



*Instituto de Ciencias  
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores  
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**“SIMULACIÓN DE LA HETERO-UNIÓN ÓXIDO CUPRICO/SILICIO  
( $p$ -CuO/ $n$ -Si) PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS”**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de  
Maestro en Dispositivos Semiconductores*

*Presentada por:*

***Raymundo Rosete Montero***  
*Matricula: 219470679*

*Dirigida por:*

***Dr. Crisóforo Morales Ruíz***  
*Director*

***Dr. Enrique Rosendo Andrés***  
*Co-Director*

***Dr. Emilio Miguel Soto García***  
*Co-Director Externo*

©BUAP, noviembre 2021  
*Todos los derechos reservados.*

*Beca CONACyT 996136*

## ***Dedicatoria***

*Dedico esta tesis de maestría a mi familia que siempre me brinda su apoyo en todos mis proyectos:*

*A mis padres Raymundo Rosete Cervantes y Alberta Montero Aguilar por su apoyo incondicional, por el ejemplo de superación que siempre me han dado y porque gracias a sus consejos y educación formaron la base para llegar a ser quien soy ahora.*

*A mi Esposa Mónica Selene y mis hijos Raymundo y Angel Raziel, que me han acompañado a lo largo de esta etapa, ya que han sido mi principal apoyo en momentos difíciles, gracias por todo su apoyo y comprensión.*

*A mis hermanos, Noé y Margarita, que siempre puedo contar con ellos, con su consejo y comprensión.*

## **Agradecimientos.**

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para poder realizar mis estudios de maestría sin la cual me hubiera sido difícil recorrer este camino.

A los Doctores; Crisóforo Morales Ruiz, Enrique Rosendo Andrés y Emilio Miguel Soto García por compartir sus conocimientos, por sus consejos y tiempo dedicado para la mejora de este trabajo de tesis.

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis dentro del Programa IV. Investigación y Posgrado. Apoyar a los programas de posgrado para lograr su incorporación al Padrón Nacional de Calidad. Indicador establecido en el Plan de desarrollo Institucional 2017-2021.

# Índice

Índice de Figuras .....	6
Índice de tablas .....	10
Capítulo 1 .....	12
Introducción .....	12
Objetivo General.....	13
Objetivos específicos.....	13
Justificación.....	14
Capítulo 2 .....	16
2.1 Breve historia en la evolución de las celdas solares .....	16
2.2 Espectro de radiación solar.....	19
2.3 Principios del funcionamiento de una celda fotovoltaica .....	23
2.4 Características fotovoltaicas.....	25
2.4.1 Relación corriente-voltaje (I-V) .....	26
2.4.2 Corriente de corto circuito ( $I_{SC}$ ).....	28
2.4.3 Corriente en oscuridad $I_{dark}$ y voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ).....	30
2.4.4 Factor de llenado (FF) .....	33
2.4.5 Eficiencia ( $\eta$ ) .....	34
2.5 Circuito electrónico equivalente de una celda fotovoltaica .....	35
2.6 Materiales fotovoltaicos de película delgada .....	39
2.7 Propiedades generales del Silicio.....	41
2.8 Propiedades generales del óxido de cobre.....	44
Capítulo 3 .....	49
3.1 Ecuaciones utilizadas por SCAPS.....	49
3.1.1 Ecuaciones de densidad de corriente .....	49
3.1.2 Ecuaciones de continuidad .....	51
3.1.3 Ecuación de Poisson.....	51
3.2 Simulador SCAPS.....	53
3.3 Simulación de heterounión CuO / Si .....	55

3.4 Heterounión CuO / Si.....	60
Capítulo 4 .....	62
SIMULACION DE HETEROESTRUCTURAS .....	62
4.1 Simulación de primera heteroestructura $n$ -Si/ $p$ -CuO.....	62
4.2 Simulación de segunda heteroestructura $n$ -Si/ $p$ -CuO .....	72
4.3 Simulación de la tercera heteroestructura $p$ -CuO/ $n$ -Si .....	80
4.4 Comparativa entre las heteroestructuras simuladas.....	88
4.5 Influencia de la variación del Gap en Si. ....	91
Capítulo 5 .....	93
5.1 Conclusiones. ....	93
5.2 Trabajo a futuro. ....	94
Referencias .....	95

# Índice de Figuras

Figura 2.1. Distribución espectral de la luz sol. Se muestran los casos de la radiación de masa de aire a AM0 y AM1.5 junto con la distribución de la radiación solar si este fuera un cuerpo negro a 6000 K [35].	20
Figura 2.2. Representación de la masa de aire respecto a la atenuación de la luz del sol cuando atraviesa la atmósfera a diferente ángulo [38].	21
Figura 2.3. Espectro solar y respuesta espectral típicas de diferentes celdas fotovoltaicas [39].	22
Figura 2.4. Sección transversal de una celda fotovoltaica [40].	24
Figura 2.5. Representación gráfica de las diferentes regiones de un diodo.	27
Figura 2.6. Curva de corriente-voltaje. Los círculos rojos nos indican la corriente de corto circuito ( $I_{sc}$ ) y el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) [40].	29
Figura 2.7. Dependencia de la banda de energía prohibida (band gap) respecto a la densidad de corriente de corto circuito de una celda fotovoltaica [40].	30
Figura 2.8. Curva corriente-voltaje de un diodo ideal en oscuridad e iluminación. En una primera aproximación, la fotocorriente neta se obtiene mediante el desplazamiento hacia arriba de la corriente en oscuridad mediante una cantidad constante la cual es igual a la corriente de corto circuito. La convención de signos es tal que la fotocorriente de corto circuito es positiva.	32
Figura 2.9. Curva corriente-voltaje (línea azul) y potencial-voltaje (línea roja). La densidad de potencial alcanza un máximo $V_m$ cercano a $V_{oc}$ . La máxima densidad de potencia ( $J_m \times V_m$ ) corresponde al área del rectángulo interior de la figura. El rectángulo exterior tiene un área de $J_{sc} \times V_{oc}$ , si el factor de llenado fuera igual a 1 la curva corriente-voltaje sería la del rectángulo exterior.	33
Figura 2.10. Curva característica corriente-voltaje de una celda fotovoltaica.	35
Figura 2.11. Circuito electrónico equivalente de una celda fotovoltaica de película delgada considerando un contacto Schottky no ideal [43].	36
Figura 2.12. a) coeficientes de absorción de diferentes materiales usados en celdas fotovoltaicas de película delgada, también se muestra un derivado de un semiconductor orgánico, el polifenileno-vinileno (MDMO-PPV por sus siglas en inglés) para comparación. b) Fotocorriente	

máxima disponible para cada material bajo iluminación AM1.5 como una función del espesor, asumiendo una recolección total de todas las cargas fotogeneradas [35].	40
Figura 2.13. Bandas de energía de un semiconductor.	41
Figura 2.14. Función del nivel de Fermi a 300 k, con una energía térmica $kT$ de 0.026 eV.	42
Figura 2.15. Representación esquemática de electrones y huecos en la red del silicio.	43
Figura 2.16. Representación esquemática de electrones y huecos en la red del silicio.	43
Figura 2.17. Representación esquemática de las masas efectivas de electrones y huecos en la red del silicio.	44
Figura 2.18. Estructuras cristalinas del $\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{CuO}$ [67].	46
Figura 2.19. Comparación entre la absorción óptica del $\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{CuO}$ [66].	48
Figura 3.1. Panel principal de SCAPS.	54
Figura 3.2. Vista del panel “Set problema”.	55
Figura 3.3. Panel de propiedades de la capa.	57
Figura 3.4. Arreglo de celda de heterounión $n\text{-Si} / p\text{-CuO}$ .	59
Figura 3.5. Arreglo para celda de película delgada de heterounión $p\text{-CuO} / n\text{-Si}$ .	60
Figura 3.6 Diagrama de bandas de energía para las heteroestructuras $\text{CuO}/\text{Si}$ antes de entrar en contacto eléctrico.	61
Figura 4.1. Variación de eficiencia a causa del incremento en la capa $\text{CuO}$ tipo $p$ .	62
Figura 4.2. Comportamiento de eficiencia (%) y FF (%) por variación en espesor de capa de $\text{CuO}$ tipo $p$ .	64
Figura 4.3. Curvas características I-V y Potencia.	64
Figura 4.4. Curva I-V en oscuridad (línea verde) e iluminación (línea azul).	65
Figura 4.5. Curvas I-V obtenidas al variar la temperatura de operación de la celda fotovoltaica.	66
Figura 4.6 Curvas I-V a diferentes densidades de estado en la interfaz de la unión entre $n\text{-Si}$ y $p\text{-CuO}$ .	68

Figura 4.7 Comportamiento del factor de llenado y variación de la eficiencia por diferentes densidades de estado en la interfaz de la unión entre $n$ -Si y $p$ -CuO.....	69
Figura 4.8 Curvas I-V para por variación de portadores en la capa tipo $p$ -CuO .....	69
Figura 4.9 Comportamiento de eficiencia y FF generado por la variación de portadores en la capa $p$ -CuO.....	71
Figura 4.10 Comportamiento de $V_{oc}$ y $J_{sc}$ generado por la variación de portadores en la capa $p$ -CuO.....	71
Figura 4.11. Comportamiento de la eficiencia a la variación del espesor de Si .....	72
Figura 4.12. Comportamiento de la eficiencia a la variación del espesor de CuO.....	73
Figura 4.13. Curvas características I-V y Potencia. ....	74
Figura 4.14. Curva I-V en oscuridad (línea azul) e iluminación (línea roja).....	75
Figura 4.15. Curvas I-V obtenidas al variar la temperatura de operación de la celda fotovoltaica. ....	75
Figura 4.16 Variación de eficiencia y FF generadas por diferentes valores en la densidad de estados de la interfaz .....	77
Figura 4.17 Comportamiento de eficiencia y FF al variar la concentración de portadores en la capa tipo $p$ -CuO .....	78
Figura 4.18 Comportamiento de eficiencia y FF debido a la variación en la concentración de portadores en la capa tipo $n$ -Si.....	79
Figura 4.19. Comportamiento de la eficiencia a la variación del espesor de CuO.....	80
Figura 4.20. Comportamiento de la eficiencia a la variación del espesor de Si .....	81
Figura 4.21. Curvas características I-V y Potencia. ....	82
Figura 4.22. Curva I-V en oscuridad (línea azul) e iluminación (línea roja).....	83
Figura 4.23. Curvas I-V obtenidas al variar la temperatura de operación de la celda fotovoltaica. ....	83
Figura 4.24. Comportamiento de la eficiencia y el FF debido a la variación en la concentración de portadores de la capa tipo $p$ -CuO.....	86

Figura 4.25. Comportamiento de la eficiencia y el FF debido a la variación en la concentración de portadores de la capa tipo $n$ -Si .....	87
Figura 4.26 Comparativa de curvas I-V de las tres heteroestructuras simuladas .....	88
Figura 4.27 Comparativa de curvas de potencia de las tres heteroestructuras simuladas.....	89
Figura 4.28. Grafica con comparativa de la variación de la eficiencia ( $\eta$ ) ocasionada por la variación de la temperatura. ....	90
Figura 4.29. Influencia por la variación del Gap del Si en curvas obtenidas .....	92

## Índice de tablas

Tabla 2.1. Propiedades cristalográficas del Cu <sub>2</sub> O y del CuO.....	47
Tabla 3.1. Resumen de propiedades para CuO y Si [80, 81, 82]. .....	58
Tabla 4.1. Resumen de valores obtenidos.....	63
Tabla 4.2 Resumen de parámetros obtenidos .....	65
Tabla 4.3. Resumen del comportamiento de la celda fotovoltaica con la variación de temperatura. .....	67
Tabla 4.4 Resumen del comportamiento de la fotocelda por la variación en la densidad de estados en la interfaz.....	68
Tabla 4.5 Resumen de los principales parámetros de la fotocelda al variar la concentración de portadores en la capa tipo <i>p</i> -CuO.....	70
Tabla 4.6 Resumen de parámetros obtenidos. ....	74
Tabla 4.7 Resumen del comportamiento de la celda fotovoltaica con la variación de temperatura. .....	76
Tabla 4.8 Resumen de parámetros obtenidos por la variación de las densidades de estado en la interfaz. ....	77
Tabla 4.9 Resumen de datos obtenidos por la variación de portadores en la capa tipo <i>p</i> -CuO.....	78
Tabla 4.10 Resumen de datos obtenidos por la variación de portadores en la capa tipo <i>n</i> -Si.....	79
Tabla 4.11 Resumen de parámetros obtenidos.....	82
Tabla 4.12 Resumen del comportamiento de la celda fotovoltaica con la variación de temperatura. ....	84
Tabla 4.13 Resumen de parámetros obtenidos por la variación de estados en la interfaz de la unión <i>p</i> -CuO/ <i>n</i> -Si.....	85
Tabla 4.14 Resumen de parámetros obtenidos debido a la variación en la concentración de portadores de la capa tipo <i>p</i> -CuO. ....	85

Tabla 4.15 Resumen de parámetros obtenidos debido a la variación en la concentración de portadores de la capa tipo <i>n</i> -Si.....	87
Tabla 4.16. Resumen de parámetros de las tres heteroestructuras simuladas.....	88
Tabla 4.17. Resumen de parámetros de las tres heteroestructuras simuladas.....	89

# Capítulo 1

---

---

## Introducción

Los combustibles fósiles como el carbón y el gas natural son las principales fuentes de energía que utilizan actualmente los seres humanos. Estos tipos de combustibles se formaron por la descomposición de organismos vivos enterrados en el suelo hace millones de años. La energía obtenida de este tipo de combustibles se está agotando, por lo que es necesario buscar otras alternativas energéticas, de esta manera, el término “renovable”, gira en torno al desarrollo de tecnologías que aprovechan eficientemente nuevas fuentes de energía. Un recurso renovable se considera como aquel que tiene la capacidad de regenerarse a una velocidad comparable a la que se consume [1], el uso de la energía solar como energía alternativa para reemplazar el uso de los combustibles fósiles ha sido tema de investigación de gran interés para los científicos en los últimos años.

La energía solar es la fuente de energía alternativa más adecuada, para superar los impactos dañinos de los combustibles fósiles, ya que posee la mínima influencia adversa sobre el medio ambiente [2], debido a que no produce emisiones de CO<sub>2</sub> ni desechos sólidos o líquidos [3], lo cual nos ha llevado a la búsqueda de diferentes tecnologías y metodologías para poder utilizarla, el medio para aprovechar esta energía son las celdas solares, ya que pueden transformar la luz del sol en energía eléctrica directamente. Las celdas solares son dispositivos eléctricos que producen electricidad a partir de la luz solar mediante el efecto fotovoltaico y comprende fenómenos tanto físicos como químicos. Además, se estima que para el 2050 va a ser necesario tener hasta 100 veces más la capacidad de instalación de celdas fotovoltaicas que se tienen hoy en día para producir cerca del 11 % de la electricidad total mundial generada, esto es de acuerdo al reporte dado por la agencia internacional de energía (IEA por sus siglas en inglés) [4]. Para poder reducir los costos de producción e instalación de sistemas fotovoltaicos, las industrias están investigando una alternativa para producir tecnologías para la fabricación de celdas solares de películas delgadas donde se usen materiales de bajo costo. En la actualidad, se están realizando esfuerzos enormes en la investigación de dispositivos fotovoltaicos que utilicen materiales que

sean abundantes en la corteza terrestre (aparte del silicio) tales como: sulfuro de estaño zinc cobre (CZTS por sus siglas en inglés) [5, 6],  $\text{FeSi}_2$  en su fase beta [7, 8], óxidos metálicos [9, 10, 11, 12, 13, 14], entre otros. Al respecto, parece ser que los materiales basados en óxidos metálicos son candidatos potenciales para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos de bajo costo y fácil fabricación, debido a que el rango de propiedades eléctricas y ópticas que presentan estos son realmente excepcionales.

## Objetivo General

Encontrar los parámetros teóricos para optimizar la eficiencia de una celda fotovoltaica de película delgada construida a base de óxido cúprico y silicio utilizando el software de simulación Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS)

## Objetivos específicos

1. Evaluar la necesidad del uso de una herramienta de simulación para ser usada en el estudio de la hetero-unión óxido cuprico/silicio y de esta manera ser aplicada en la construcción de una celda fotovoltaica eficiente.
2. Identificar los parámetros y valores que nos permitan optimizar eficazmente el funcionamiento de la celda fotovoltaica de película delgada.
3. Usar la herramienta de modelado Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS) para simular la celda fotovoltaica de película delgada construida a base de óxido cuprico y silicio y de esta manera obtener su optimización paramétrica.
4. Sugerir de acuerdo a los parámetros obtenidos de la simulación los materiales ( $\text{CuO}$ , contactos metálicos, espesores) que proporcionen las mejores eficiencias de funcionamiento de la celda fotovoltaica de película delgada construida a partir de la hetero-unión óxido cúprico/silicio.

## Justificación

Cerca del 90 % de los módulos fotovoltaicos comerciales fabricados en todo el mundo están hechos de silicio ya que este material es abundante en la corteza terrestre, además que la tecnología para su procesamiento ya está muy desarrollada y nos ofrece confiabilidad en su desempeño. La energía fotovoltaica comercial hecha a base de silicio se ha venido desarrollando para convertir la luz solar en electricidad alcanzando eficiencias de hasta 18 %. Sin embargo, aún sigue siendo un desafío desarrollar celdas solares de silicio que alcancen una mayor eficiencia. Los principales factores que limitan una mayor eficiencia de este tipo de celdas solares son: la pérdida óptica, la recombinación de portadores fotogenerados y las pérdidas térmicas o cuánticas [15, 16, 17]. Una gran parte de la pérdida de energía durante el funcionamiento de una celda fotovoltaica de silicio se atribuye a la pérdida óptica [18, 19], que consiste en la reflexión por parte de los substratos, los cuales reflejan aproximadamente del 30 al 35 % de la luz solar incidente para longitudes de onda de energías altas, superiores al ancho de la banda prohibida del silicio debido al bajo coeficiente de absorción que éste presenta. Es por esta razón que la pérdida óptica de las celdas solares de silicio afecta en gran medida su rendimiento. La recombinación de portadores fotogenerados por defectos superficiales también es un factor muy importante a considerar debido a que reduce el rendimiento de las celdas solares de silicio. Por lo discutido anteriormente, por los materiales y procesos de producción, la fabricación de las celdas solares hechas a base de silicio aún sigue siendo costosa. Por otra parte, los semiconductores de óxidos metálicos tienen varias ventajas para ser usados en dispositivos fotovoltaicos, estas ventajas incluyen: abundancia en la corteza terrestre, no son tóxicos, son estables químicamente, lo que permite que el material se deposite en condiciones de medio ambiente, se pueden obtener a baja temperatura, son fotosensibles y su costo es mucho más bajo en relación a su contraparte (silicio) debido a la disponibilidad de los materiales y a los procesos de producción económicos. Recientemente reciente, se han identificado nueve semiconductores inorgánicos que tienen tanto el potencial de producción de electricidad anual para el exceso de la demanda mundial como bajos costos para su extracción respecto al silicio cristalino [20].

El óxido de cobre es uno de esos materiales con potenciales aplicaciones para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. El óxido de cobre tiene dos óxidos estables: óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ) y el óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), estos dos óxidos son semiconductores con absorción en la región visible e infrarroja [21]. Además, presentan varias ventajas como, por ejemplo: (i) disponibilidad

y abundancia de materia prima para su obtención, (ii) naturaleza no tóxica, (iii) bajos costos de producción, (iv) ancho de banda prohibida en un intervalo aceptable para la conversión de energía solar y (v) material de conductividad tipo-p y tipo-n [22, 23, 24]. Por lo mencionado anteriormente el óxido cúprico (CuO) es uno de los candidatos prometedores para ser usado en el desarrollo a gran escala de las futuras generaciones de celdas fotovoltaicas debido a su bajo costo, abundancia en la corteza terrestre, alto coeficiente de absorción en la región visible, longitud de difusión de portadores minoritarios grande y la posibilidad de un procesamiento sencillo. Además, la absorción óptica del óxido de cobre es mejor que la del silicio cristalino, la cual está en el intervalo de 550 nm cercano al ultra violeta. Por otra parte, también se ha demostrado que las celdas fotovoltaicas construidas a partir de óxido de cobre son mucho más baratas en comparación con las celdas construidas a base de silicio cristalino, así como cubrir la demanda de electricidad de todo el mundo. Estas características prometedoras del óxido de cobre han renovado su interés en la comunidad científica para ser usado en la fabricación de celdas fotovoltaicas de bajo costo.

# Capítulo 2

---

---

## 2.1 Breve historia en la evolución de las celdas solares

Descubrimiento del efecto fotovoltaico. El científico francés Edmond Becquerel descubrió por primera vez el efecto fotovoltaico en 1839, cuando observó que uno de los electrodos de AgCl-Pt produjo una pequeña fotocorriente al ser sumergido en una solución electrolítica conductora [25].

