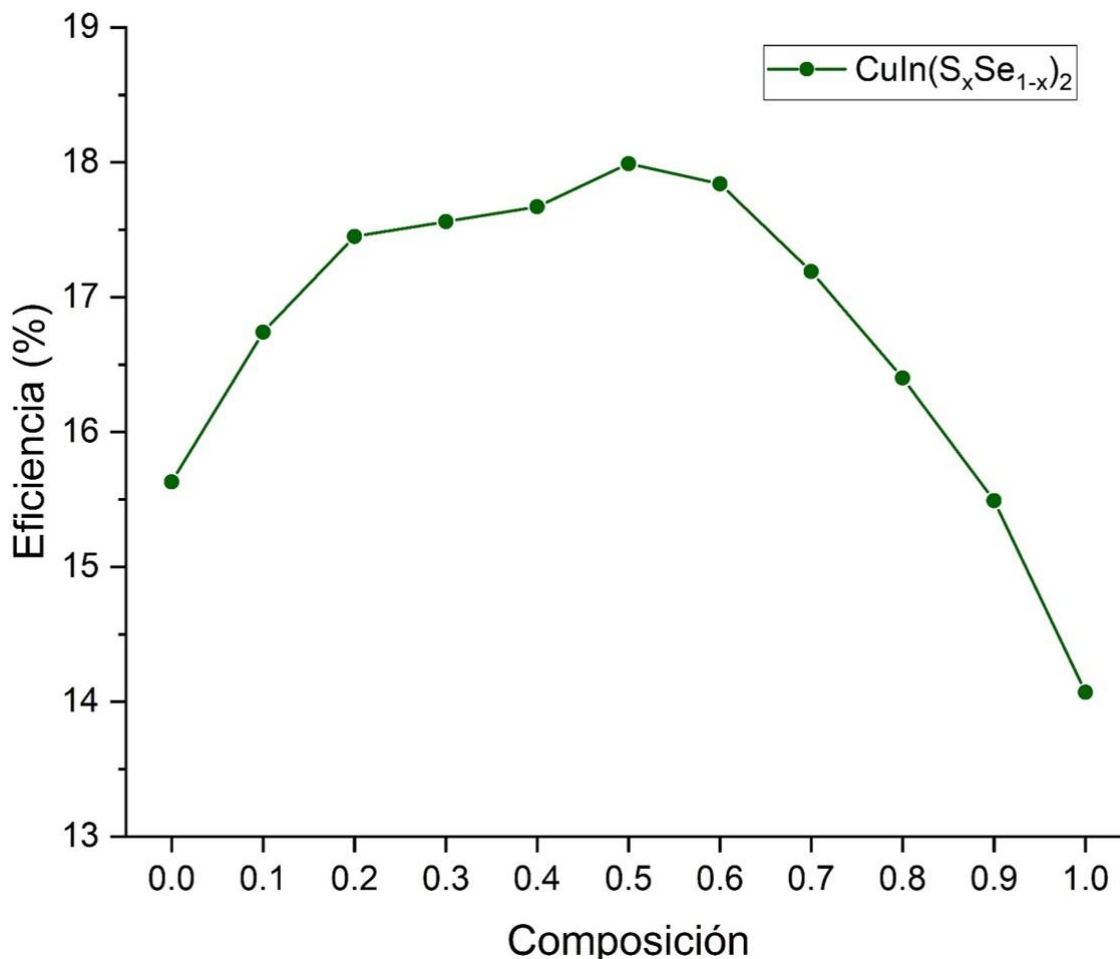


Figura 4.19. Eficiencia máxima de la celda solar basada en $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ en función de la composición x .

Estos resultados, permiten además el diseño de materiales en película delgada con características ópticas y optoelectrónicas, adecuadas para su aplicación en celdas solares, y servirá de guía para el proceso de síntesis, sin la necesidad de realizar una gran cantidad de experimentos de depósito, y la subsecuente caracterización de todas sus propiedades físicas y químicas. Con lo cual se ahorraría tiempo y reactivos y más aún se evitaría la generación de una gran cantidad de desechos químicos en los trabajos experimentales enfocados al desarrollo de materiales en la forma de película delgada. Lo anterior se traduciría en la reducción de costos de síntesis, obtención y caracterización de estos materiales por el uso de equipos de caracterización.