La fotoconductividad del selenio fue descubierta entre 1873-1876. El ingeniero eléctrico inglés Willoughby Smith descubrió la fotoconductividad del selenio, lo que significa que se vuelve eléctricamente conductor cuando absorbe luz. Tres años más tarde, William Grylls Adams y Richard Evans Day descubrieron que el selenio podía producir electricidad al hacerle incidir luz. Este descubrimiento demostró que la energía solar era fácil de recolectar y mantener, requiriendo menos aditamentos o partes respecto a otras fuentes de energía de la actualidad como por ejemplo las plantas de carbón [26, 27].

La primera celda fotovoltaica fue diseñada en 1883. El inventor de Nueva York, Charles Fritts, creó la primera celda fotovoltaica mediante el recubrimiento de una fina capa de oro sobre el selenio. Esta celda fotovoltaica logró una eficiencia de conversión de energía entre 1-2 %. Actualmente la mayoría de las celdas solares alcanzan una eficiencia de 15-20 % [28].

Se observa el efecto fotoeléctrico (1887). El físico alemán Heinrich Hertz observó por primera vez el efecto fotoeléctrico, en donde la luz se usó para liberar electrones de una superficie sólida (generalmente metal) para crear energía. Contrariamente a los resultados esperados, Hertz descubrió que este proceso produce más energía cuando el material se expone a la luz ultravioleta, en lugar de ser expuesto a la luz visible más intensa. Albert Einstein recibió más tarde el premio nobel por explicar con más detalle el efecto fotoeléctrico [29, 30].

Se producen comercialmente las primeras celdas solares a base de silicio (1953-1956). Los físicos de los laboratorios Bell descubrieron que el silicio es más eficiente que el selenio, creando las primeras celdas solares con una eficiencia de conversión de hasta el 6 %. Este descubrimiento

llevó a las celdas solares a alimentar de corriente eléctrica a equipos eléctricos pequeños. En 1956, Western Electric comenzó a vender licencias comerciales para sus tecnologías fotovoltaicas a base de silicio, pero los costos elevados de estas celdas solares de silicio las mantuvo alejadas de la saturación generalizada del mercado.

La energía solar se utiliza en el espacio (1958). Después de dos años de experimentos para mejorar la eficiencia y comercialización de las celdas solares, estas ganaron terreno cuando el gobierno las usó para alimentar equipos de exploración espacial. El primer satélite funcionando con celdas solares, Vanguard 1, ha viajado más de 197000 revoluciones alrededor de la tierra en los más de 50 años que ha estado en órbita. Esta aplicación preparó el camino para que se realizarán más investigaciones para disminuir los costos y aumentar la producción de las celdas solares construidas a base de silicio.

La investigación hace bajar los costos (1970). A medida que aumentaron los precios del petróleo en la década de 1970, aumentó la demanda de la energía solar. Exxon Corporation financió la investigación para crear celdas solares a base de silicio de menor grado de pureza y fabricadas con materiales más baratos, lo que disminuyó los costos de \$100 a solo \$20 - \$40 por vatio. El gobierno federal de estados unidos también aprobó varios proyectos de ley e iniciativas que favorecieron a la energía solar, además de que se creó el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL por sus siglas en inglés) en 1977.

Se crean los primeros parques solares (1982). Arco Solar construyó el primer parque solar en Hesperia California. Este parque generaba 1 megavatio equivalente a 1000 kilovatios por hora, operando a plena capacidad. En 1983, Arco Solar construyó un segundo parque solar en Carrizo Plains también en California. En ese momento, era la colección de paneles solares más grande del mundo, que contenía 100,000 paneles fotovoltaicos que generaban 5.2 megavatios. Si bien estas plantas generadoras de energía eléctrica usando dispositivos fotovoltaicos cayeron en desuso debido a la popularidad del petróleo, demostraron el potencial para la producción de la energía solar.

Se crean paneles solares retráctiles para vehículos (1995). La investigación solar continuó expandiéndose a otras industrias comerciales. Thomas Faludy registró una patente en 1995 para un toldo retráctil con celdas solares integradas.

La conversión fotovoltaica alcanza nuevos niveles (1994-1999). En 1994 el Laboratorio Nacional de Energía Renovable desarrolló una nueva celda fotovoltaica a partir de fosforo de galio, indio y arseniuro de galio que excede el 30 % de eficiencia de conversión. A finales del siglo, el mismo laboratorio incrementó esa eficiencia al 32 %.

Los paneles solares caseros se vuelven populares (2005). A medida que la tecnología y la eficiencia de las celdas solares aumentan la energía solar se hace más popular y los paneles solares caseros comienzan a llegar al mercado en 2005 y se vuelven cada vez más frecuentes su uso. Hoy en día, hay diversas formas para hacer sus propios paneles solares, desde armar un kit de paneles solares hasta planificar una matriz solar.

Los paneles solares impresos flexibles llegan al mercado (2015). Ahora se pueden fabricar celdas solares tan delgadas como el papel con una impresora industrial. Estas celdas solares de película delgada presentan una eficiencia de conversión del 20 % y una sola tira de este tipo de celdas puede producir hasta 50 vatios por metro cuadrado. Esto resulta ser buenas noticias para los 1.300 millones de personas de los países en desarrollo, ya que las tiras son flexibles y económicas de producir.

Se descubre la energía solar sin sol (2016). Un equipo de investigación de la universidad de Berkeley en California y la universidad nacional de Australia descubrieron nuevas propiedades de los nanomateriales. Una de estas propiedades se llama dispersión hiperbólica magnética, que significa que un material de estas dimensiones brilla cuando se calienta. Si se combina con celdas solares termo fotosensibles, podría convertir el calor en electricidad sin necesidad de luz solar.

Es importante mencionar que el potencial del óxido de cobre como material tipo-p para el diseño de celdas fotovoltaicas ha sido reconocido desde la década de 1920, esto fue incluso antes de que se descubriera al silicio, germanio y otros materiales con propiedades fotoconductoras [31, 32]. Como se puede observar en lo descrito anteriormente, el desarrollo de estos materiales en especial el silicio para fabricar celdas solares ha alcanzado etapas muy avanzadas, mientras que la investigación del óxido de cobre para aplicaciones fotovoltaicas ha sido lenta. Sin embargo, el interés en el óxido de cobre se reavivó a mediados de los años setentas del siglo XX por la comunidad fotovoltaica, como un posible material para la fabricación de celdas solares de bajo costo. Por ejemplo, a mediados de 1975, la National Science Foundation of United States of America inició dos programas específicamente dirigidos a la fabricación y caracterización de

celdas solares construidas totalmente a base de óxido de cobre, como parte del programa de investigación aplicada a las necesidades nacionales, uno en el estado de Wayne y el otro en la conferencia conjunta sobre ciencias generales (JCGS por sus siglas en inglés) [33]. Este interés duró aproximadamente ocho años durante los cuales apenas se publicaron una docena de artículos de investigación. Estas investigaciones han ayudado a revelar algunos de los misterios que rodean a este material y ahora se tiene una mejor comprensión de las diversas causas que podrían provocar el bajo rendimientos de las celdas solares fabricadas con óxido de cobre.

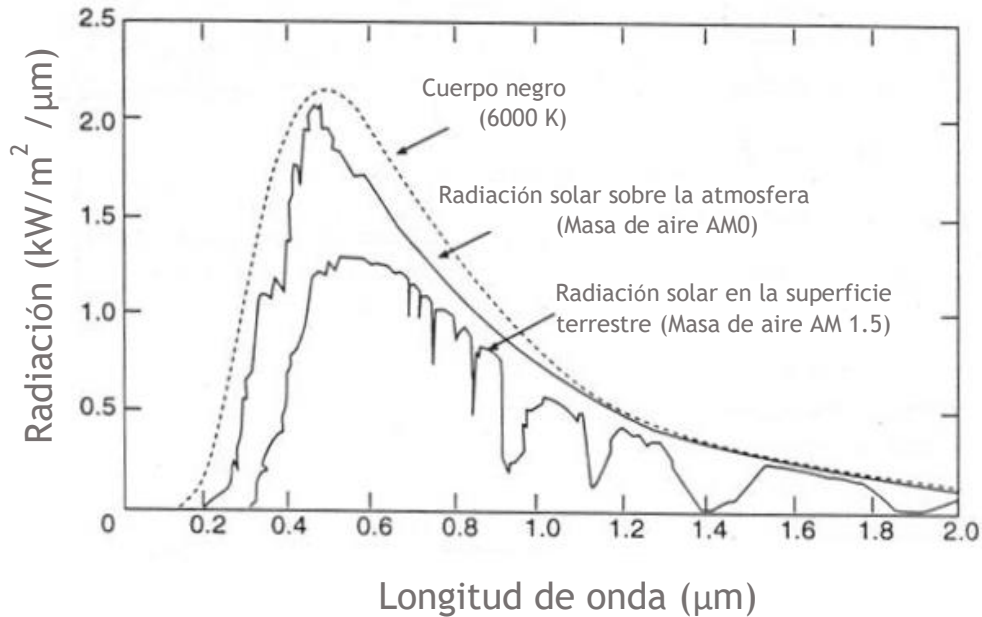
La energía solar ha recorrido un largo camino en los últimos 200 años, desde la observación de las propiedades de la luz hasta la búsqueda de nuevas formas de convertirla en energía eléctrica. Esta tecnología no muestra signos de desaceleración en todo caso, está avanzando a un ritmo sin precedentes [34].

## 2.2 Espectro de radiación solar.

El sol es la principal fuente de energía radiante del planeta tierra, además de que es vital para que exista vida en nuestro planeta, esta energía se presenta en forma de ondas electromagnéticas y cubre una gran región del espectro electromagnético. Debido a relación de  $E=hf=hc/\lambda$  , la longitud de onda más corta tiene más energía que la longitud de onda más larga. Por otra parte, cuando la luz del sol atraviesa la atmósfera de nuestro planeta, ésta interactúa con los diferentes elementos que la componen provocando que la luz se disperse, efecto conocido como dispersión Rayleigh, y otra parte de ella se absorba atenuando esta luz en al menos 30%. Cuanto mayor sea el espesor de la atmósfera, mayor será la atenuación de la luz. Algunas causas que provocan la atenuación de la luz durante su trayecto a través de la atmósfera de nuestro planeta pueden ser:

1. Dispersión Rayleigh o dispersión por moléculas en la atmósfera. Este mecanismo de atenuación de la luz del sol se da en todas las longitudes de onda, pero es más efectivo para longitudes de onda cortas.
2. Dispersión por aerosoles y partículas de polvo.
3. Absorción por la atmósfera y sus gases constituyentes como, por ejemplo: oxígeno, ozono, vapor de agua y dióxido de carbono.

Una distribución del espectro típico de la luz del sol que llega a la superficie de la tierra se muestra en la curva inferior de la figura 2.1, donde también están indicadas las bandas de absorción asociadas con la absorción molecular. Como se observa de la figura 2.1 la atenuación de la luz varía mucho, sin embargo, el parámetro más importante que determina el potencial de la incidencia total es la longitud de luz que pasa a través de la atmósfera.



**Figura 2.1. Distribución espectral de la luz solar. Se muestran los casos de la radiación de masa de aire a AM0 y AM1.5 junto con la distribución de la radiación solar si este fuera un cuerpo negro a 6000 K [35].**

La menor atenuación se da cuando el sol está directamente en el cenit. Para tener en cuenta los cambios espectrales debido a la posición del sol en el cielo, se ha desarrollado el término *masa de aire óptica* (AM). Básicamente, la masa de aire óptica es la distancia relativa que el haz de radiación solar tiene que viajar desde que ingresa a la atmósfera hasta que llega al suelo (figura 2.2). Antes de entrar a la atmósfera, el AM tiene un valor de cero; cuando la luz del sol llega directamente al nivel del mar, se dice que viajó la distancia de una atmósfera o una masa de aire. A medida que aumenta el ángulo en que entra la luz, también aumenta la distancia que recorre. Kasten y Young propusieron una ecuación (ecuación 2.1) para modelar la trayectoria que debe recorrer la luz teniendo en cuenta también la curvatura de la tierra [36].

$$AM = \frac{1}{\cos \theta_z + 0,50572(96,07995 - \theta_z)^{-1,6364}} \quad (2.1)$$

La distancia recorrida en la atmósfera no solo se ve afectada por el ángulo que se forma con el cenit sino también por la elevación del sitio sobre el nivel del mar. Cuanto más alto es el lugar, menos atmósfera tiene arriba y más corto será el camino para que viaje la radiación. Para compensar la elevación de un sitio diferente al nivel del mar, la “masa de aire absoluta” (Ama por sus siglas en inglés) se calcula utilizando la ecuación 2.2 [37].

$$AMa = (e^{-0.0001184*a}) * AM \quad (2.2)$$

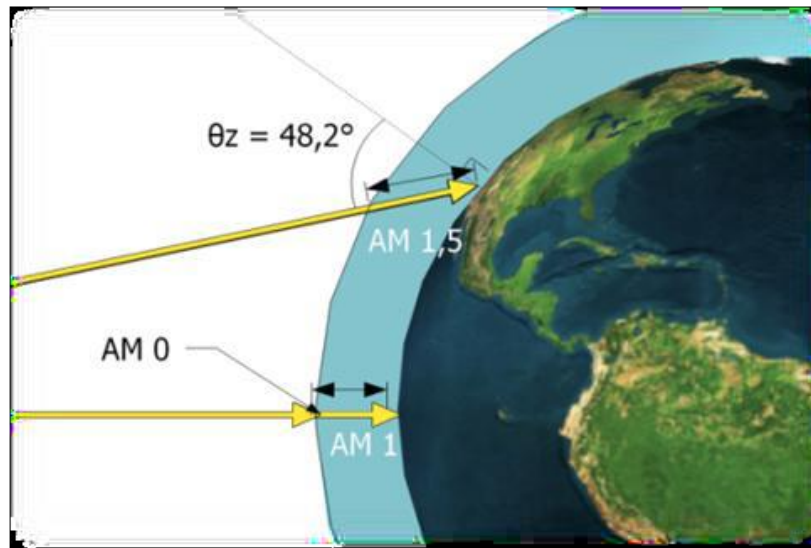


Figura 2.2. Representación de la masa de aire respecto a la atenuación de la luz del sol cuando atraviesa la atmósfera a diferente ángulo [38].

Es importante mencionar que, dependiendo de los materiales de los que estén fabricadas las celdas solares, estas responderán de manera diferente a la irradiancia en diferentes longitudes de onda. La “respuesta espectral” es la relación de la corriente eléctrica generada por la celda fotovoltaica respecto a la potencia incidente en la celda fotovoltaica en una determinada longitud

de onda o rango de longitudes de onda. A medida que aumenta la masa de aire, la irradiancia horizontal global disminuye y el pico de su espectro se desplaza hacia longitudes de onda más largas, mientras que se mantiene casi constante la fracción difusa y su distribución espectral (figura 2.3).

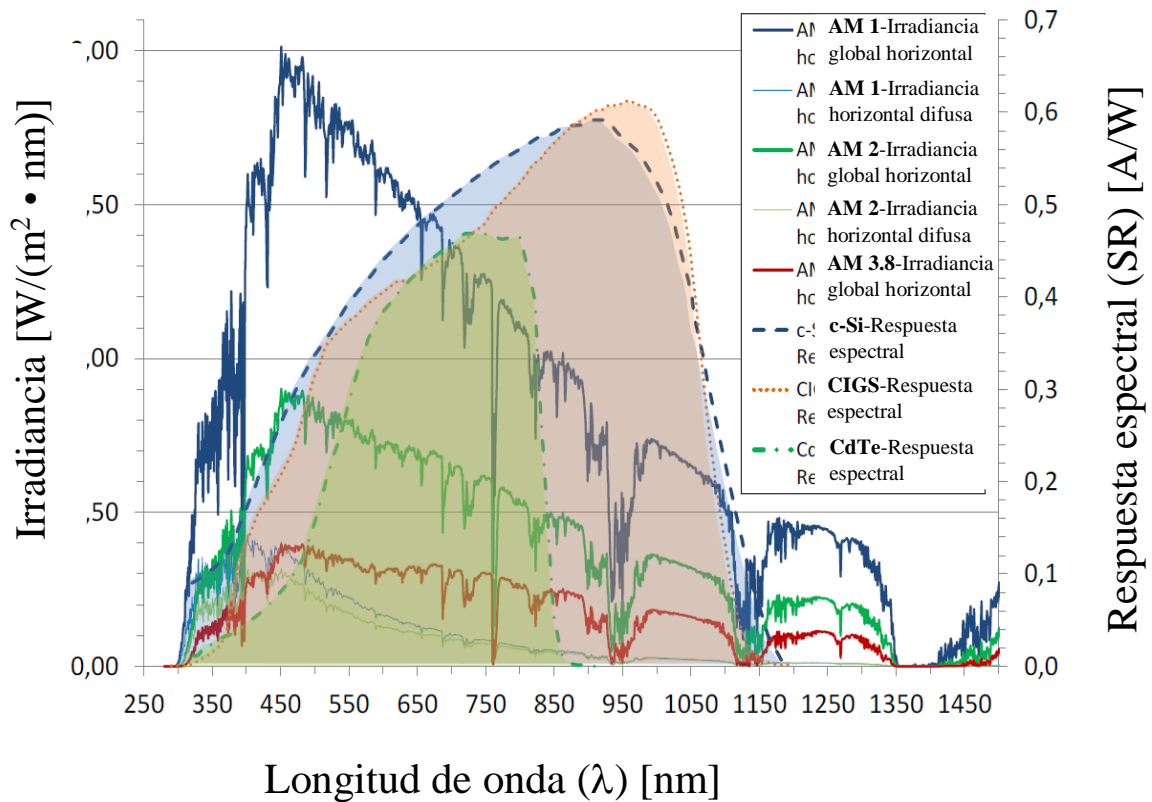


Figura 2.3. Espectro solar y respuesta espectral típicas de diferentes celdas fotovoltaicas [39].

Finalmente, es importante señalar que la irradiancia solar difusa se comporta de manera diferente a la irradiancia solar directa. Como se puede observar de la figura 2.3, la distribución espectral de la irradiancia difusa permanece casi constante mientras que la de la irradiancia directa tiende a longitudes de onda más largas. Esto significa que las funciones de masa de aire presentadas en la figura 2.3 fueron influenciadas principalmente por la irradiancia directa.

## 2.3 Principios del funcionamiento de una celda fotovoltaica.

La energía del sol que llega a la tierra lo hace en paquetes de energía llamados fotones, los cuales al incidir sobre los átomos provoca que ellos emitan energía. Una celda fotovoltaica (del griego “*photho*” luz y “*volt*” unidad de medida para la electricidad) funciona capturando un fotón proveniente del sol mediante el uso de materiales especiales llamados semiconductores. Cuando los fotones inciden sobre los semiconductores, pueden producir electricidad en lugar de calor. Cuando un fotón incide por ejemplo sobre el silicio se produce un electrón “libre” dentro del material, si el silicio forma parte de una celda fotovoltaica ésta atrapa todos los electrones liberados por el silicio y los empuja en una dirección, lo que crea una corriente eléctrica. Entre más luz solar reciben las celdas fotovoltaicas, más electricidad producen, por lo que las áreas que no reciben mucho sol no son buenos lugares para usar celdas fotovoltaicas.

Los pasos básicos en el funcionamiento de una celda fotovoltaica son:

- Generación de portadores fotogenerados.
- Recolección de portadores fotogenerados para la generación de corriente.
- Generación de voltaje a través de la celda fotovoltaica.
- Disipación de potencia en la carga y en las resistencias parásitas.

La generación de corriente generada por una celda fotovoltaica, conocida como “corriente generada por luz”, involucra dos procesos clave. El primer proceso es la absorción de fotones incidentes para crear pares de electron-hueco. La generación de estos pares de electrón-hueco en la celda fotovoltaica se da siempre y cuando el fotón incidente tenga una energía mayor que el ancho de la banda prohibida del material semiconductor. Sin embargo, los electrones (en el material tipo-p) y los huecos (en el material tipo-n) son metaestables y sólo existirían, en promedio, durante un periodo de tiempo igual al tiempo de vida del portador minoritario antes de que se recombinen. Si el portador se recombina, entonces el par electrón-hueco generado por luz se pierde y no se puede generar corriente ni energía. En el segundo proceso, la recolección de estos portadores de carga por la unión *p-n*, evita esta recombinación mediante la separación espacial del electrón y el hueco. Los portadores de carga se mantienen separados por la acción del campo eléctrico existente en la unión *p-n*. Si el portador de carga generado por la acción de la luz alcanza la unión *p-n*, éste es arrastrado a través de la unión por el campo eléctrico presente

en la misma unión, donde ahora se convertirá en un portador mayoritario. Si el emisor y la base están conectados (es decir, si la celda fotovoltaica está en corto circuito), los portadores generados por la luz fluirán a través del circuito externo (figura 2.4).

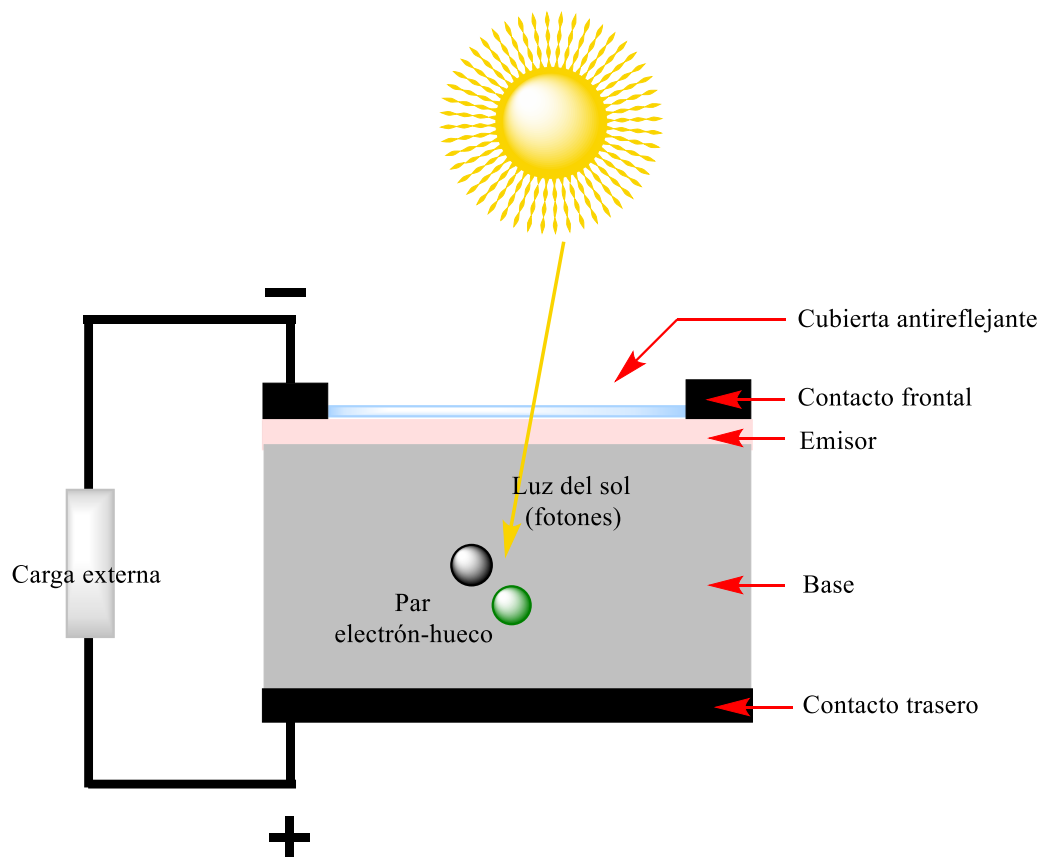


Figura 2.4. Sección transversal de una celda fotovoltaica [40].

La recolección de portadores generados por la luz no da lugar por sí sola a la generación de corriente eléctrica. Para generar energía fotovoltaica, se debe generar un voltaje además de una corriente. El voltaje que se genera en una celda fotovoltaica se da mediante un proceso conocido como efecto “fotovoltaico”, en donde la recolección de portadores generados por la luz en la unión  $p-n$  provoca un movimiento de electrones hacia el lado tipo- $n$  y de huecos hacia el lado tipo- $p$  de la unión.

En condiciones de corto circuito, no hay acumulación de carga, ya que los portadores salen del dispositivo como corriente generada por la luz. Sin embargo, si se evita que los portadores generados por luz abandonen la celda fotovoltaica, entonces la recolección de portadores generados por luz provoca un aumento en el número de electrones en el lado tipo-n de la unión  $p-n$  y un aumento similar de huecos en el material tipo-p. Esta separación de carga crea un campo eléctrico en la unión que está en oposición al ya existente en la misma unión, reduciendo así el campo eléctrico neto. Dado que el campo eléctrico natural de la unión  $p-n$  representa una barrera al flujo de la corriente de difusión en polarización directa, la reducción del campo eléctrico aumenta la corriente de difusión alcanzando un nuevo equilibrio en el que existe un voltaje a través de la unión  $p-n$ . La corriente de la celda fotovoltaica es la diferencia entre la corriente generada por luz ( $I_L$ ) y la corriente de polarización directa. En condiciones de circuito abierto, la polarización directa de la unión aumenta hasta un punto en el que la corriente generada por luz está exactamente equilibrada por la corriente de difusión de polarización directa y la corriente neta es cero. El voltaje requerido para hacer que estas dos corrientes se equilibren se denomina “voltaje de circuito abierto”.

## 2.4 Características fotovoltaicas.

En la actualidad, se utilizan diversas técnicas de caracterización con fines de investigación y fabricación. Para evaluar el buen funcionamiento de las celdas fotovoltaicas se utilizan mediciones como la densidad de corriente de la celda fotovoltaica en función del voltaje aplicado (J-V) para diferentes intensidades de luz, o la capacitancia en función de la frecuencia o el voltaje. Otras pruebas examinan el impacto que tiene la longitud de onda en la eficiencia del funcionamiento de la celda. Los parámetros estándar utilizados en la presente tesis para caracterizar el rendimiento de una celda fotovoltaica se describen brevemente en esta sección. Estos parámetros serán útiles para comparar el rendimiento eléctrico, así como la eficiencia de las diferentes estructuras de celdas fotovoltaicas de películas delgadas propuestas. Además, su análisis permitirá una comprensión profunda de la física que podría regir sus comportamientos eléctricos.

### 2.4.1 Relación corriente-voltaje (I-V)

Se considera que el diodo es un dispositivo que tiene poca resistencia en una dirección denominada polarización directa y una resistencia muy alta en otra dirección denominada polarización inversa. La ley de diodos denominada diodo Shockley viene dada por la ecuación del diodo no lineal mostrada a continuación (Ecuación 2.3):

$$I = I_0 \left( \frac{V_D}{e^{nV_T}} - 1 \right) \quad (2.3)$$

Donde,  $I$  es la corriente del diodo,  $I_0$  es la corriente de saturación en polarización inversa,  $V_D$  es el voltaje a través del diodo,  $V_T$  es el voltaje térmico y  $n$  es el factor de idealidad del diodo.

En el caso del diodo ideal, el valor de  $n$  es 1. El voltaje térmico está dado por:

$$V_T = \frac{kT}{q} \quad (2.4)$$

Donde,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta interna de la unión  $p-n$  y  $q$  es la carga del electrón. En la figura 2.5 se muestran las diferentes regiones de un diodo en una gráfica de I-V. De esta figura se observa que del lado derecho de la gráfica se tiene la región directa y el valor de voltaje de corte, el cual es de 0.5 V. El diodo es completamente conductivo a un valor de voltaje de 0.7 V, además de que tiene una dependencia directa con la temperatura, es decir para una corriente dada, el voltaje disminuye cuando la temperatura aumenta, mientras que, para un voltaje dado, la corriente aumenta cuando la temperatura también aumenta.

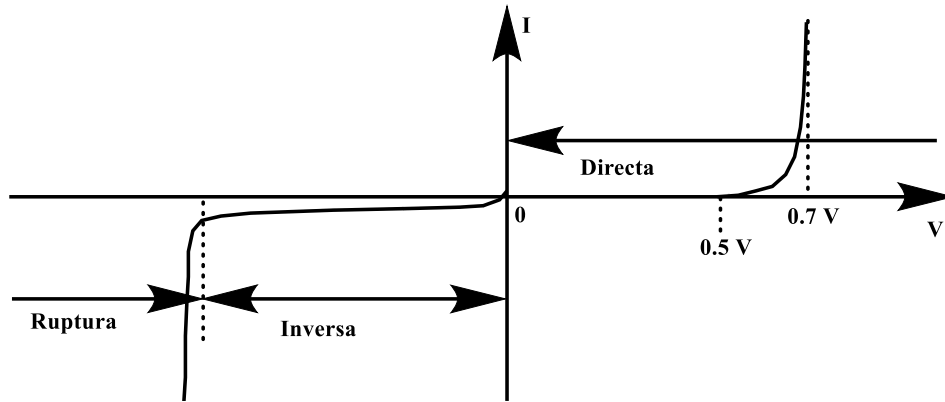


Figura 2.5. Representación gráfica de las diferentes regiones de un diodo.

Para el caso, cuando se tiene un voltaje mayor a cero ( $V > 0$ ), estaríamos en la región de polarización directa y la resistencia ligada al diodo sería casi cero, por lo que de acuerdo a la figura 2.5 la pendiente en polarización directa sería infinita. Por otra parte, cuando se tiene la condición de voltaje menor a cero ( $V < 0$ ) el diodo estaría trabajando en la región de polarización inversa y la resistencia ligada con el diodo sería infinita. La pendiente del diodo en polarización inversa sería cero.

En condiciones de polarización inversa, hay un valor de voltaje en el que el diodo funciona conduciendo una pequeña corriente, este punto de voltaje se le conoce como voltaje Zener.

Para el caso de la curva de corriente-voltaje de una celda fotovoltaica, ésta se obtiene mediante la superposición de la curva I-V del diodo de la celda en la oscuridad respecto a la corriente generada por la luz cuando la celda fotovoltaica es iluminada. La luz tiene el efecto de desplazar la curva I-V hacia el cuarto cuadrante de la gráfica donde se puede extraer energía del diodo. La corriente eléctrica fotogenerada bajo iluminación de la celda fotovoltaica se suma a la corriente normal en oscuridad en el diodo, por lo que la ecuación del diodo se transforma en la siguiente expresión:

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (2.5)$$

Si se asume que la fotocorriente es constante a través de todo el dispositivo, esta aparece como un término constante de pérdida ( $I_L$ ) en la ecuación original del diodo.

## 2.4.2 Corriente de corto circuito ( $I_{SC}$ )

La corriente de corto circuito es la corriente a través de la celda fotovoltaica cuando el voltaje a través de ella es cero (cuando la celda fotovoltaica está en corto circuito). La corriente de corto circuito se debe a la generación y recolección de portadores de carga generados por la luz. En una celda fotovoltaica ideal, la  $I_{SC}$  y la corriente generada por luz deben ser iguales, la  $I_{SC}$  es la corriente más grande que se puede producir de la celda (figura 2.6) y depende de los siguientes factores:

1. **El área de la celda fotovoltaica.** Para quitar la dependencia del área de la celda fotovoltaica, es más común enumerar la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{SC}$  en mA/cm<sup>2</sup>) en lugar de la corriente de corto circuito.

2. **Intensidad de luz o fotones o el potencial de la fuente de luz incidente.** La  $J_{SC}$  es directamente proporcional a la intensidad de la luz que incide sobre la celda fotovoltaica como se ha venido discutiendo en secciones anteriores.

3. **Espectro de luz incidente.** La región de excitación activa de la celda fotovoltaica va a ser sensible a la energía de los fotones que están incidiendo sobre ella.

4. **Propiedades ópticas** (absorción y reflexión de las diferentes capas de las que está conformada la celda fotovoltaica).

5. **Probabilidad de recolección** el cual depende de la pasivación superficial y del tiempo de vida de los portadores minoritarios en la base de la celda.

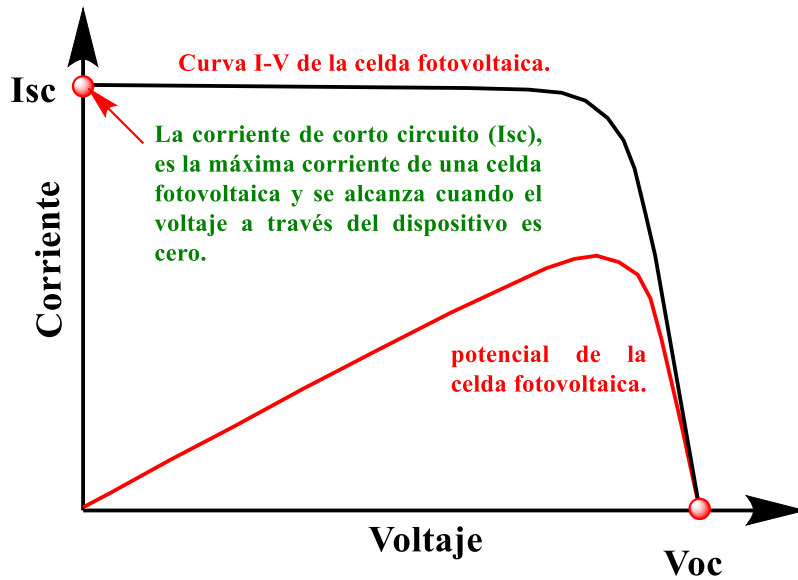


Figura 2.6. Curva de corriente-voltaje. Los círculos rojos nos indican la corriente de corto circuito ( $I_{sc}$ ) y el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) [40].

Cuando se comparan celdas fotovoltaicas de un mismo material, el parámetro más crítico que se debe tener en cuenta es la longitud de difusión y la pasivación de la superficie. En una celda fotovoltaica con una superficie perfectamente pasivada y teniendo una generación uniforme de portadores, la ecuación para la corriente de corto circuito se puede aproximar como:

$$J_{sc} = qG(L_n + L_p) \quad (2.6)$$

Donde  $G$  es la tasa de generación de portadores y  $L_n$  y  $L_p$  son las longitudes de difusión de electrones y huecos, respectivamente. Aunque esta ecuación hace algunas consideraciones que no son aplicables para las condiciones encontradas en la mayoría de las celdas fotovoltaicas, la ecuación 2.6 indica que la densidad de corriente de corto circuito depende en gran medida de la tasa de generación y longitud de difusión de los portadores fotogenerados (figura 2.7). Las celdas fotovoltaicas construidas a base de silicio bajo un espectro solar de AM1.5, presentan una corriente de corto circuito máxima posible de  $46 \text{ mA/m}^2$ . Los dispositivos de laboratorio han medido corrientes de corto circuito de las mismas celdas fabricadas con silicio de más de 42

$\text{mA}/\text{m}^2$ , mientras que para las celdas comerciales tienen corrientes de corto circuito de  $28 \text{ mA}/\text{m}^2$  y  $35 \text{ mA}/\text{m}^2$ .

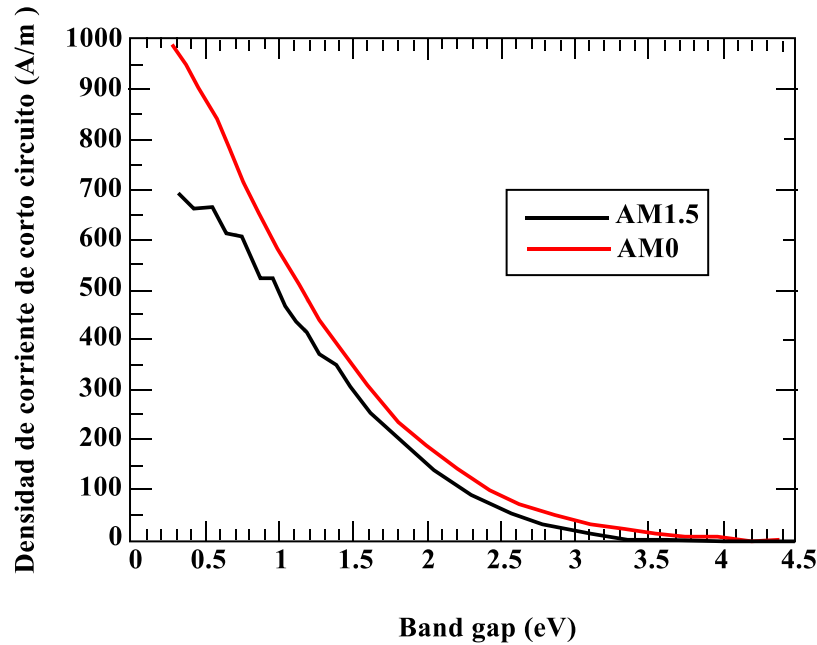


Figura 2.7. Dependencia de la banda de energía prohibida (band gap) respecto a la densidad de corriente de corto circuito de una celda fotovoltaica [40].

### 2.4.3 Corriente en oscuridad $I_{\text{dark}}$ y voltaje de circuito abierto ( $V_{\text{OC}}$ )

Cuando una carga está presente en una celda fotovoltaica, se desarrolla una diferencia de potencial entre las terminales de la celda. Esta diferencia de potencial genera una corriente que actúa en dirección opuesta a la corriente fotogenerada, por lo que la corriente neta se reduce a su valor de corto circuito. Esta corriente inversa generalmente se conoce como corriente en oscuridad, la cual fluye a través del dispositivo mediante un voltaje aplicado, polarización o voltaje en oscuridad. La mayoría de las celdas fotovoltaicas, en oscuridad, se comportan como un diodo, admitiendo una corriente mucho mayor bajo polarización directa ( $V > 0$ ) que bajo polarización inversa ( $V < 0$ ). Este comportamiento rectificante es una característica de los

dispositivos fotovoltaicos, ya que se necesita una unión asimétrica para lograr la separación de cargas. Para un diodo ideal la densidad de corriente en oscuridad varía de la siguiente manera:

$$J_{dark} = J_o \left( e^{qV/k_B T} - 1 \right) \quad (2.7)$$

Donde  $J_o$  es una constante,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en grados Kelvin. La respuesta voltaje-corriente de una celda se obtiene mediante la suma de la foto corriente de corto circuito y la corriente en oscuridad (figura 2.8). Este paso se conoce como aproximación de superposición. Aunque la corriente inversa que fluye en respuesta al voltaje en una celda bajo iluminación no es formalmente igual a la corriente que fluye en oscuridad, la aproximación es válida para muchos materiales fotovoltaicos. La convención de signos para la corriente y el voltaje es tal que la fotocorriente siempre es positiva. Con esta convención de signos la densidad de corriente neta en la celda está dada por la ecuación 2.8:

$$J(V) = J_{sc} - J_{dark}(V) \quad (2.8)$$

Para un diodo ideal toma la forma:

$$J = J_{sc} - J_o \left( e^{qV/k_B T} - 1 \right) \quad (2.8)$$

Cuando los contactos están aislados, la diferencia de potencial alcanza su valor máximo (voltaje de circuito abierto,  $V_{oc}$ ). Este valor máximo de voltaje se da cuando la corriente en oscuridad y la fotocorriente de corto circuito se cancelan. De tal manera que, para un diodo ideal, tenemos la siguiente expresión:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (2.9)$$

Mediante la ecuación 2.9 es posible observar que el  $V_{oc}$  incrementa logarítmicamente con la intensidad de la luz, además de que se produce en polarización directa, donde  $V > 0$ .

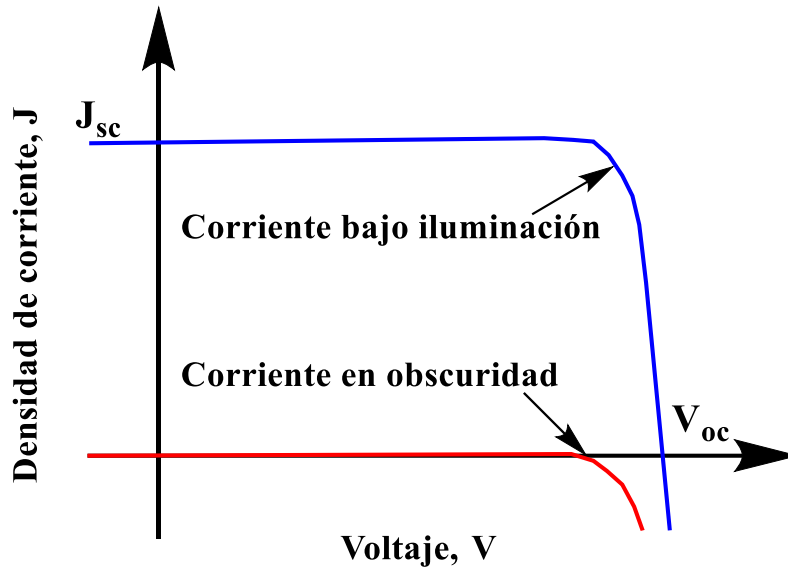


Figura 2.8. Curva corriente-voltaje de un diodo ideal en oscuridad e iluminación. En una primera aproximación, la fotocorriente neta se obtiene mediante el desplazamiento hacia arriba de la corriente en oscuridad mediante una cantidad constante la cual es igual a la corriente de corto circuito. La convención de signos es tal que la fotocorriente de corto circuito es positiva.