Capítulo 5 Conclusiones y trabajo a futuro

Conclusiones

- Se han logrado modelar diversas celdas solares basadas en películas delgadas de CuInSe_2 , CuInS_2 y $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, en la estructura de configuración sustrato, vidrio/Mo/ CuInSe_2 /CdS/ZnO/ZnO:Al/Ni-Al, utilizando el software SCAPS-1D.
- Se realizó con éxito la optimización de los espesores de cada capa que conforma la estructura de una celda solar basada en películas delgadas de CuInSe_2 , siguiendo la configuración sustrato, a partir de los resultados se encontró que es conveniente usar una capa de ZnO tipo n con un espesor de $0.05 \mu\text{m}$, una capa de i-ZnO con un espesor de $0.02 \mu\text{m}$, una capa de CdS con un espesor de $0.04 \mu\text{m}$ y una capa de CuInSe_2 de $2 \mu\text{m}$ de espesor. Estos valores se compararon con resultados experimentales.
- Se logró la modelación del efecto de la concentración de defectos intrínsecos al material, para ello se modeló un intervalo de la concentración de defectos desde 1×10^{13} hasta 1×10^{17} defectos.
- Estos valores se dieron por validados y se utilizaron en el diseño de las celdas solares basadas en CuInS_2 y de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.
- Para la modelación de las celdas solares, se tuvieron que hacer cálculos a partir de datos e información disponible del CuInSe_2 y CuInS_2 y se hicieron los ajustes pertinentes en los valores de varios parámetros físicos, como, por ejemplo, del coeficiente de absorción, afinidad electrónica, etc. para abarcar la solución



sólida en un rango de composición completo ($\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con $0 \leq x \leq 1$). Parte de estos cálculos y subrutinas se presentan en los apéndices 1 y 2 de este trabajo de tesis.

- Se logró encontrar una ecuación que relaciona directamente la composición química de cada elemento en la solución sólida de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con $0 \leq x \leq 1$, con el valor del ancho de banda de energía prohibida (E_g): $E_g = 1.010 + 0.0943x + 1.2827x^2 - 0.8569x^3$.
- De acuerdo a los resultados obtenidos de la modelación de las celdas solares de película delgada basadas en la solución sólida de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con $0 \leq x \leq 1$, se encontró que la eficiencia más alta puede lograrse cuando se considera un valor de $x = 0.5$, el cual corresponde a un valor de $E_g = 1.27$ eV.

Trabajo a Futuro

- Una propuesta directa para realizar trabajo a futuro sería la de enfocarse en sintetizar películas delgadas de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$, específicamente con esta composición estequiométrica, al cual le correspondería un valor de banda prohibida de energía $E_g = 1.27$ eV. Que a su vez asegura de acuerdo a los resultados mostrados que pueden obtenerse las más altas eficiencias de conversión. Independientemente de la técnica de preparación de materiales a utilizar. Esto garantizaría el uso de una menor cantidad de materiales precursores, tiempo, y ayudaría en el ahorro de recursos para realizar estudios de caracterización de sus propiedades físicas y químicas.
- Otra de las propuestas a futuro sería la continuidad de este trabajo relacionado a la modelación de celdas solares, ya con la experiencia que se tiene en el manejo del software, será muy fácil migrar hacia otros sistemas de celdas solares basados en películas delgadas absorbedoras de $\text{CuIn}(\text{Ga,Se})_2$, AgInS_2 , $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$, etc.
- Realizar la modelación de celdas solares basadas en película delgada, variando las propiedades físicas y químicas de los diferentes materiales que



integran la estructura de la celda solar, no solo los espesores sino, considerando variación de defectos en cada una de las capas y no solo en la capa absorbadora.