A partir de la figura 2.8, se observa que el producto corriente-voltaje es positivo y la energía generada por la celda se da cuando el voltaje está entre 0 y  $V_{oc}$ . A un voltaje menor a cero ( $V < 0$ ), el dispositivo iluminado actúa como un fotodetector que consume energía para generar una fotocorriente que es dependiente de la luz, pero independiente de la polarización. Por otra parte, cuando  $V > V_{oc}$ , el dispositivo vuelve a consumir energía y estaremos en el régimen donde operan los diodos emisores de luz.

## 2.4.4 Factor de llenado (FF)

La densidad corriente de corto circuito y el voltaje de circuito abierto son la corriente y el voltaje máximos de una celda fotovoltaica. Sin embargo, en ambos puntos de operación, la energía de la celda es cero. El factor de llenado (FF por sus siglas en inglés), es un parámetro que junto con el  $V_{OC}$  y el  $J_{SC}$ , determina la potencia máxima de una celda fotovoltaica. El FF se define como la relación entre la potencia máxima de la celda fotovoltaica y el producto de  $V_{OC}$  y  $J_{SC}$ . Gráficamente, el FF es una medida de la “cuadratura” de la celda fotovoltaica y también es el área del rectángulo más grande que encajaría en la curva J-V (figura 2.9). El factor de llenado se define como:

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (2.10)$$

Donde el punto máximo de operación de la celda fotovoltaica o punto máximo de potencia ocurre a un voltaje  $V_m$  con una correspondiente densidad de corriente máxima  $J_m$ .

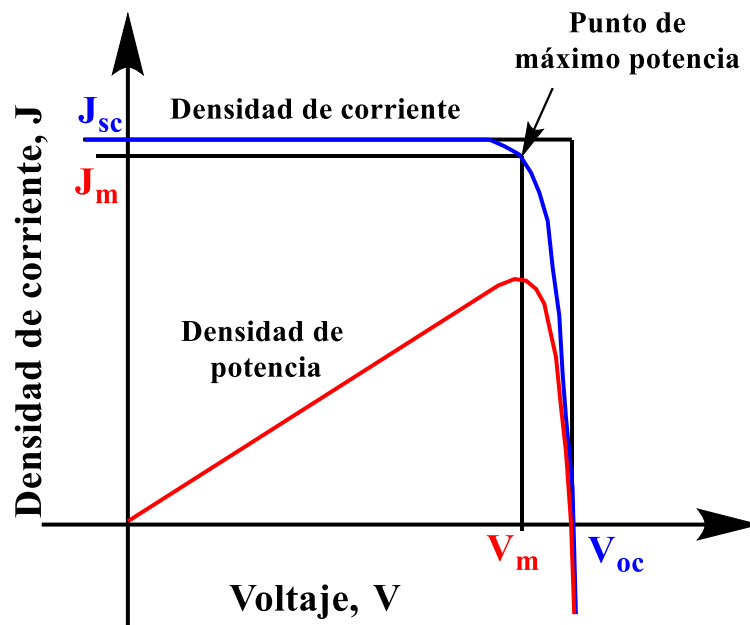


Figura 2.9. Curva corriente-voltaje (línea azul) y potencial-voltaje (línea roja). La densidad de potencial alcanza un máximo  $V_m$  cercano a  $V_{oc}$ . La máxima densidad de potencia ( $J_m \times V_m$ ) corresponde al área del rectángulo interior de la figura. El rectángulo exterior tiene un área de  $J_{sc} \times V_{oc}$ , si el factor de llenado fuera igual a 1 la curva corriente-voltaje sería la del rectángulo exterior.

## 2.4.5 Eficiencia ( $\eta$ )

La eficiencia es el parámetro más utilizado para comparar una celda fotovoltaica respecto a otra. La eficiencia se define como la relación entre la potencia eléctrica que entrega la celda fotovoltaica a la carga y la potencia óptica que incide sobre ella (ecuación 2.11). La potencia óptica incidente normalmente es la potencia solar en la superficie de la tierra, la cual es de 1 mW/mm<sup>2</sup>.

$$\eta_{m\acute{a}x} = \left( \frac{(FF) \times (V_{oc} \times I_{sc})}{P_{in}} \right) \quad (2.11)$$

Se espera que la eficiencia general de una celda fotovoltaica aumente logarítmicamente con la energía incidente. Sin embargo, dado que las celdas fotovoltaicas no son muy eficientes, una alta concentración de luz solar da como resultado una mayor pérdida de energía dentro de la celda y por consiguiente un aumento de temperatura en la misma. El incremento de los efectos térmicos y las pérdidas eléctricas en la resistencia en serie de la celda fotovoltaica limitan la mejora de la eficiencia que se puede alcanzar. Esto quiere decir, que la eficiencia de las celdas fotovoltaicas alcanza su punto máximo en algunos niveles de concentración finitos (ecuación 2.12).

$$P_{m\acute{a}x} = V_{peak} \times I_{peak} \quad (2.12)$$

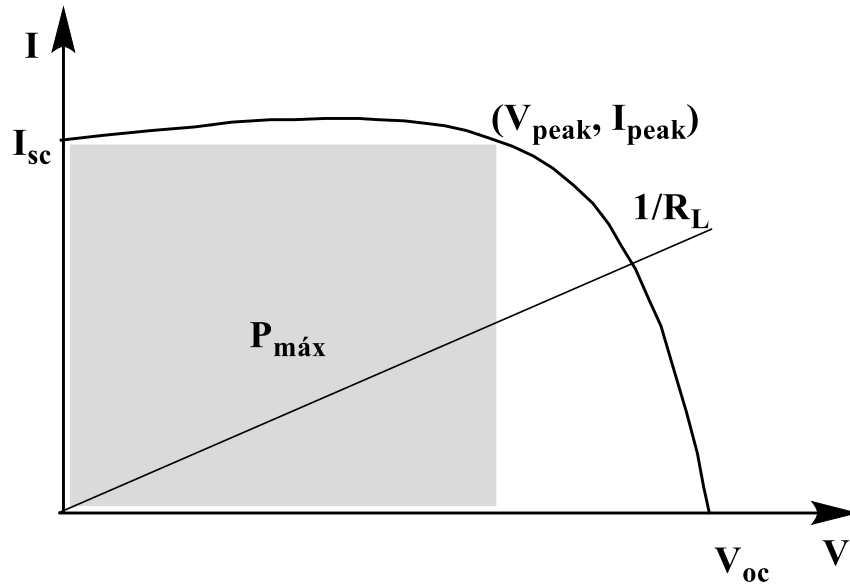


Figura 2.10. Curva característica corriente-voltaje de una celda fotovoltaica.

A cada punto de la curva I-V le corresponde una resistencia de carga y una potencia entregada a la carga. Por lo tanto, la curva I-V se puede convertir fácilmente en una curva de potencia vs resistencia. Además, para cargas resistivas, las características de carga se pueden representar como una línea recta con pendiente  $\frac{I}{V} = 1/R_L$  como se muestra en la figura 2.10.

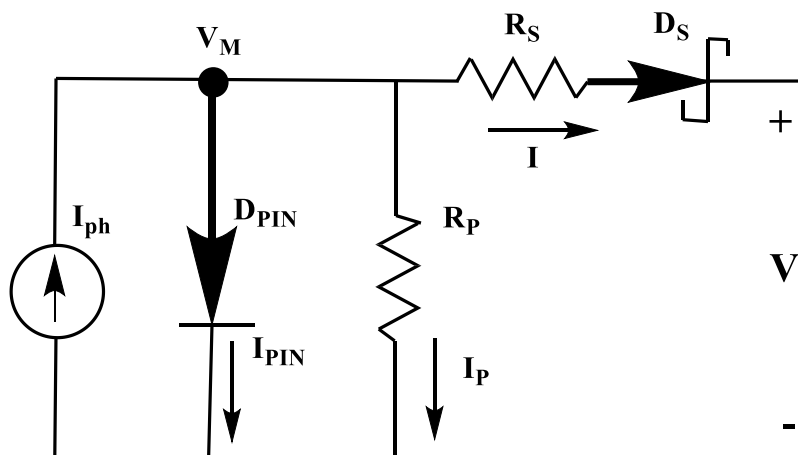
Por lo tanto, las condiciones en las que se mide la eficiencia de una celda fotovoltaica deben de controlarse cuidadosamente para comparar el rendimiento de un dispositivo con otro. Las celdas fotovoltaicas se miden en condiciones de AM1.5 y a una temperatura de 25 °C. Las celdas fotovoltaicas destinadas a uso espacial se miden en condiciones de AM0.

## 2.5 Circuito electrónico equivalente de una celda fotovoltaica

El modelado de circuitos equivalentes es un procedimiento útil para comprender los principios del funcionamiento de cualquier dispositivo separándolo en componentes electrónicos más simples, como resistencias, condensadores, diodos u otros. Un modelado también se puede utilizar como una herramienta de retroalimentación para identificar los elementos que requieren una mayor optimización o aquellos que sufren degradación después de un uso prolongado.

Para una celda fotovoltaica de película delgada, como la propuesta en esta tesis (óxido de cobre/silicio) la absorción de fotones provoca la liberación de pares electrón-hueco, y el campo eléctrico introducido por las capas dopadas tanto tipo-n como tipo-p hace que estas cargas se separen entre sí y fluyen en direcciones opuestas a través de un circuito externo. Este comportamiento se puede representar como una fuente de corriente conectada en paralelo con un diodo, cuyos parámetros como la corriente de saturación ( $I_0$ ), el factor de idealidad  $m$  de la unión principal y la temperatura ( $T$ ) son los parámetros más relevantes para definir la característica J-V de la celda fotovoltaica. Un circuito simple de una celda fotovoltaica se puede mejorar aún más si se considera una resistencia en serie y una resistencia en paralelo como se muestra en la figura 2.11.

En esta figura  $R_S$  representa la resistencia del semiconductor o la resistencia de los contactos metálicos de la celda, mientras que  $R_P$  (resistencia de deriva) representa las rutas paralelas de alta conductividad que existen a través de la celda fotovoltaica o en los bordes [41]. Esta  $R_P$  puede ser consecuencia de daños en el cristal o impurezas que existen en las cercanías de la unión, lo que provoca una corriente de deriva ( $I_P$ ) a través de dicha resistencia. La resistencia  $R_P$  desvía la fotocorriente total de la carga que pasa a través de ella provocando un bajo rendimiento de la celda fotovoltaica [42].



**Características I-V bajo iluminación**

Figura 2.11. Circuito electrónico equivalente de una celda fotovoltaica de película delgada considerando un contacto Schottky no ideal [43].

Idealmente  $R_S$  debería ser igual a cero, mientras que  $R_P$  debería tender a infinito para maximizar la corriente entregada a la carga externa. De manera similar, el  $I_{PIN}$  que fluye a través del diodo debería ser lo más bajo posible. En la ecuación 2.13 se observan los efectos que tienen la fotocorriente, las recombinaciones en el diodo y las resistencias parásitas en el desempeño óptimo de una celda fotovoltaica.

$$I = I_{ph} - I_0 \left[ e^{\left( \frac{q(V+IR_S)}{m k T} \right)} - 1 \right] - \frac{V + IR_S}{R_P} \quad (2.13)$$

En la ecuación 2.13,  $I_0$  es un indicador de la calidad de la unión por lo que a medida que aumenta su valor disminuye la calidad de dicha unión, esto es provocado por el incremento en la recombinación de portadores lo que degrada el rendimiento de la celda fotovoltaica. Por otra parte, un aumento de la corriente de saturación se atribuye a un incremento de la densidad de estados debido a defectos [44, 45]. El factor de idealidad  $m$ , indica la calidad del diodo principal, cuanto mayor sea el valor de  $m$ , peor es el rendimiento que se puede esperar debido a una mayor recombinación. El valor de  $m$  se obtiene a partir de la curva J-V de la celda fotovoltaica y este valor estará en el rango de  $1 < m > 2$ . Para celdas fotovoltaicas construidas con materiales amorfos, los valores de  $m$  son mayores a 2 ( $m > 2$ ) debido a que estos presentan efectos túnel en la unión principal provocando valores bajos de  $R_P$ . Este efecto lo causa un aumento anormal de la corriente en la región de baja polarización, lo cual modifica la curva J-V y por lo tanto compromete la correcta evaluación de  $m$ . De manera similar para valores grandes de  $R_S$  disminuye la corriente en oscuridad en la región de alta polarización, lo que también puede conducir a valores de  $m$  mayores a dos.

Un contacto metálico fabricado incorrectamente, representa un diodo Schottky ( $D_S$ ) en serie con el modelo de la celda fotovoltaica mostrado en la figura 2.10, lo que representa una caída de voltaje  $V_{DS}$  a través del diodo Schottky que afecta principalmente al FF y al  $V_{OC}$ . La existencia no ideal de un contacto Schottky debe de considerarse en el modelo de circuito equivalente, por lo tanto, la ecuación 2.13 se amplía para dar la ecuación 2.14.

$$I = I_{ph} - I_0 \left[ e^{\left( \frac{q(V+IR_S+V_{DS})}{mkt} \right)} - 1 \right] - \frac{V + IR_S + V_{DS}}{R_p} \quad (2.14)$$

A partir de la figura 2.10 se puede observar que la corriente que fluye hacia la carga es la misma que corriente que fluye a través del diodo Schottky y la cual se puede expresar mediante la ecuación 2.15, en donde  $q$  es la carga del electrón,  $k$  es la constante de Boltzmann e  $I_{SS}$  y  $n$  representan la corriente de saturación y el factor de idealidad del diodo Schottky, respectivamente.  $I_{SS}$  se puede expresar mediante la ecuación 2.16, donde  $A$  es el área del dispositivo,  $A^*$  es la constante de Richardson que es igual a  $32 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}$  para silicio tipo-p y  $112 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}$  para silicio tipo-n,  $\Phi_{bp}$  representa la altura de la barrera en la interface TCO/silicio tipo-p.

$$I = I_{DS} = I_{SS} \left[ \exp\left(\frac{qV_{DS}}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2.15)$$

$$I_{SS} = AA^*T^2 \exp\left(\frac{-q\Phi_{bp}}{nkT}\right) \quad (2.16)$$

Aunque la corriente de saturación  $I_0$  de la unión principal del diodo debe ser lo más pequeña posible para evitar la desviación de la fotocorriente a la carga, la corriente de saturación  $I_{SS}$  del diodo Schottky debería ser tan alta como para poder reducir el  $V_{DS}$ . Una situación similar ocurre en los factores de idealidad de los diodos, donde la unión principal requiere un valor pequeño de  $m$ . En una interfaz con una barrera Schottky como por ejemplo la estudiada en la presente tesis óxido de cobre/silicio ésta debe diseñarse para que presente un factor de idealidad tan alto como sea posible para poder reducir el  $V_{DS}$ .

## 2.6 Materiales fotovoltaicos de película delgada

Un material para ser usado en una celda fotovoltaica debe de cumplir con algunos requisitos como, por ejemplo: bajo costo, no ser tóxico, presentar robustez es decir que se pueda depositar con relativa facilidad en áreas grandes, además de ser estable. Estos materiales deben de absorber la luz con más fuerza que el silicio en bulto. Una absorción mayor de la luz reduce el espesor de la celda y, por lo tanto, reduce el requisito de necesitar grandes longitudes de difusión de portadores minoritarios, permitiendo el uso de materiales policristalinos y amorfos de menor pureza. La figura 2.12 a) compara los coeficientes de absorción para varios materiales fotovoltaicos en función de la energía de absorción y la figura 2.12 b) muestra la corriente máxima obtenida por iluminación que se puede generar en una película delgada en función de su espesor. En esta figura se aprecia la débil absorción que tiene el silicio cristalino en bulto, en comparación con los otros materiales presentados en la misma figura. Los materiales adecuados para ser usados en una celda fotovoltaica de película delgada deben de cumplir como requisitos principales, el transporte de la carga de manera eficiente y ser dopados fácilmente. Los materiales que cumplen estos requisitos son de particular interés a nivel industrial, debido a que se pueden depositar de tal manera para producir conjuntos de celdas fotovoltaicas interconectadas unas con otras reduciendo en gran medida los costos de los módulos fotovoltaicos.

De los semiconductores elementales, sólo el silicio tiene una banda prohibida adecuada para la conversión de energía fotovoltaica (1.12 eV). Los semiconductores compuestos amplían enormemente la gama de materiales disponibles y, de estos, se han utilizado varios compuestos binarios II-VI y compuestos ternarios I-III-VI para producir energía fotovoltaica mediante su uso como película delgada. Es importante remarcar que actualmente se ha incrementado el interés sobre el uso de óxidos metálicos tal como el óxido de cobre que es uno de los materiales que se estudiará en la presente tesis. Este material es capaz de generar una alta fotocorriente de aproximadamente  $35 \text{ mA cm}^{-2}$ , con una eficiencia de conversión de homo-unión bajo iluminación solar (AM1.5) de hasta un 31 %. Por otra parte, muchos de los óxidos metálicos poseen una banda prohibida directa y otros presentan bandas prohibidas indirectas, como es el caso del CuO el cual, también presenta una mayor absorción óptica en relación con el silicio. Aunque el CuO es uno de los materiales más prometedores para ser usado en aplicaciones fotovoltaicas, sólo hay unos pocos reportes sobre el desarrollo de celdas solares basadas en este material.

En la actualidad, los principales semiconductores compuestos para la producción de energía fotovoltaica de película delgada son los semiconductores II-VI, CdTe y aleaciones de calcogenuros como por ejemplo CuInGaSe2 y CuInSe2. Sin embargo, se están investigando otros materiales nuevos, incluidos otros compuestos II-VI y I-III-VI, así como carbono amorfo, silicio y óxidos metálicos.

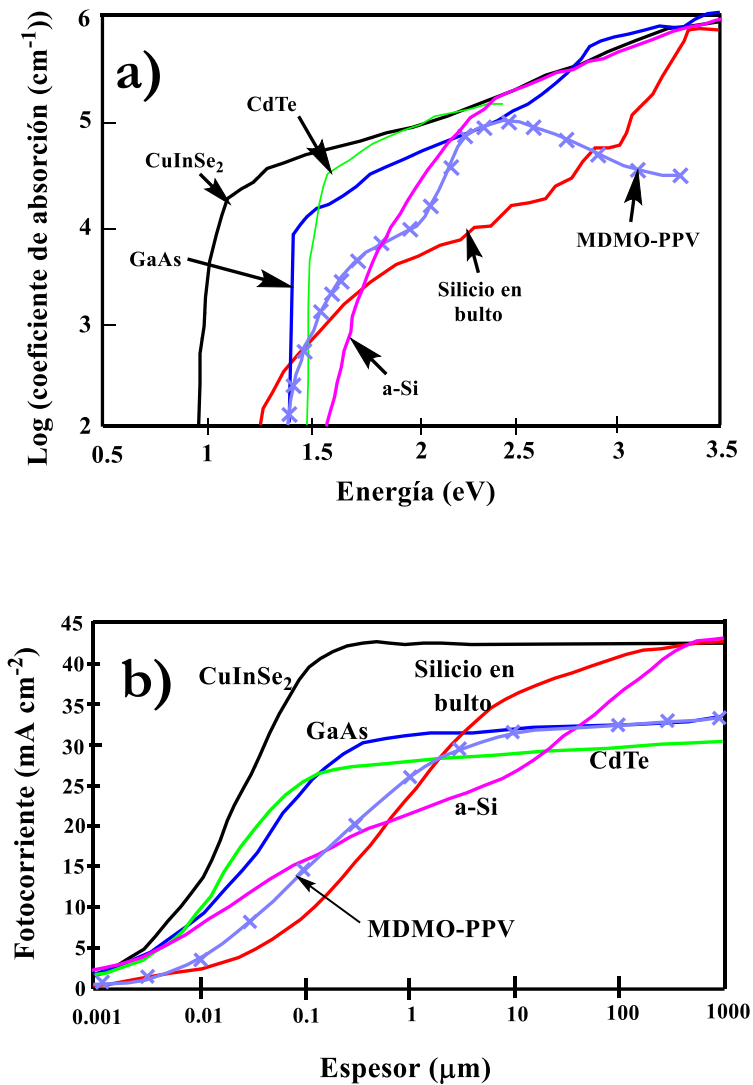


Figura 2.12. a) coeficientes de absorción de diferentes materiales usados en celdas fotovoltaicas de película delgada, también se muestra un derivado de un semiconductor orgánico, el polifenileno-vinileno (MDMO-PPV por sus siglas en inglés) para comparación. b) Fotocorriente máxima disponible para cada material bajo iluminación AM1.5 como una función del espesor, asumiendo una recolección total de todas las cargas fotogeneradas [35].

## 2.7 Propiedades generales del Silicio

Las propiedades de conducción eléctrica de diferentes elementos y compuestos se pueden explicar en relación a las energías de las bandas de conducción y de valencia. En la banda de valencia, los electrones tienen energías más bajas y no participan en el proceso de conducción. Los materiales utilizados en electrónica se clasifican según sus propiedades eléctricas en tres grandes grupos: aislantes, conductores y semiconductores.

Tener el número correcto de electrones para llenar completamente sus bandas de valencia hace que un semiconductor sea un mal conductor eléctrico. El semiconductor se puede modificar para que un exceso de electrones se convierta en un semiconductor de tipo-n o la falta de electrones se convierta en un semiconductor de tipo-p. De cualquier manera, el semiconductor se vuelve mucho más conductor cuando se incrementa en un millón de veces o más el exceso de estos electrones. Los dispositivos semiconductores utilizan este efecto para formar la corriente eléctrica.

Tanto el silicio como el germanio como semiconductores intrínsecos, el nivel de Fermi está justo en el medio de las dos bandas que son bandas de valencia y conducción (figura 2.13). Debido a que la conductividad depende de la temperatura, no se produce conducción a cero Kelvin. Cantidades finitas de electrones pueden moverse a la banda de conducción a temperaturas más altas y proporcionar algo de corriente. En los semiconductores extrínsecos se añaden niveles de energía extra.

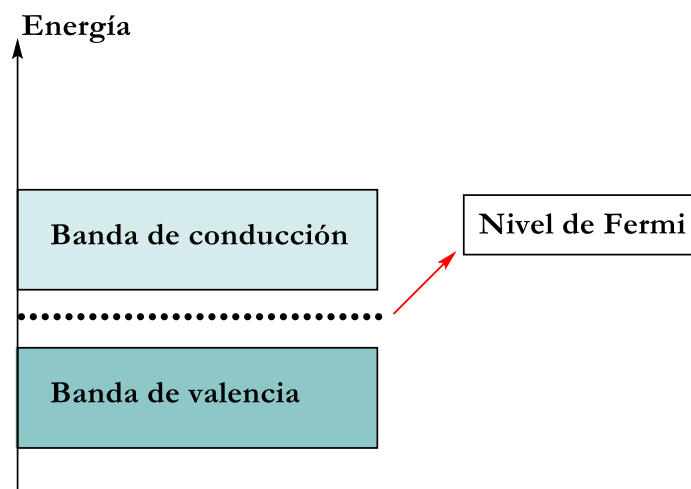


Figura 2.13. Bandas de energía de un semiconductor.

Para aumentar la conductividad con la temperatura se puede modelar en términos de la función de Fermi, que permite determinar la cantidad de población de la banda de conducción. La función de Fermi nos da la probabilidad de que el estado de energía del electrón disponible se mantenga a una temperatura determinada. La función de Fermi tiene la forma:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (2.17)$$

La función indica que, a temperatura ambiente, la mayoría de los niveles hasta el nivel de Fermi  $E_F$  están llenos, pocos electrones tienen energías por encima del nivel de Fermi (figura 2.14).

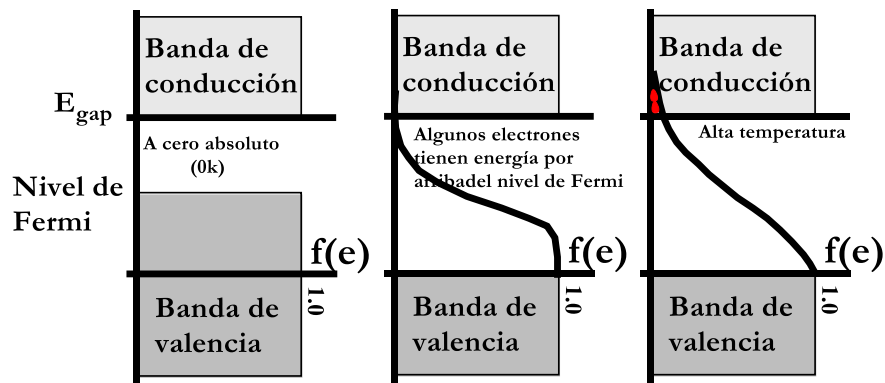


Figura 2.14. Función del nivel de Fermi a 300 K, con una energía térmica  $kT$  de 0.026 eV.

Un cristal de silicio es diferente de un aislante porque a cualquier temperatura por encima del cero absoluto hay una probabilidad limitada de que un electrón se mueva libremente a lo largo del cristal dejando atrás un hueco. Este electrón y el hueco contribuyen a un flujo de corriente cuando se aplica un voltaje. El modelo de banda de un semiconductor sugiere que a temperatura ambiente los electrones alcanzan la banda de conducción y contribuyen a la conducción eléctrica (figura 2.15).

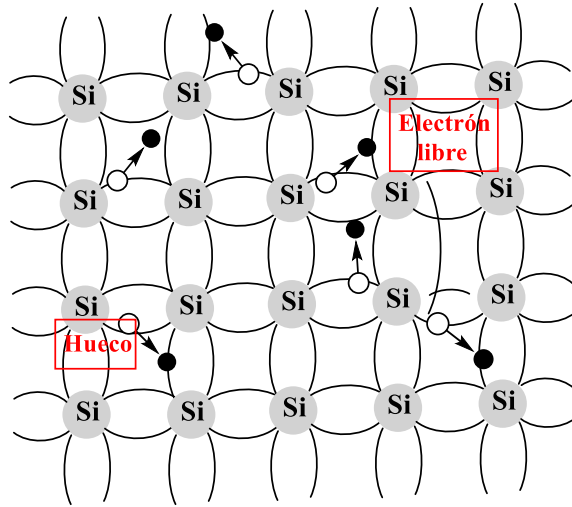


Figura 2.15. Representación esquemática de electrones y huecos en la red del silicio.

El término intrínseco separa las características del silicio "intrínseco" puro y los semiconductores de tipo-n o p "extrínsecos" dopados. La corriente del semiconductor es el suministro de electrones y huecos al flujo de corriente en un semiconductor intrínseco (figura 2.16). La corriente incluye tanto la corriente de electrones como la de huecos que estos electrones pueden mover a través del material. Además, otros electrones pueden saltar entre posiciones cruzadas para llenar los huecos.

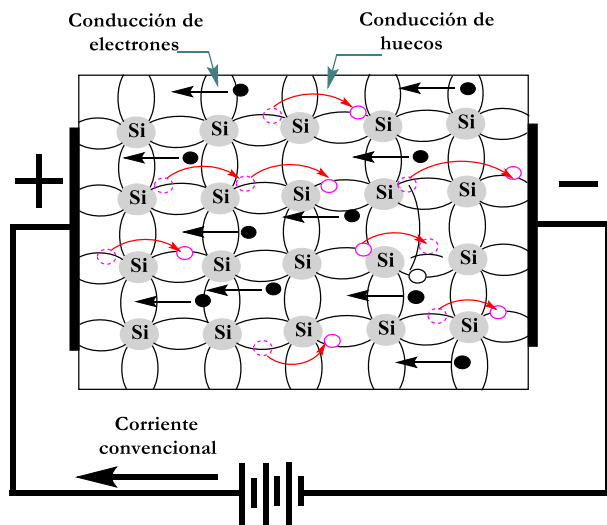
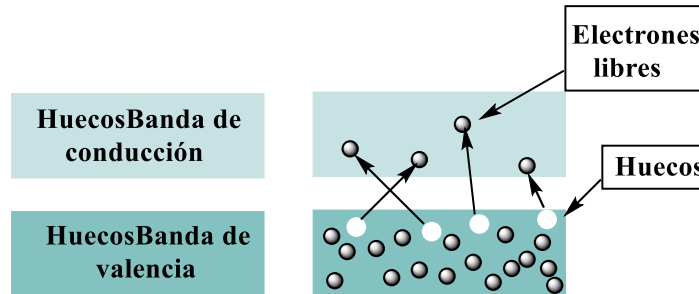


Figura 2.16. Representación esquemática de electrones y huecos en la red del silicio.

En un semiconductor intrínseco como el silicio a una temperatura por encima de cero grados kelvin, algunos electrones son excitados hacia la banda de conducción, cuando esto sucede dejan detrás de sí un hueco en la banda de valencia (figura 2.17). La adición de un agente dopante aporta electrones o huecos para hacer al material tipo-n o tipo-p con el fin de aumentar la conductividad del semiconductor (semiconductor extrínseco).



**Figura 2.17.** Representación esquemática de las masas efectivas de electrones y huecos en la red del silicio.

## 2.8 Propiedades generales del óxido de cobre

El silicio cristalino se utiliza ampliamente como absorbente de luz para la mayoría de los tipos de celdas solares y constituye alrededor del 90% del mercado fotovoltaico [46, 47]. Sin embargo, la tecnología actual de celdas solares de silicio requiere obleas de Si cristalinas con un grosor de alrededor de 200  $\mu\text{m}$ , lo que lo convierte en un proceso costoso. Para reducir el costo de producción de los sistemas fotovoltaicos, la industria fotovoltaica está buscando tecnologías de celdas solares de película delgada para ser usado como material alternativo de bajo costo. Por lo tanto, es fundamental desarrollar materiales que presenten fuerte absorción de luz, que sean abundantes en la corteza terrestre y amigables con el medio ambiente para la recolección de energía [48]. En los últimos años, se han realizado enormes esfuerzos de investigación sobre dispositivos fotovoltaicos que utilizan materiales abundantes en la tierra como sulfuro de cobre, zinc y estaño (CZTS) [49, 50],  $\text{FeSi}_2$  en fase beta [51, 52], óxidos metálicos [53-58], etc. Entre ellos, los materiales a base de óxido metálico (MO) son candidatos potenciales, ya que la gama de propiedades ópticas y electrónicas que admiten es verdaderamente excepcional.

Muchos de los MO no son tóxicos, son químicamente estables, abundantes y satisfacen los requisitos de fabricación industrial de bajo costo. Por lo tanto, las celdas solares hechas de MO pueden ser ecológicas, rentables y estables, además de que pueden cubrir las necesidades esenciales para su fabricación. Los MO se utilizan principalmente como óxidos conductores transparentes (TCO) en celdas solares. El óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), el óxido de indio y estaño (ITO) y el óxido de estaño dopado con flúor (FTO) son los TCO's más utilizados comercialmente en celdas solares de película delgada basadas en Si amorfo o microcristalino,  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  (CIGS) y CdTe. Sin embargo, sólo unos cuantos MO's han sido usados como parte de la capa absorbidora dentro de una celda solar.

El óxido de cobre es uno de los candidatos más prometedores para desarrollar a gran escala la futura generación de celdas solares debido a su bajo costo, abundancia en la corteza terrestre, alto coeficiente de absorción en la región visible, alta longitud de difusión de portadores minoritarios y la posibilidad de ser obtenido mediante procesos sencillos [59-62]. Además, la absorción óptica del óxido de cobre es mejor que la del silicio cristalino en el intervalo de 550 nm a casi ultravioleta [63], por lo que se ha demostrado que el óxido de cobre tiene la capacidad de reducir los costos de fabricación de las celdas solares en comparación con el silicio cristalino y cumplir con la demanda de electricidad en todo el mundo. [48]. Estas prometedoras características del óxido de cobre han renovado su interés para la fabricación de celdas solares de bajo costo basadas en óxido de cobre.

El óxido de cobre es tipo-p por naturaleza. La conductividad tipo-p del óxido de cobre se origina principalmente por el exceso de oxígeno, el cual se coloca en lugares intersticiales dentro de la red o en vacancias de cobre,  $V_{\text{Cu}}$  [64]. Las vacancias de iones de cobre en la red son los principales centros de impurezas aceptoras en el óxido de cobre. La cantidad deficiente de cationes también influye significativamente en la concentración de los portadores e introduce estados de huecos que se encuentran por encima de la parte superior de la banda de valencia [65]. Por otra parte, las contribuciones dominantes que afectan la movilidad de portadores en el óxido de cobre son las ocasionadas por la dispersión debido a impurezas a bajas temperaturas y la dispersión por fonones a altas temperaturas.

El óxido de cobre tiene dos óxidos principales: óxido cúprico (óxido de cobre (II),  $\text{CuO}$ ) y óxido cuproso (óxido de cobre (I),  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). La celda unitaria de  $\text{Cu}_2\text{O}$  contiene seis átomos, los dos átomos de oxígeno forman una subred cúbica centrada en el cuerpo, mientras que los cuatro

átomos de cobre están posicionados en una red cúbica centrada en las caras. Mientras que el CuO tiene forma de tenorita con simetría monoclinica donde el átomo de cobre está coordinado por cuatro átomos de oxígeno en una configuración plana aproximadamente cuadrada. [66].

Los diagramas esquemáticos de las estructuras cristalinas del  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$  se muestran en la figura 2.18, y las propiedades cristalográficas correspondientes se enumeran en la tabla 2.1 y 2.2, respectivamente.

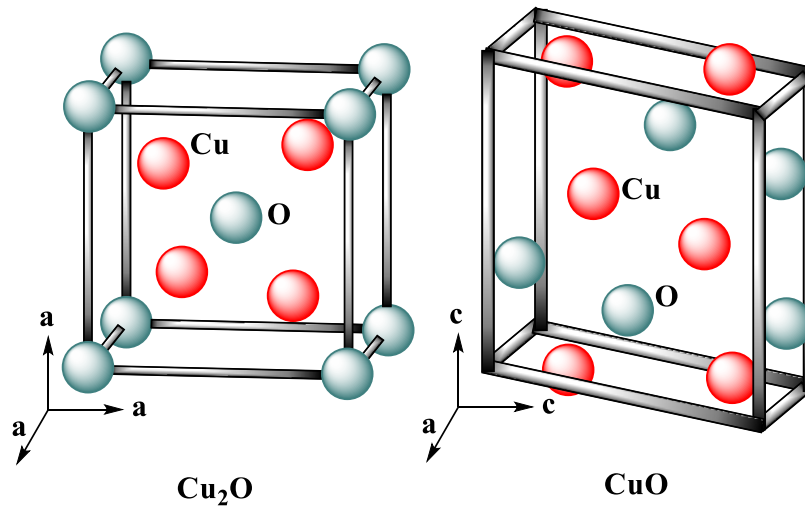


Figura 2.18. Estructuras cristalinas del  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$  [67].

**Tabla 2.1. Propiedades cristalográficas del Cu<sub>2</sub>O y del CuO**

	<b>Cu<sub>2</sub>O</b>	<b>CuO</b>
Constante de red	4.2696 ± 0.0010 Å	$a = 4.6837 \text{ \AA}$ $b = 3.4226 \text{ \AA}$ $c = 5.1288 \text{ \AA}$ $\beta = 99.54^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$
Grupo espacial	$Pn\bar{3}m (224)$	$C2/c$
Longitud de enlace Cu-O	1.849 Å	1.96 Å
Separación O-O	3.68 Å	2.62 Å
Separación Cu-Cu	3.012 Å	2.90 Å
Volumen de celda	(77.833 ± 0.055) Å <sup>3</sup>	81.08 Å <sup>3</sup>
Peso fórmula	143.14	79.57
Densidad	5749 – 6140 g/cm <sup>3</sup>	6.515 g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión	1235 °C	1201 °C

El Cu<sub>2</sub>O tiene una banda prohibida directa de 2.0 eV y la eficiencia de conversión de energía teóricamente predicha es del 20% para celdas solares de homo unión debido al límite Shockley-Queisser (SQL). Por otro lado, el CuO es un material de banda prohibida indirecta con una energía de banda prohibida que varía desde 1.2 hasta 1.6 eV, que es adecuado para aplicaciones fotovoltaicas [68]. Las transiciones ópticas entre la banda de conducción y la banda de valencia para el Cu<sub>2</sub>O son de transición directa, la cual es más fuerte que la banda prohibida indirecta del CuO. Esto se debe a que la absorción y emisión de un fotón deben ocurrir simultáneamente con la absorción o emisión de un fonón para el momento de conservación. Aunque el CuO es un material de banda prohibida indirecta, tiene la banda prohibida ideal para la absorción de luz solar (~ 1,4 eV), un alto coeficiente de absorción óptica y un tiempo de vida de recombinación tan grande como la longitud de difusión, lo que lo convierte en un candidato adecuado para la

aplicación en celdas solares. La figura 2.19 muestra una comparación entre la absorción óptica de CuO y Cu<sub>2</sub>O. Como se muestra en esta figura, el CuO presenta una mayor absorción óptica que Cu<sub>2</sub>O en toda la región espectral visible [68].

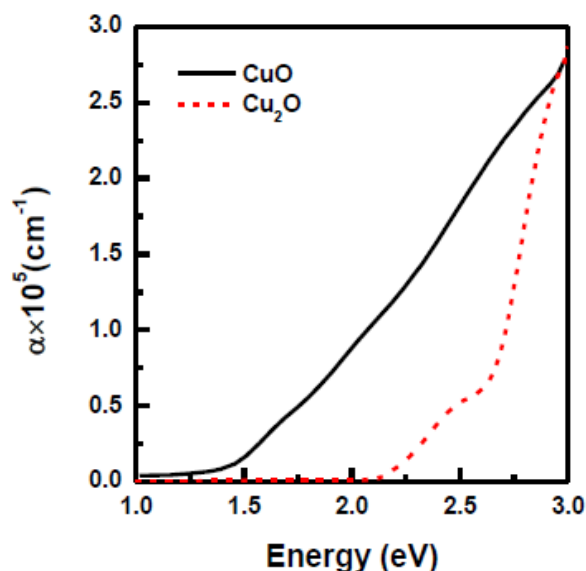


Figura 2.19. Comparación entre la absorción óptica del Cu<sub>2</sub>O y CuO [66].

Un coeficiente de absorción óptica más alto del CuO respecto al Cu<sub>2</sub>O influye significativamente en la generación de fotocorriente. Mientras que la fotocorriente teóricamente predicha, bajo irradiación estándar AM1.5, para el Cu<sub>2</sub>O es 14.7 mA•cm<sup>-2</sup> [69], el CuO es capaz de generar una mayor fotocorriente hasta 35 mA•cm<sup>-2</sup> [70]. Además, la eficiencia de conversión teórica de una celda solar basada en una homounión de CuO bajo iluminación y una AM1.5 es aproximadamente de un 31% mejor que la de una celda solar de Si monocristalino [63]. En comparación con el Cu<sub>2</sub>O, el CuO es más estable, fácil de preparar y requiere un tratamiento térmico bajo [71-73]. La banda prohibida de CuO está en el rango de 1,2 eV a 1,6 eV, coincidiendo estrechamente con el espectro de la luz solar para poder absorber más de esta luz solar [74]. Aunque es uno de los materiales más populares para aplicaciones de celdas solares, solo hay unos pocos informes disponibles sobre el desarrollo de celdas solares basadas en CuO.

# Capítulo 3

---

---

Actualmente para realizar el modelado de celdas solares se han desarrollado varios paquetes de simulación como SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator), AMPS-1D (Analysis of Microelectronics and Photonics Structures), SILVACO, TCAD, AFORS-HET (Automat FOR Simulation of Heterostructures), PC1D Y ASA (Amorphous Semiconductor Analysis) [75]. Estos programas tienen diferentes posibilidades y limitaciones, pero los principios básicos son los mismos. Para el desarrollo de este trabajo, se utilizó el simulador SCAPS.

En este capítulo se aborda una descripción del simulador *Solar Cell Capacitance Simulator* (SCAPS) que se utiliza para analizar y estudiar el rendimiento de las celdas fotovoltaicas en función del efecto fotovoltaico, también se describe la estructura utilizada de la celda fotovoltaica y algunos parámetros físicos relacionados con los materiales utilizados en este estudio.

## 3.1 Ecuaciones utilizadas por SCAPS

SCAPS se basa en resolver las ecuaciones básicas de semiconductores para modelar celdas fotovoltaicas, esas son las ecuaciones de densidad de corriente, las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos y la ecuación de Poisson que relaciona la carga con el potencial electrostático.

### 3.1.1 Ecuaciones de densidad de corriente

La conducción de corriente consta principalmente de dos componentes, el componente de deriva, que es causado por el campo eléctrico y el componente de difusión, que es causado por el gradiente de concentración de los portadores. También se denominan ecuaciones constitutivas [76, 77].

Las ecuaciones son las siguientes:

$$J_n = q\mu_n n \left( \epsilon + qD_n \frac{dn}{dx} \right) \quad (3.1)$$

$$J_p = q\mu_p p \left( \epsilon + qD_p \frac{dp}{dx} \right) \quad (3.2)$$

Donde:

$J_n$  Densidad de corriente de electrones.

$J_p$  Densidad de corriente de huecos.

$\mu_n$  Movilidad de electrón.

$\mu_p$  Movilidad del hueco.

$\epsilon$  Campo eléctrico.