Bibliografía

- [1] <http://www.americanenergyindependence.com/energychallenge.aspx>
- [2] UNEP, 2012. 21 Issues for the 21st Century: Result of the UNEP Foresight Process on Emerging Environmental Issues. United Nations Environment Programme (UNEP), Nairobi, Kenya, 56pp.
- [3] Osvaldo Vigil, L, Hernandez, Guillermo Santana. (Libro) Fotovoltaicos: Fundamentos y Aplicaciones. Instituto Politécnico Nacional, México, 2011. ISBN 978-607-414-210-5, Cap. I, Pag 1.
- [4] Osvaldo Vigil, L, Hernández, Guillermo Santana. (Libro) Fotovoltaicos: Fundamentos y Aplicaciones. Instituto Politécnico Nacional, México, 2011. ISBN 978-607-414-210-5, Cap. I Pag 2.
- [5] <https://peakoil.com/geology/trendlines-peak-oil-depletion-scenarios>
- [6] <https://www.macrotrends.net/1369/crude-oil-price-history-chart>
- [7] IPCC, 2014: Cambio climático 2014: Impactos, adaptación y vulnerabilidad– Resumen para responsables de políticas. Contribución del Grupo de trabajo II al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático [Field, C.B., V.R. Barros, D.J. Dokken, K.J. Mach, M.D. Mastrandrea, T.E. Bilir, M. Chatterjee, K.L. Ebi, Y.O. Estrada, R.C. Genova, B. Girma, E.S. Kissel, A.N. Levy, S. MacCracken, P.R. Mastrandrea y L.L. White (eds.)]. Organización Meteorológica Mundial, Ginebra, Suiza, pag 10
- [8] R. Perez and Marc Perez, A fundamental look at energy reserves for the planet, IEA/SHC solar update (2009).
- [9] Osvaldo Vigil, L, Hernández, Guillermo Santana. (Libro) Fotovoltaicos: Fundamentos y Aplicaciones. Instituto Politécnico Nacional, México, 2011. ISBN 978-607-414-210-5, Cap. I Pag 10.
- [10] <http://energiasolar.smartbitt.com/radiacion-solar/>



- [11] Renewables 2012 Global Status Report, REN21, 2012
- [12] EPIA global market outlook to 2014, IEA Technology Roadmap, A.T. Kearney Analysis, Nasa
- [13] Osvaldo Vigil, L, Hernández, Guillermo Santana. (Libro) Fotovoltaicos: Fundamentos y Aplicaciones. Instituto Politécnico Nacional, México, 2011. ISBN 978-607-414-210-5, Cap. I, pag 21
- [14] <https://ourworldindata.org/grapher/installed-solar-pv-capacity>
- [15] Polycrystalline thin film solar cells: Present Status and Future Potential, R. Birkmire and E. Eser, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1997. 27:625-653
- [16] Jackson P, Wuerz R, Hariskos D, Lotter E, Witte W, Powalla M. Effects of heavy alkali elements in Cu(In, Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* (2016)
- [17] Kazmerski L et al., *J. Vac. Sci. Technol., A* 1, 395–398 (1983).
- [18] W. Shafarman and L. Stolt, Cu(InGa)Se₂ Solar cells, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (2003) ISBN: 0-471-49196-9
- [19] Wieting R, *AIP Conf. Proc.* 462, 3–8 (1999).
- [20] Jasenek A et al., *Thin Solid Films* 387, 228–230 (2001).
- [21] A. Bouch, S. Ullah, H. Ullah, B. Mari. Optoelectronic characterization of CuIn (S,Se)₂ thin grown by spray pyrolysis method for solar cells, 978-1-7281-1182-7 (2018)
- [22] A. Bouch, B. Hartiti, S. Ullah, H. Ullah, B. Mari, Optoelectronic characterization of CuInGa(S)₂ thin films grown by spray pyrolysis for photovoltaic application, *Applied Physics* (2019) 125-579
- [23] Adams, W. G., & Day, R. E. (1876). The Action of Light on Selenium. *Proceedings of the Royal Society of London*, 25(171-178), 113–117. doi:10.1098/rspl.1876.0024



[24] V. Acosta, C. Cowan, B.J. Graham. (Libro) Curso de física moderna. Oxford University, Inglaterra, (1973). ISBN 968-6199-27-6, Cap. 7, pag 73-76

[25] Osvaldo Vigil, L, Hernández, Guillermo Santana. (Libro) Fotovoltaicos: Fundamentos y Aplicaciones. Instituto Politécnico Nacional, México, 2011. ISBN 978-607-414-210-5, Cap. 3 Pag 90.

[26] R. Frederick, M. Solari, Factibilidad de generación eléctrica solar térmica y fotovoltaica en la región de atacama (Tesis), Universidad de Chile, Santiago de Chile. (2019)

[27] A. W. Blakers and M. A. Green, "20% efficiency silicon solar cells," Appl. Phys. Lett., vol. 48, pp. 215–217, 1986.

[28] M. R. Melloch, S.P. Tobin, T.B. Stellwag, C. Bakgar, A. Keshavarzi, High efficiency GaAs solar cells grown by molecular beam epitaxy, Journal of Vacuum Science & Technology B 8, 379 (1991)

[29] K. L Chopra, P. D Paulson, Thin-film solar cells: an overview, Progress in Photovoltaics: Research and Applications/Volume 12, Issue 2-3/ p. 69-92

[30] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>

[31] A. Bouich, S. Ullah, H. Ullah, Bernabé Marín, Optoelectronic Characterization of $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ Thin Grown by Spray Pyrolysis Method for Solar Cells. 978-1-7281-1182-7/18 (2019).

[32] S. Wagner, J. Shay, P. Migliorato y H. Kasper, Appl. Phys. Lett. 25, 434 (1974).

[33] X. Wu, Proc. 17th European PV Solar Energy Conf., Munich, 995 (2001).

[34] J. Capistran, Celdas solares con película delgada de sulfuro de antimonio, Tesis de maestría, (2013).

[35] Sanping Wu, Jingjing et. al. Over 12% efficient low band cap $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ solar cells with the absorber processed from aqueous metal complexes solution in air, Nano Energy 62 (2019) 818-822



- [36] L. M. Peter (Apr. 4, 2011). Towards sustainable photovoltaics: the search for new materials. *Philosophical Trans A*, Vol. 369
- [37] U. Kaufmann and J. Schneider, Ternary Semiconductors of Type $I_B-III-VI_2$ and II_B-IV-V_2 , *Festkorperprobleme* (1974), p. 229-260
- [38] Otfried Madelung (Libro), *Semiconductors: Data Handbook*, Springer-Verlag Berlin, Germany, ISBN 978-3-642-62332-5
- [39] A. Mohan, S. Rajesh, G. Sriekesh, $CuInSe_2$ formation though $Cu_2Se-In_3Se_2$ multilayer structures prepared by thermal evaporation technique, *Superlattices and Microstructures*, Volume 93 (2016) 261-268
- [40] S.P. Grindle, C.W. Smith, S.D. Mittleman, Preparation and properties of $CuInS_2$ thin films produced by exposing sputtered Cu-In films to an H_2S atmosphere, *Appl. Phys. Lett.* 35 (1979) 24–26.
- [41] T.T. John, K.C. Wilson, P.M. Ratheeshkumar, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, Y. Kashiwaba, T. Abe, Y. Yasuhiro, $CuInS_2$ films using repeated chemical spray pyrolysis, *Phys. Status Solidi* 202 (2005) 79–84.
- [42] N.A. Zeenath, P.K.V. Pillai, K. Bindu, M. Lakshmi, K.P. Vijayakumar, Study of trap levels by electrical techniques in ptype $CuInSe_2$ thin films prepared using chemical bath deposition, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 2619–2624.
- [43] M. Estela Calixto, K. Dobson. Controlling Growth Chemistry and Morphology of Single-Bath Electrodeposited $Cu(In,Ga)Se_2$ Thin Films for Photovoltaic application, *Journal of the Electrochemical Society* (2006), 153.
- [44] J. Novoa, M. Alfaro, I. Alfaro and R. Guerra, Determinación de la eficiencia de mini panel solar fotovoltaico: una experiencia de laboratorio en energías renovables, *Universidad Nacional Autónoma de México*, Vol 31, No. 2 (2020)
- [45] Jenny A Nelson (Libro), *The Physics of Solar Cells*, Imperial College, UK, Cap. 1 (2003)
- [46] Osvaldo Vigil, L, Hernández, Guillermo Santana. (Libro) *Fotovoltaicos: Fundamentos y Aplicaciones*. Instituto Politécnico Nacional, México, 2011. ISBN 978-607-414-210-5, Cap. 4 Pag 96-99.