$D_n$  Coeficiente de difusión para electrones.

$D_p$  Coeficiente de difusión para huecos.

Y de la relación de Einstein, el coeficiente de difusión depende de la movilidad del portador con el producto de la vida útil del mismo portador. La relación de  $(n, p)$  con la movilidad del portador se da en la siguiente ecuación:

$$D_{(n,p)} = \mu_{(n,p)} \frac{kt}{q} \quad (3.3)$$

Sustituyendo esta última expresión en las ecuaciones 3.1 y 3.2 tenemos:

$$J_n = q\mu_n \left( n \left( \epsilon + \frac{kt}{q} \frac{dn}{dx} \right) \right) = \mu_n n \frac{dE_{Fn}}{dx} \quad (3.4)$$

$$J_p = q\mu_p \left( p \left( \epsilon + \frac{kt}{q} \frac{dp}{dx} \right) \right) = \mu_p p \frac{dE_{Fp}}{dx} \quad (3.5)$$

Donde:

$E_{Fn}$  y  $E_{Fp}$ , representan los niveles de cuasi-Fermi para el electrón y el hueco respectivamente

### 3.1.2 Ecuaciones de continuidad

En los semiconductores, existen varios mecanismos de transporte de portadores. Las ecuaciones de continuidad incluyen los fenómenos dependientes del tiempo, como la generación, la recombinación y la inyección de bajo nivel. El efecto de deriva, difusión, generación térmica directa o indirecta o recombinación dan lugar al cambio en la concentración del portador con respecto al tiempo. El cambio neto de la concentración del portador es la diferencia entre la generación y la recombinación, más la corriente neta que entra y sale de la región especificada. Las ecuaciones de continuidad vienen dadas por [76, 77]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J_n}{\partial x} + G - U_n \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial J_p}{\partial x} + G - U_p \quad (3.7)$$

Donde:

$G$  Tasa de generación

$U_n, U_p$  Tasa neta de recombinación

Las ecuaciones de continuidad muestran que la densidad de corriente debe ser igual a la cantidad de portadores generados ( $G$ ), menos la cantidad total de portadores perdidos por recombinación ( $U$ ).

### 3.1.3 Ecuación de Poisson.

La ecuación de Poisson proporciona el punto de partida para obtener la solución cualitativa de las variables electrostáticas en un semiconductor. La ecuación de Poisson que relaciona la

carga con el potencial electrostático es la ecuación gobernante. La ecuación de Poisson para el potencial electrostático ( $V$ ) se da en la siguiente ecuación [78]:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (3.8)$$

Donde:

$\rho$  es la densidad de carga.

$\epsilon$  es el producto de la constante dieléctrica del semiconductor y la permitividad del espacio libre.

A partir de la neutralidad de carga, la ecuación para  $\rho$  se puede expresar como se indica en la ecuación 3.9 con el supuesto de que el dopante está totalmente ionizado.

$$\rho = q(p - n + N_D^+ + N_A^-) \quad (3.9)$$

Donde:

$q$  es la carga del electrón.

$p$  concentración de huecos.

$n$  concentración de electrones.

$N_D$  concentración de impurezas donantes

$N_A$  concentración de impurezas aceptoras

Si sustituimos la ecuación 3.9 en la ecuación 3.8 nos queda:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{q(p - n + N_D^+ + N_A^-)}{\epsilon} \quad (3.10)$$

La ecuación de Poisson describe el potencial electrostático que surge de diferentes concentraciones de huecos,  $p$  y  $N_A$ , y electrones,  $n$  y  $N_D$ , en el dispositivo.

## 3.2 Simulador SCAPS

El programa Solar Cell Capacitanance Simulator (SCAPS) se desarrolló en la Universidad de Gent, Bélgica, y se utilizó para simular los dispositivos fotovoltaicos. Varios investigadores han contribuido a su desarrollo como Alex Niemegeers, Marc Burgelman, Koen Decock, Stefaan Degraeve, Johan Verschraegen [79]. SCAPS es el programa de simulación unidimensional para el modelado de dispositivos fotovoltaicos. Se pueden utilizar siete capas de semiconductores diferentes, además de los contactos frontales y traseros. El software SCAPS está disponible gratuitamente para la comunidad de investigación fotovoltaica y se descarga gratuitamente desde su enlace web. Se ejecuta en un entorno de sistema operativo Windows. Este software está diseñado para simular y nos ayuda a analizar la curva característica  $J - V$ , la respuesta espectral ( $QE$ ) de un dispositivo, eficiencia ( $\eta$ ), potencia, factor de llenado ( $FF$ ), corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ), voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) entre otros [75, 79].

El programa SCAPS está organizado en varios paneles, en donde el usuario configura parámetros o visualiza los resultados. El panel principal es el "panel de acción" (figura 3.1), que permite configurar la estructura de la celda fotovoltaica, configurar la lista de acciones para los cálculos requeridos, ejecutar los cálculos, navegar a otros paneles, guardar y graficar los resultados así como salir del programa [79].

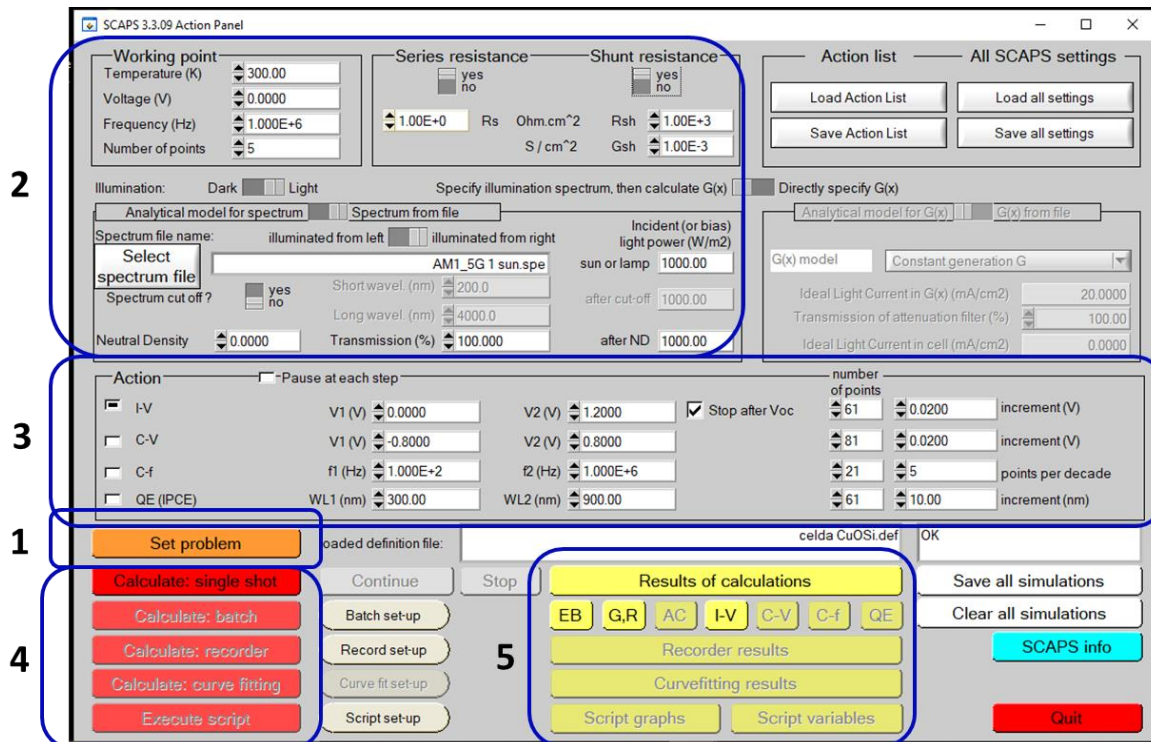


Figura 3.1. Panel principal de SCAPS

La sección 1 es "Set problem" se utiliza para la definición de la estructura de una celda fotovoltaica. La definición del problema tiene principalmente los detalles sobre las propiedades físicas de las diferentes capas del dispositivo. Al hacer clic en el botón "Set problem" se abre otro panel, donde se definen las diferentes propiedades físicas de la capa.

La sección 2 es "work point" se utiliza para la configuración de los valores de temperatura de trabajo y la adición de resistencias en serie o en derivación si es necesario, con "illumination" se elccionan las condiciones de luz y oscuridad para estándares de simulación y espectro.

La sección 3 es el panel "Action" se seleccionan las diferentes mediciones de las simulaciones y configuraciones de escala de lectura. Esta sección incluye ajustes y calibración de la escala de características  $I - V$ , medidas de eficiencia cuántica ( $QE$ ), medidas de capacitancia-voltaje ( $C - V$ ) y medidas de frecuencia de capacitancia ( $C - f$ ).

La sección 5, una vez definidos los parámetros en las secciones anteriores se utilizan estos botones para iniciar los cálculos, que pueden ser de un solo disparo, por lotes y ajuste de curvas para un dispositivo simulado. Los valores de lote y sus parámetros también se seleccionan aquí.

La sección 6 “Result of calculations” muestra la visualización de los resultados del dispositivo simulado, tales como las características de la banda de energía ( $EB$ ),  $I - V$ ,  $QE$ ,  $C - V$  y  $C - f$ .

### 3.3 Simulación de heterounión CuO / Si

La sección “Set problem” o definición del problema tiene principalmente los detalles sobre las propiedades físicas de las diferentes capas del dispositivo, se pueden definir hasta 7 capas de semiconductores, las interfaces entre ellas y los contactos a utilizar, figura 3.2. Esta interfaz juega un papel importante en la simulación del dispositivo debido a que se define la configuración de los parámetros físicos de las diferentes capas que conforman la estructura de la celda fotovoltaica.

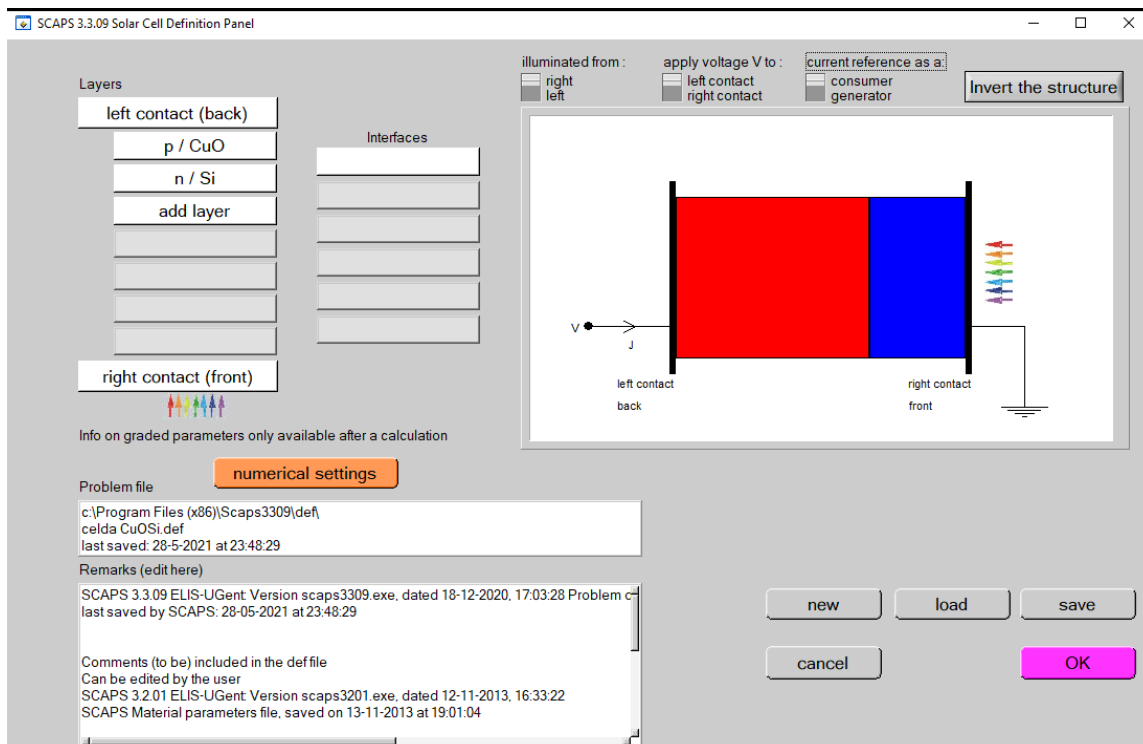


Figura 3.2. Vista del panel “Set problema”

La sección **1** sirve para configurar las capas, interfaces y contactos.

La sección **2** muestra un esquema de nuestro dispositivo, las regiones rojas son semiconductores de tipo  $p$  y las regiones azules son semiconductores de tipo  $n$ , también se puede controlar la dirección de la iluminación.

En la figura 3.3 se muestra el panel de configuración de las capas, aquí se definen las propiedades físicas de cada capa a utilizar en nuestra simulación, esto incluye:

- ✓ Thickness ( $\mu m$ ,  $nm$ ), “Espesor”.
- ✓ Band gap ( $eV$ ), “Banda prohibida”.
- ✓ Electron affinity ( $eV$ ), “Afinidad electrónica”.
- ✓ Dielectric permittivity (relative), “permitividad dieléctrica relativa”.
- ✓ CB effective density of states ( $1/cm^3$ ), “Densidad de estados en la banda de conducción”.
- ✓ VB band effective density of states ( $1/cm^3$ ), “Densidad de estados en la banda de valencia”
- ✓ Electron thermal velocity ( $cm/s$ ), “Velocidad térmica de electrones”.
- ✓ Hole thermal velocity ( $cm/s$ ), “Velocidad térmica de huecos”.
- ✓ Donor shallow density ( $ND$ ), “Densidad de donadores”.
- ✓ Acceptor shallow density ( $NA$ ), “Densidad de aceptores”.

La recombinación banda a banda también se define aquí a través del coeficiente de recombinación radiativa y el coeficiente Auger para captura de electrones y huecos. Además, se pueden agregar defectos cristalinos al material.

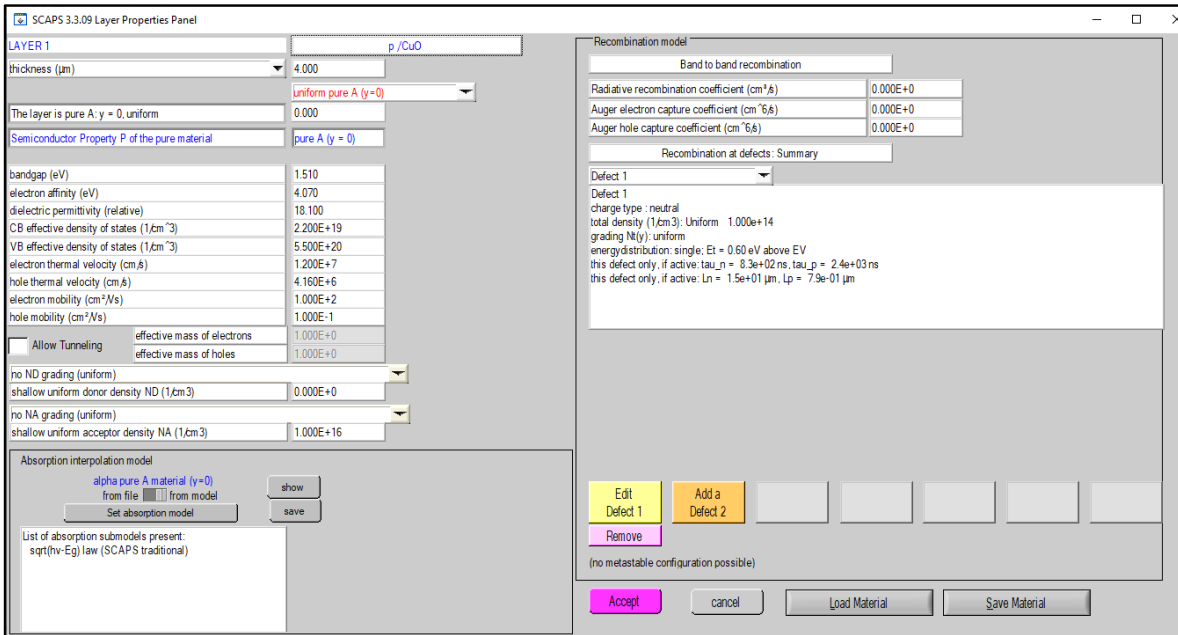


Figura 3.3. Panel de propiedades de la capa

Después de definir los parámetros físicos de todas las capas se analiza el efecto de estos sobre el rendimiento del dispositivo fotovoltaico. Estos parámetros físicos son los espesores de las capas y la temperatura de funcionamiento.

Las propiedades de las capas de los materiales utilizados fueron tomadas de la literatura [80, 81, 82], y se presentan en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1. Resumen de propiedades para CuO y Si [80, 81, 82].**

Propiedad del material	CuO ( <i>p</i> )	Si ( <i>n</i> )
Banda prohibida (eV)	1.51	1.12
Afinidad electrónica (eV)	4.07	4.05
Permitividad dieléctrica (relativa)	18.1	11.9
CB Densidad de estados en la banda de conducción (1/cm <sup>3</sup> )	2.20 X 10 <sup>19</sup>	2.80 X 10 <sup>19</sup>
VB Densidad de estados en la banda de valencia (1/cm <sup>3</sup> )	5.50 X 10 <sup>20</sup>	1.04 X 10 <sup>-19</sup>
Velocidad térmica de electrones (cm/s)	1.20 X 10 <sup>7</sup>	2.30 X 10 <sup>7</sup>
Velocidad térmica de huecos (cm/s)	4.16 X 10 <sup>6</sup>	1.65 X 10 <sup>7</sup>
Movilidad de electrones (cm <sup>2</sup> /Vs)	100	1500
Movilidad de huecos (cm <sup>2</sup> /Vs)	0.1	450
Densidad de aceptores NA (1/cm <sup>3</sup> )	0	1.00 X 10 <sup>16</sup>
Densidad de donadores ND (1/cm <sup>3</sup> )	1.00 X 10 <sup>16</sup>	0
Masa efectiva de huecos	7.9	0.59
Masa efectiva de electrones	0.95	1.1

Se configuraron 3 modelos de heterounión para realizar su simulación y calcular sus parámetros fotovoltaicos a partir de sus curvas I-V, los más importantes de ellos son la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) la eficiencia ( $\eta$ ) bajo iluminación estándar (AM 1.5G) así como su factor de llenado (FF) y su voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ).

La primera heteroestructura es una celda fotovoltaica de unión *p-n*, para la simulación se consideró una oblea de silicio tipo n y se fue variando el espesor de la capa de CuO tipo *p*, la capa ventana es el CuO, este modelo se utilizó como referencia para posteriormente realizar las simulaciones para la celda fotovoltaica de película delgada. Para el contacto frontal se consideró

WO<sub>3</sub> y como contacto posterior se consideró utilizar titanio. El arreglo para esta celda fotovoltaica se muestra en la figura 3.4.

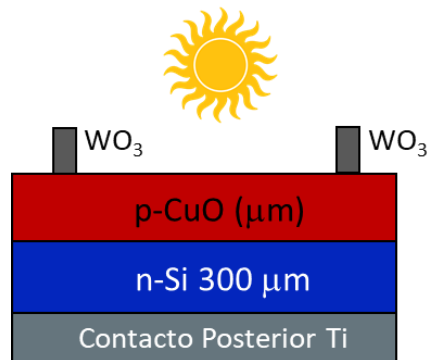


Figura 3.4. Arreglo de celda de heterounión *n*-Si / *p*-CuO.

La segunda heteroestructura corresponde a una celda fotovoltaica de película delgada con capa ventana de CuO tipo *p*, se variaron los espesores de ambas capas para poder observar y graficar su rendimiento, para el contacto frontal se consideró WO<sub>3</sub> y como contacto posterior se utilizó titanio. El arreglo para esta celda fotovoltaica se muestra en la figura 3.5.

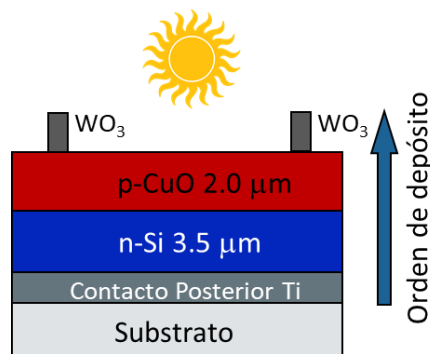


Figura 3.5. Arreglo para celda de película delgada de heterounión *n*-Si / *p*-CuO.

La tercera heteroestructura corresponde a una celda fotovoltaica de película delgada en donde la capa ventana es de Silicio tipo *n*, se variaron los espesores de ambas capas para observar y graficar su rendimiento, para el contacto frontal se utilizó titanio (Ti) y como contacto posterior WO<sub>3</sub>, el arreglo para esta celda fotovoltaica se muestra en la figura 3.5.

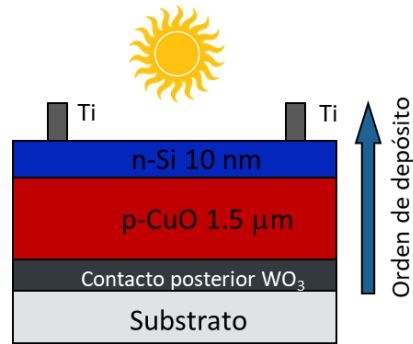


Figura 3.5. Arreglo para celda de película delgada de heterounión  $p$ -CuO /  $n$ -Si.

### 3.4 Heterounión CuO / Si

Una heterounión se forma al poner en contacto dos materiales semiconductores diferentes, en consecuencia, en el plano de unión entre ambos materiales se manifestarán efectos importantes por las diferencias de los parámetros de red, anchos de banda, afinidades electrónicas y otros. En la figura 3.6 se presenta un esquema simple del diagrama de bandas antes de entrar en contacto de los materiales que conformaran la heteroestructura.

Se observa que el gap de los dos materiales a cada lado de la unión rectificante (o unión  $p$ - $n$ ) no es el mismo, lo que genera discontinuidades en la estructura de bandas, el proceso para formar la unión es diferente al de las celdas de homounión ya que no se recurre a procesos de difusión si no a procesos de depósito.

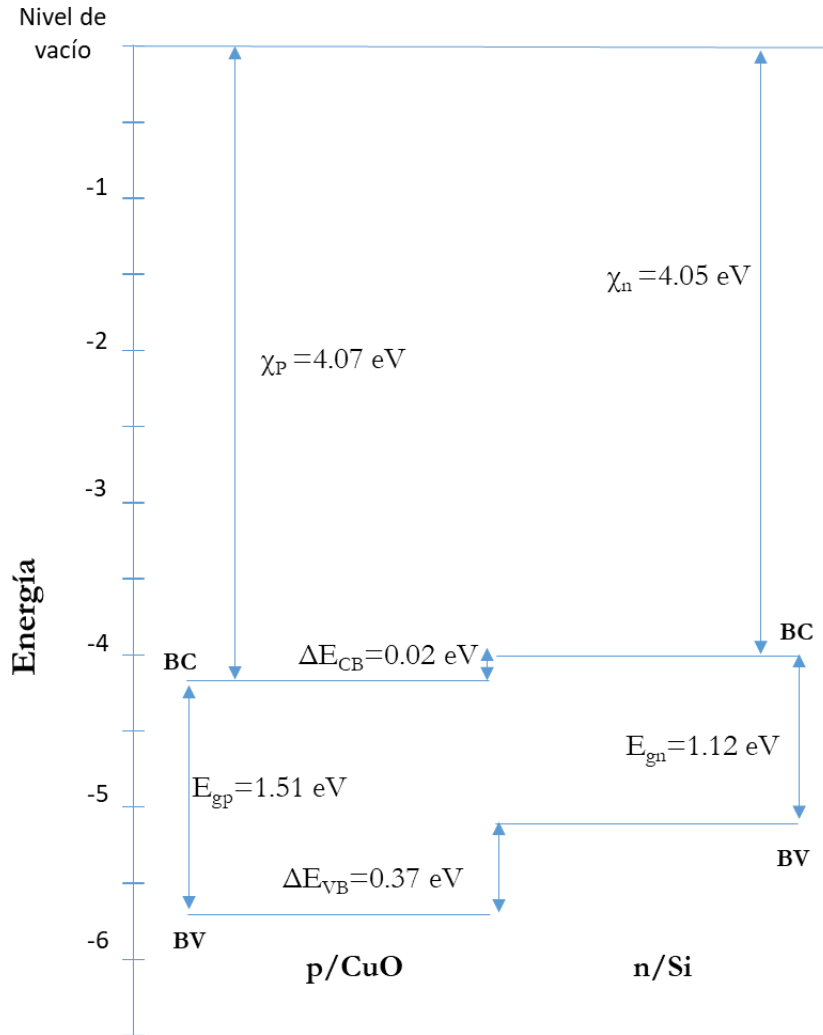


Figura 3.6 Diagrama de bandas de energía para las heteroestructuras CuO/Si antes de entrar en contacto eléctrico.

# Capítulo 4

---

---

## SIMULACION DE HETEROESTRUCTURAS

### 4.1 Simulación de primera heteroestructura $n$ -Si/ $p$ -CuO

La primera heteroestructura a simular es una celda fotovoltaica de unión  $p$ - $n$ , para la cual se consideró una oblea de silicio tipo  $n$  y se fue variando el espesor de la capa de CuO tipo  $p$ , los parámetros de las capas fueron los descritos en la tabla 3.1, en la figura 4.1 se observa el comportamiento de la eficiencia al variar el espesor de la capa CuO tipo  $p$ , se observa que a medida que la capa tipo  $p$  de CuO es más delgada se tiene una caída en la eficiencia y a medida que esta capa aumenta de espesor se estabiliza la eficiencia alcanzando  $\approx 20\%$ .

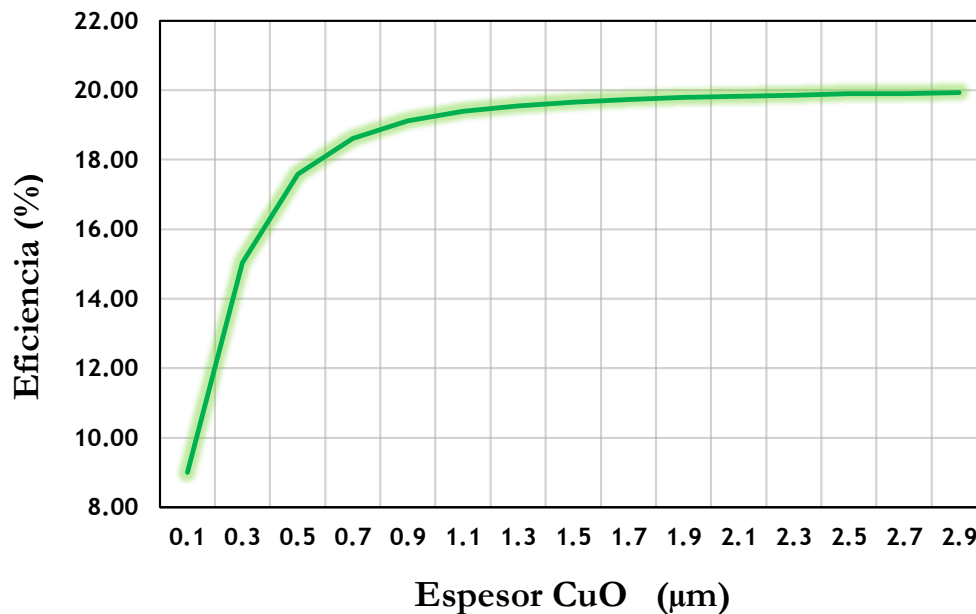


Figura 4.1. Variación de eficiencia a causa del incremento en la capa CuO tipo  $p$

Los valores obtenidos de  $\eta$  (Eficiencia) se muestran en la Tabla 4.1

**Tabla 4.1. Resumen de valores obtenidos**

Espesor CuO	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA)	FF	η (%)
0.1	0.823	39.88	27.42	9.00
0.3	0.89	25.16	66.83	15.04
0.5	0.90	27.41	70.96	17.59
0.7	0.91	28.74	71.20	18.62
0.9	0.91	29.42	71.08	19.12
1.1	0.92	29.79	70.88	19.39
1.3	0.92	30.01	70.66	19.55
1.5	0.93	30.16	70.43	19.66
1.7	0.93	30.26	70.20	19.73
1.9	0.93	30.34	69.87	19.79
2.1	0.94	30.39	69.74	19.83
2.3	0.94	30.43	69.51	19.86
2.5	0.94	30.47	69.28	19.90
2.7	0.95	30.49	69.06	19.91
2.9	0.95	30.52	68.84	19.93

Se observa que la variación del espesor de la capa tipo *p* es un parámetro limitante para el rendimiento de la fotocelda solar, la eficiencia de la celda se puede ajustar variando el espesor de dicha capa, en la figura 4.2 se observa que a partir de un espesor de 1.3 μm los incrementos en la eficiencia se vuelven menos significativos pero el factor de llenado (FF) se ve afectado ya que presenta una disminución, lo cual se atribuye al incremento en la corriente de saturación (J<sub>sc</sub>) que genera que la curva I-V sea menos cuadrada.

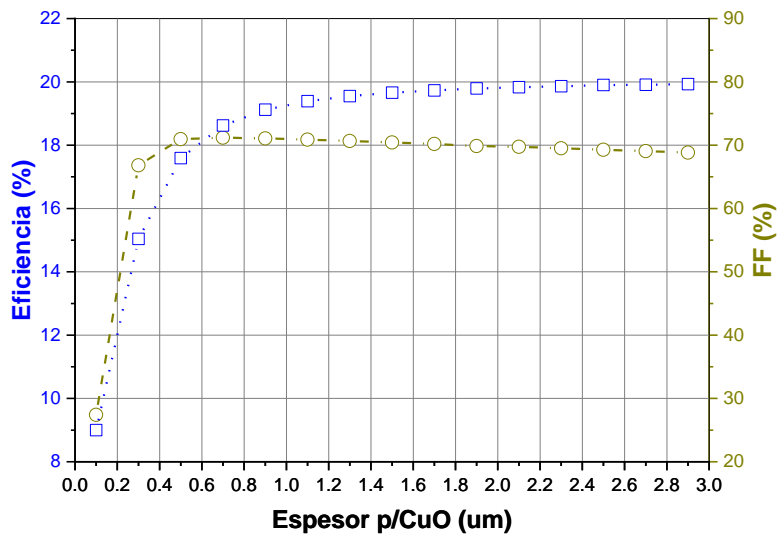


Figura 4.2. Comportamiento de eficiencia (%) y FF (%) por variación en espesor de capa de CuO tipo  $p$ .

Se tomó el valor de  $1.5 \mu\text{m}$  en la capa tipo  $p$  de CuO, quedando como espesores de la celda fotovoltaica  $300 \mu\text{m}$  en la capa tipo  $n$  (Silicio) y  $1.5 \mu\text{m}$  en la capa tipo  $p$  (CuO), con estos valores se obtuvo su curva I-V y se obtuvieron sus parámetros  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF,  $\eta$ ,  $V_M$ ,  $I_M$  y potencia, la simulación se realizó a una temperatura de 300 K, figura 4.3 y tabla 4.2.

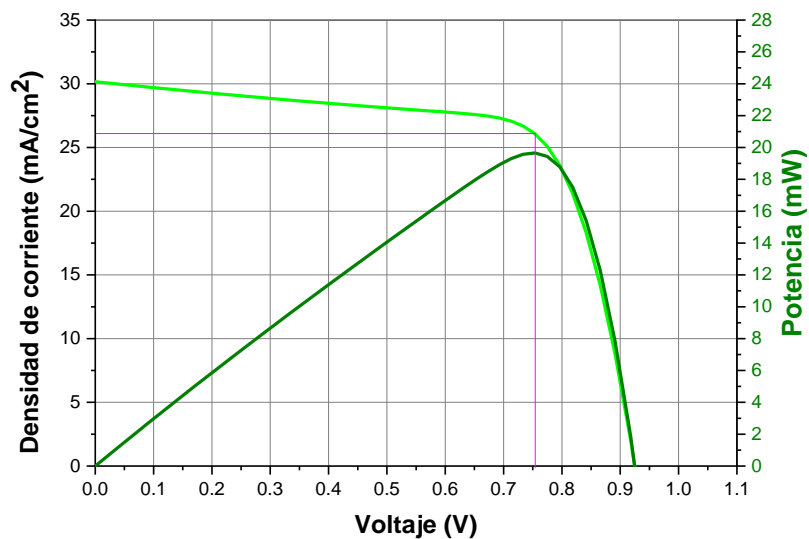
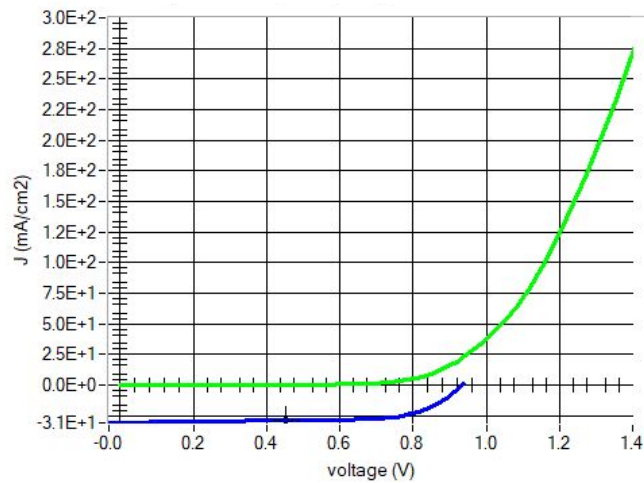


Figura 4.3. Curvas características I-V y Potencia.

**Tabla 4.2 Resumen de parámetros obtenidos**

Parámetros obtenidos de la curva I-V	
$V_{OC} =$	0.93 Volt
$J_{SC} =$	30.16 mA/cm <sup>2</sup>
FF =	70.43 %
$\eta =$	19.66 %
$V_M =$	0.75 Volt
$J_M =$	26.07 mA/cm <sup>2</sup>
P =	19.66 mW

Con estos mismos espesores se obtuvo su curva en oscuridad, figura 4.4 en la cual se observa que su comportamiento corresponde al de un diodo, siendo esto característico de los dispositivos fotovoltaicos.



**Figura 4.4. Curva I-V en oscuridad (línea verde) e iluminación (línea azul)**

Posteriormente se realizó la simulación variando las condiciones de temperatura de la celda fotovoltaica, el rango utilizado fue de -10 °C (263.15 K) a 70°C (343.15 K). La figura 4.5 muestra

el comportamiento de las gráficas I-V observando que el aumento de temperatura influye en la reducción de la banda prohibida debido a un aumento en la fotocorriente, por la absorción de los fotones de menor energía. Lo anterior genera el efecto de una reducción en la eficiencia por la pérdida de  $V_{OC}$  y el aumento de  $J_{SC}$ . En la tabla 4.3 se muestra el comportamiento de los parámetros de operación de la fotocelda debidos a la variación de la temperatura de operación.

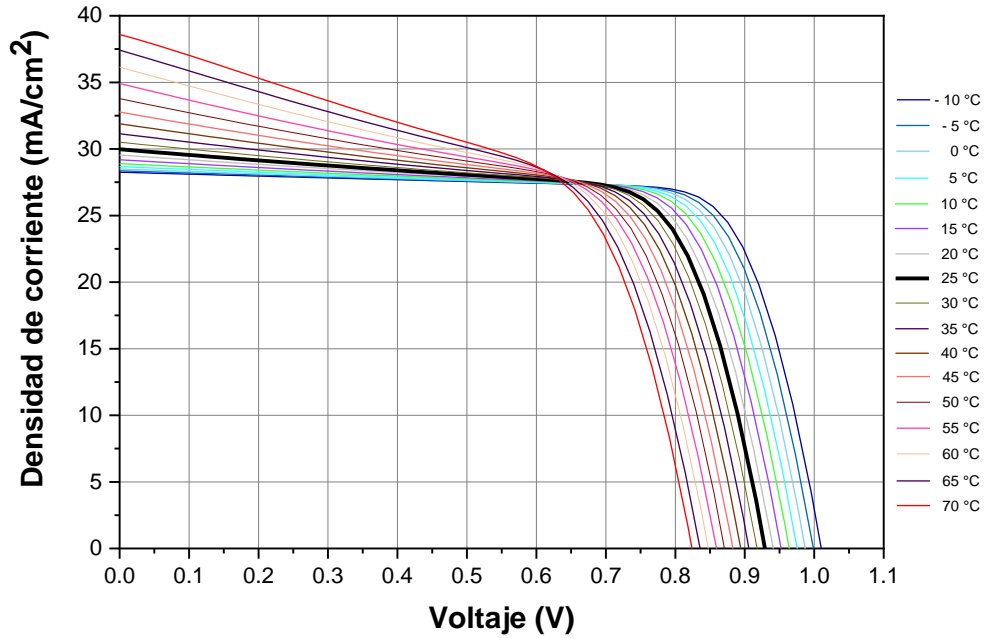


Figura 4.5. Curvas I-V obtenidas al variar la temperatura de operación de la celda fotovoltaica

**Tabla 4.3. Resumen del comportamiento de la celda fotovoltaica con la variación de temperatura.**

°C	V <sub>OC</sub> (V)	J <sub>SC</sub> (mA)	FF	η (%)
<b>-10</b>	1.01	28.25	77.03	21.99
<b>-5</b>	1.00	28.36	76.48	21.67
<b>0</b>	0.99	28.50	75.87	21.35
<b>5</b>	0.98	28.68	75.00	20.99
<b>10</b>	0.96	28.90	74.28	20.70
<b>15</b>	0.95	29.19	73.27	20.37
<b>20</b>	0.94	29.54	72.15	20.06
<b>25</b>	0.93	29.98	70.95	19.77
<b>30</b>	0.92	30.51	69.44	19.45
<b>35</b>	0.91	31.14	67.95	19.18
<b>40</b>	0.89	31.89	66.22	18.90
<b>45</b>	0.88	32.77	64.31	18.61
<b>50</b>	0.87	33.78	62.43	18.37
<b>55</b>	0.86	34.91	60.39	18.12
<b>60</b>	0.85	36.15	58.39	17.89
<b>65</b>	0.84	37.42	56.58	17.70
<b>70</b>	0.82	38.60	55.03	17.51

A partir de la tabla 4.3, se observa que al aumento de temperatura corresponde un aumento en el valor de J<sub>SC</sub> y un decremento en V<sub>OC</sub>, así como una disminución en eficiencia y en FF.

Además, se evaluó el efecto que tiene la densidad de estados de la interfaz entre la unión de *n*-Si y *p*-CuO, la sección transversal de captura de electrones y huecos se mantuvo constante a 10<sup>19</sup>cm y la densidad de estados de la interfaz se estableció en los siguientes valores 10<sup>10</sup>, 10<sup>11</sup>, 10<sup>12</sup>, 5x10<sup>12</sup> y 10<sup>13</sup> cm<sup>2</sup> [83]. En la Figura 4.6 se presentan las curvas I-V con varias densidades de estado de interfaz.

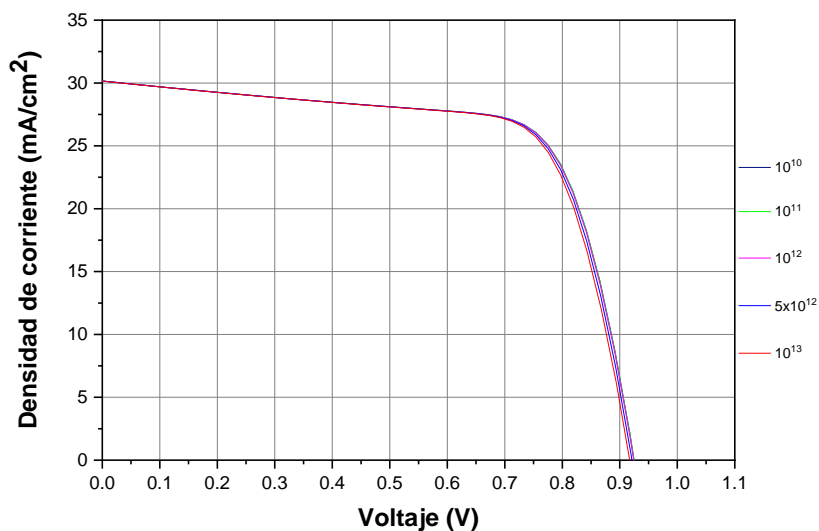


Figura 4.6 Curvas I-V a diferentes densidades de estado en la interfaz de la unión entre *n*-Si y *p*-CuO

Se observa a partir de la figura 4.6 que a medida que aumenta la densidad de estado en la interfaz se presenta un ligero decremento en la eficiencia, esto se debe a que aumenta la probabilidad de que los pares electrón-hueco se recombinen en esta zona. El resumen del comportamiento de la heterounión se observa en la tabla 4.4, donde se aprecia un ligero decremento en los parámetros de la fotocelda.

Tabla 4.4 Resumen del comportamiento de la fotocelda por la variación en la densidad de estados en la interfaz.

Densidad de estados en la interfaz	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA)	FF (%)	η (%)
10 <sup>10</sup>	0.925	30.162	70.43	19.66
10 <sup>11</sup>	0.925	30.162	70.43	19.65
10 <sup>12</sup>	0.924	30.161	70.40	19.63
5 x 10 <sup>12</sup>	0.921	30.155	70.27	19.52
10 <sup>13</sup>	0.918	30.149	70.19	19.42

En la Figura 4.7 se puede observar el decremento en el factor de llenado (FF) y la eficiencia la cual disminuye desde 19.66% a 19.42%.