[47] <https://scaps.elis.ugent.be/>

[48] M. Burgelman, P. Nollet, S. Degraeve, Modelling polycrystalline semiconductor solar cells, Thin Solid Films (2000) p. 527-532

[49] Donald A. Neamen (Libro), Semiconductor Physics and Devices, University of New Mexico, USA, Third Edition, Cap. 6 pag. 218-220

[50] Md. Billal Hosen, et. al. Modeling and performance analysis dataset of a CIGS solar cell with ZnS buffer layer. Data in Brief 14 (2017) 246-250

[51] Md Ali Ahs raf and Itekhhab Alam, Numerical simulation CIGS, CISSe and CZTS-based solar cells witch In₂S₃ as buffer layer and Au as back contact using SCAPS 1D. Eng. Res. Express (2020) 03 5015

[52] T.Belal, T. Tala-Ighil Zair, F. Ghezal, Numerical Simulation of CuInSe₂ (CIS) Thin Flims Solar Cell with (ZnO, ZnO:F) Buffer Layers, American Journal of Nanosciences (2017) 53-58

[53] S. Ullah, M. Mollar, Bernabé Marí, The effect of defects on the overall performance of CuInSe₂/CdS/ZnO Thin Film Solar cells, (2017) DOI: 10.1109/IRSEC.2017.8477357

[54] X.Shang et. al. A numerical simulation study of CuInS₂ solar cells, Thin Solid Films (2014). 649-653

[55] R. Hunger et. al. Surface properties of (111), (001) and (110) oriented epitaxial CuInSe/Si flims, Surface Science 477 (2001) 76-93

[56] Adachi S. (1999) Zinc Oxide (ZnO). In: Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5247-5_32

[57] Adachi S. (1999) Cadmium Sulfide (CdS). In: Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5247-5_32



- [58] M. I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga and Yamamoto, Optical functions and electronic structure of CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂, and CuGaS₂, Physical review, volumen 63, (2001)
- [59] Y. Aida et. al., Cu-rich CuInSe₂ solar cells with a Cu-poor Surface, Progr. Photovolt: Res. Appl. (2014)
- [60] S. Abdelaziz, A. Zekry, A. Shaker, M. Abouelatta, Investigating the performance of formamidinium tin-based perovskite solar cell by SCAPS device simulation, Optical Materials 101 (2020) 109738
- [61] A. O epanowicz et. al. Determination of the electron lifetime in CuInS₂ from photovoltaic study of In/p-CuInS₂ schottky barrier diodes, phys. Stat. sol 105
- [62] A. Bouazzi et. al Diffusion length determination in thin film CdS/CuInSe₂ solar cells by the EBIC method. Journal of power sources, volume 12, (1984), 167-172
- [63] Chopra, K. L. Paulson, P. D. & Dutta, Thin film solar cells: and overview. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 12(23) (2004) 69-22
- [64] J.D. Cohen, Identifying the Electronic Properties Relevant to Improving the Performance of High Band-Gap Copper Based I-III-VI₂ Chalcopyrite Thin Film Photovoltaic Devices, NREL/SR_520-43909 (2008)
- [65] Anthony R. West (Libro), Solid State Chemistry and its applications, University of Sheffield, UK, (2014) pp. 105
- [66] T. Feurer, et. al. Efficiency Improvement of Near-Stoichiometric CuInSe₂ Solar Cells for Application in Tandem Devices, Adv. Energy Mater (2019), 9, 1901428



Anexo 1

Subrutinas de Fortran utilizadas para calcular $N_{c,v}$ y $v_{th(e,h)}$ en función de masas efectivas y temperatura.

```

Archivo  Editar  Herramientas  Sintaxis  Buffers  Ventana  Ayuda
Program DENSIDAD_ESTADOS_EFECTIVA
REAL*8:: a,b,c,d,e,t,k,p,h
WRITE(*,*)"Programa densidad de estados efectiva para BC y BU"
WRITE(*,*)"escribe el factor masa efectiva del electron o hueco"
READ(*,*) a
WRITE(*,*)"a cual temperatura?"
READ(*,*) t
p=3.1416
k=1.38E-23
h=6.626E-34
d=9.11E-31
b=(2*p*a*d*t*k)/(h**2)
c=2*((sqrt(b))**3)
d=c/1000000
WRITE(*,*)"la densidad de estados en 1/m3 es ", c
WRITE(*,*)"la densidad de estados en 1/cm3 es ", d
END PROGRAM
~

```

```

Archivo  Editar  Herramientas  Sintaxis  Buffers  Ventana  Ayuda
PROGRAM velocidades_termicas
REAL*8:: a,b,c,d,e,t,f
WRITE(*,*)"Programa velocidades termicas de electrones o huecos"
WRITE(*,*)"escribe la fraccion de masa efectiva del electron o hueco"
READ(*,*) a
WRITE(*,*)"cual temperatura"
READ(*,*) t
f=9.11E-31
c=sqrt((3.0*(1.38E-23)*t)/(f*a))
WRITE(*,*)"la velocidad termica en m/s es ", c
d=c*100
WRITE(*,*)"la velocidad termica en (cm/s) es ", d
STOP
END PROGRAM
~

```



Anexo 2

La relación entre el coeficiente de absorción y el coeficiente de extinción se da mediante la ecuación:

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k$$

donde la longitud de onda se encuentra con la relación de Planck-Einstein:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

Entonces dado el coeficiente de extinción k se puede calcular el coeficiente de absorción:

E(eV)	k	λ (m)	α (m ⁻¹)
1	0.172	1.2408E-06	1741957.45
1.1	0.317	1.128E-06	3531514.89
1.2	0.3585	1.034E-06	4356919.15
1.3	0.41	9.5446E-07	5398042.55
1.4	0.443	8.8629E-07	6281174.47
1.5	0.4655	8.272E-07	7071638.3
1.6	0.49	7.755E-07	7940085.11
1.7	0.5115	7.2988E-07	8806506.38
1.8	0.535	6.8933E-07	9752936.17
1.9	0.5605	6.5305E-07	10785451.1
2	0.5885	6.204E-07	11920255.3
2.1	0.615	5.9086E-07	13079872.3
2.2	0.648	5.64E-07	14437991.5
2.3	0.6885	5.3948E-07	16037655.3
2.4	0.7385	5.17E-07	17950263.8
2.5	0.8005	4.9632E-07	20267978.7
2.6	0.8805	4.7723E-07	23185251.1
2.7	0.993	4.5956E-07	27153268.1
2.8	1.171	4.4314E-07	33206570.2
2.9	1.3075	4.2786E-07	38401553.2



3	1.321	4.136E-07	40135914.9
3.1	1.261	4.0026E-07	39590034
3.2	1.2025	3.8775E-07	38971234
3.3	1.1465	3.76E-07	38317493.6
3.4	1.125	3.6494E-07	38738297.9
3.5	1.1375	3.5451E-07	40320744.7
3.6	1.1805	3.4467E-07	43040527.7
3.7	1.19	3.3535E-07	44592085.1
3.8	1.1075	3.2653E-07	42622255.3
3.9	1.1165	3.1815E-07	44099374.5
4	1.163	3.102E-07	47113872.3
4.1	1.2315	3.0263E-07	51136072.3
4.2	1.3085	2.9543E-07	55658578.7
4.3	1.3895	2.8856E-07	60511246.8
4.4	1.471	2.82E-07	65550263.8
4.5	1.536	2.7573E-07	70002383
4.6	1.571	2.6974E-07	73188544.7
4.7	1.599	2.64E-07	76112400
4.8	1.641	2.585E-07	79773548.9
4.9	1.689	2.5322E-07	83817523.4