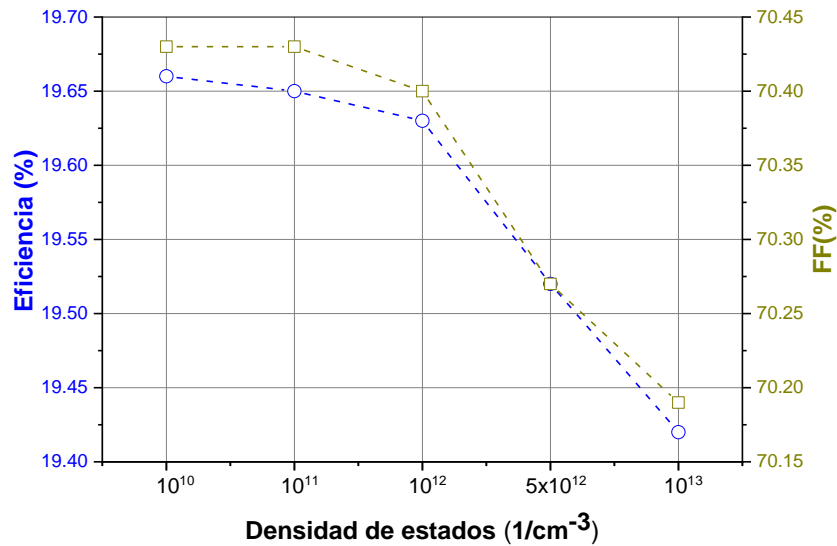


Figura 4.7 Comportamiento del factor de llenado y variación de la eficiencia por diferentes densidades de estado en la interfaz de la unión entre *n*-Si y *p*-CuO.

Finalmente evaluamos el comportamiento de la fotocelda al variar la concentración de portadores en la capa ventana tipo *p*-CuO, la concentración de portadores en la capa *n*-Si se dejó fija en 10<sup>16</sup> (1/cm<sup>3</sup>).

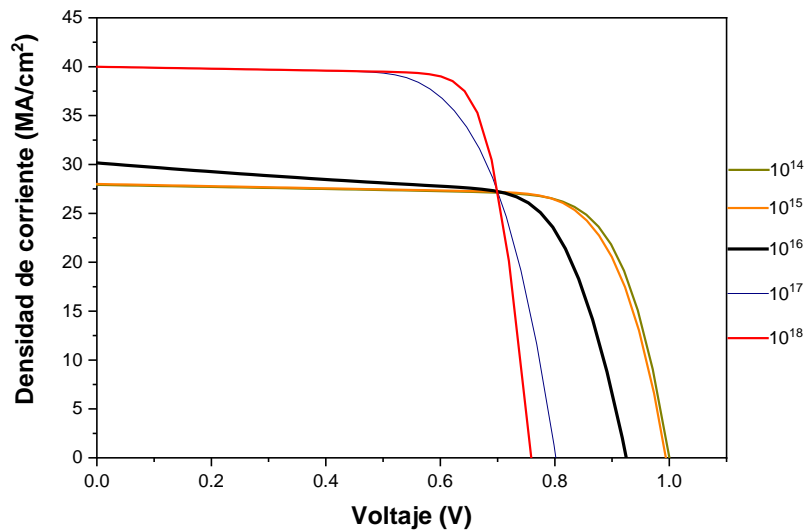


Figura 4.8 Curvas I-V para por variación de portadores en la capa tipo *p*-CuO

La tabla 4.5 muestra los diferentes valores de los principales parámetros que tiene nuestra fotocelda al variar la concentración de portadores en la capa tipo  $p$ -CuO. Las figuras 4.9 y 4.10 indican el comportamiento de la eficiencia y el factor de llenado, así como sus variaciones de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$ .

En la figura 4.9 se observa que con forme se incrementa la concentración de portadores, hasta un valor de  $10^{16}$  ( $1/cm^{-3}$ ) la eficiencia de la celda disminuye, posiblemente debido a la dispersión de portadores por impurezas ionizadas (figura 4.10). Por otro lado, a concentraciones mayores a  $10^{16}$  ( $1/cm^{-3}$ ) nuevamente se observa un aumento de la eficiencia, esta mejora es atribuida a una corriente de arrastre provocada por los portadores que son adicionados por las impurezas (figura 4.10).

**Tabla 4.5 Resumen de los principales parámetros de la fotocelda al variar la concentración de portadores en la capa tipo  $p$ -CuO.**

Concentración de portadores en $p$ -CuO ( $1/cm^{-3}$ )	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA)	FF (%)	Eff (%)
$10^{14}$	1.00	27.92	76.70	21.41
$10^{15}$	0.99	28.01	76.16	21.22
$10^{16}$	0.93	30.16	70.43	19.66
$10^{17}$	0.80	40.00	69.11	22.17
$10^{18}$	0.76	40.00	79.35	24.10

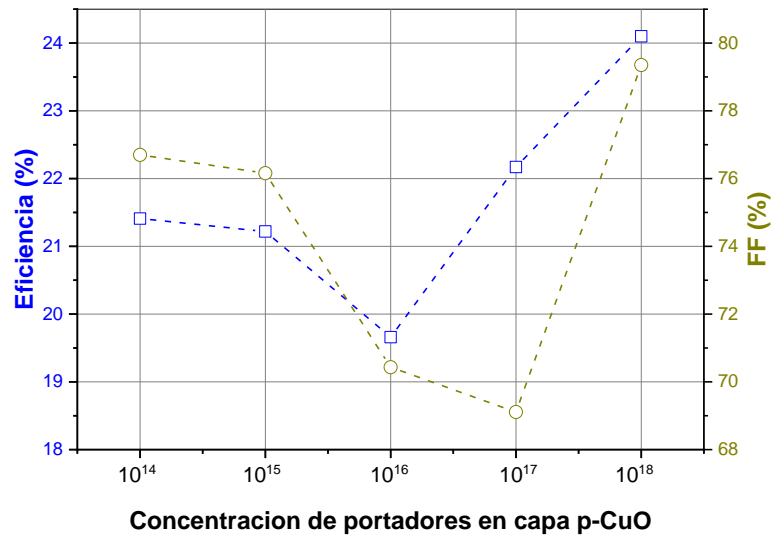


Figura 4.9 Comportamiento de eficiencia y FF generado por la variación de portadores en la capa *p*-CuO.

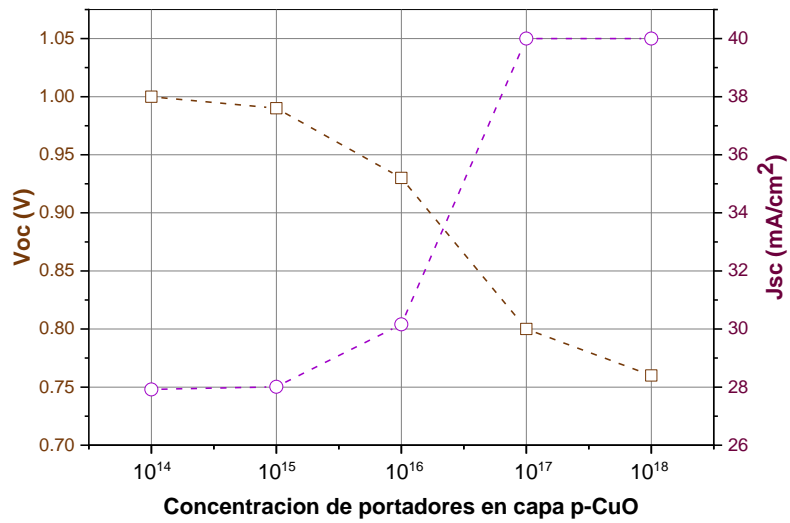


Figura 4.10 Comportamiento de Voc y Jsc generado por la variación de portadores en la capa *p*-CuO.

## 4.2 Simulación de segunda heteroestructura *n*-Si/*p*-CuO

La segunda heteroestructura corresponde a una celda fotovoltaica de película delgada con capa ventana de CuO tipo *p*. Para esta estructura, se variaron los espesores de ambas capas para observar y graficar su rendimiento, para el contacto frontal se consideró WO<sub>3</sub> y como contacto posterior se utilizó titanio, los parámetros utilizados corresponden a los descritos en la tabla 3.1. En la figura 4.11 se observa el comportamiento de la eficiencia al mantener valores fijos en la capa de CuO y variar la capa de Si, mientras en la figura 4.12 se observa el comportamiento de la eficiencia al mantener valores fijos en la capa de Si y variar la capa de CuO.

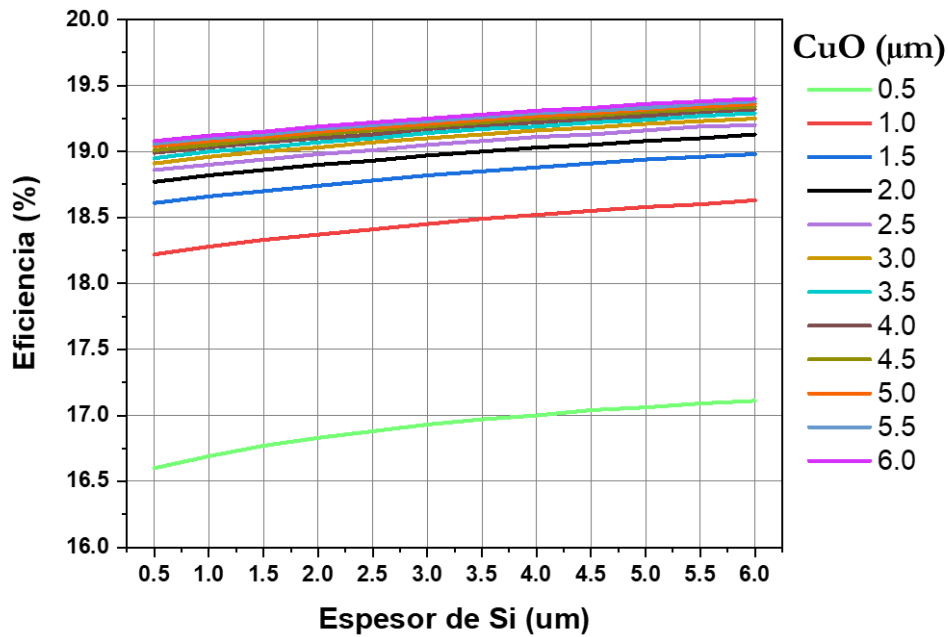


Figura 4.11. Comportamiento de la eficiencia a la variación del espesor de Si.

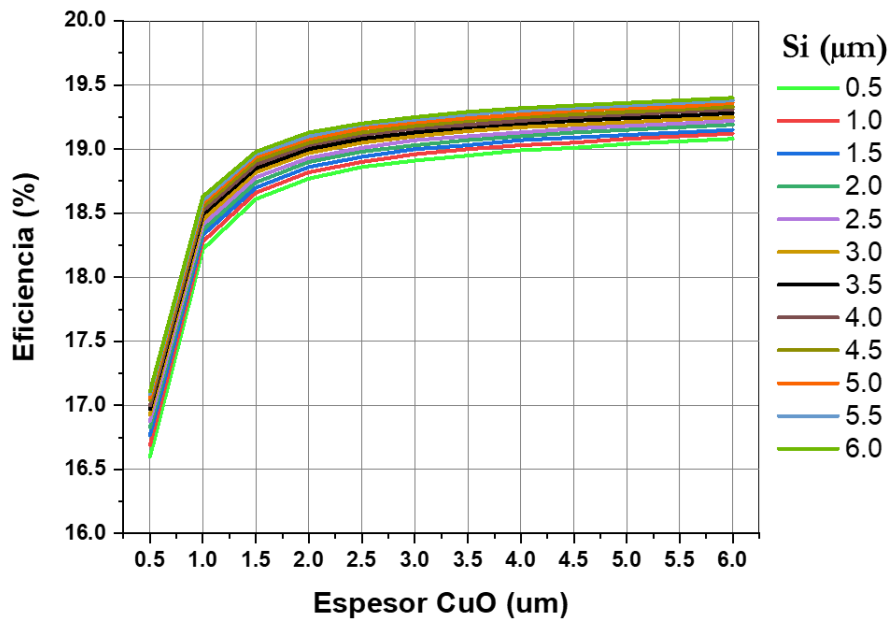


Figura 4.12. Comportamiento de la eficiencia a la variación del espesor de CuO.

Se observa que el espesor de la capa *p*-CuO es un parámetro limitante para el rendimiento de la fotocelda solar ya que la eficiencia se reduce de manera más significativa para valores por debajo de 1.5 μm, mientras que para valores mayores se comporta de una manera más lineal. Por otro lado, la eficiencia a causa de la variación del espesor en la capa de silicio presentó un comportamiento casi lineal.

Se tomaron como espesores de la celda fotovoltaica 3.5 μm en la capa tipo *n* (Silicio) y 2.0 μm en la capa tipo *p* (CuO), con estos valores se obtuvieron su curva I-V así como sus parámetros  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF,  $\eta$ ,  $V_M$ ,  $I_M$  y potencia, la simulación se realizó a una temperatura de 300 K, figura 4.13 y tabla 4.6.

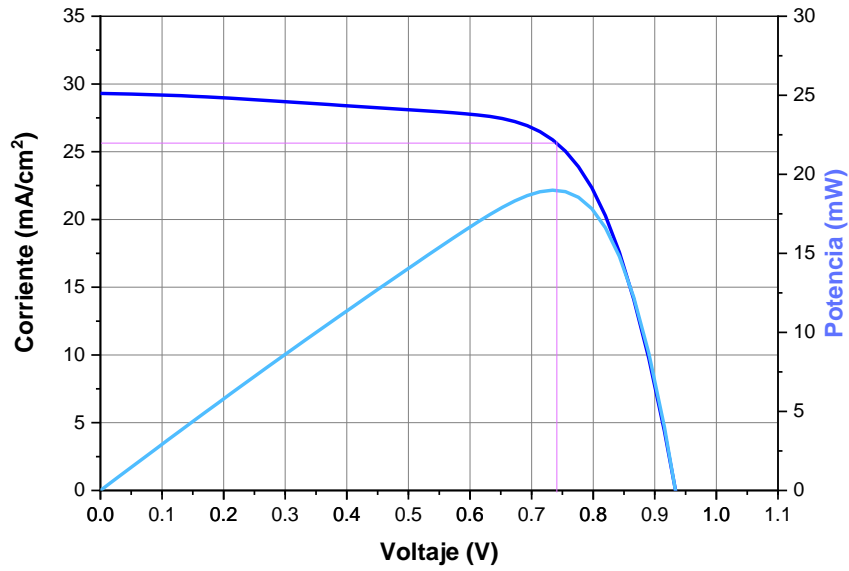


Figura 4.13. Curvas características I-V y Potencia.

Tabla 4.6 Resumen de parámetros obtenidos.

Parámetros obtenidos de la curva I-V		
$V_{OC} =$	0.93	Volt
$J_{SC} =$	29.31	$\text{mA}/\text{cm}^2$
FF =	69.39	%
$\eta =$	19.00	%
$V_M =$	0.73	Volt
$J_M =$	25.88	$\text{mA}/\text{cm}^2$
P =	19.00	mW

Con estos mismos espesores se obtuvieron las curvas en oscuridad, figura 4.14, en la cual se observa que su comportamiento corresponde al de un diodo, siendo esto característico de los dispositivos fotovoltaicos.

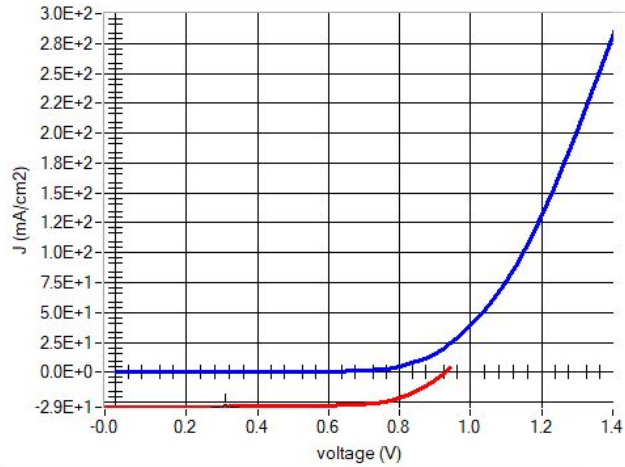


Figura 4.14. Curva I-V en oscuridad (línea azul) e iluminación (línea roja).

Posteriormente se realizó la simulación variando las condiciones de temperatura de la celda fotovoltaica, el rango utilizado fue de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  (263.15 K) a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  (343.15 K), las gráficas I-V con su comportamiento se pueden observar en la figura 4.15 y en la tabla 4.7 se muestra el comportamiento de su eficiencia.

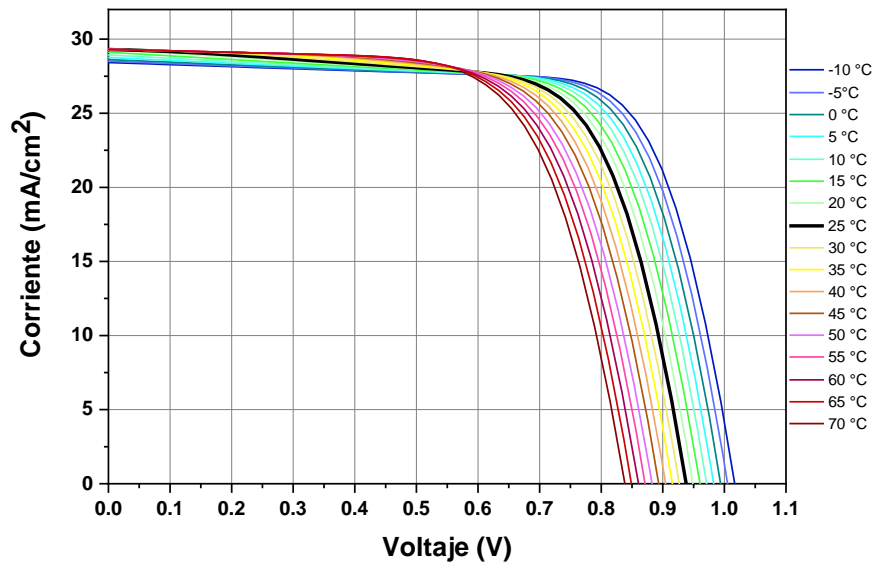


Figura 4.15. Curvas I-V obtenidas al variar la temperatura de operación de la celda fotovoltaica.

**Tabla 4.7 Resumen del comportamiento de la celda fotovoltaica con la variación de temperatura.**

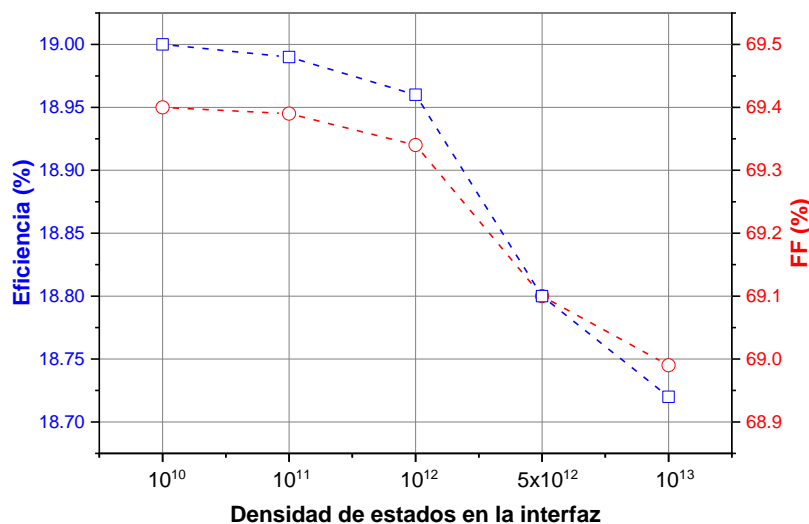
°C	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA)	FF	η (%)
-10	1.02	28.42	73.89	21.36
-5	1.01	28.51	73.35	21.03
0	0.99	28.63	72.74	20.70
5	0.98	28.77	71.99	20.35
10	0.97	28.93	71.33	20.05
15	0.96	29.12	70.51	19.72
20	0.95	29.26	69.91	19.42
25	0.94	29.30	69.49	19.10
30	0.93	29.31	69.19	18.80
35	0.92	29.31	68.94	18.51
40	0.90	29.31	68.63	18.20
45	0.89	29.31	68.45	17.93
50	0.88	29.31	68.16	17.63
55	0.87	29.31	68.04	17.38
60	0.86	29.31	67.83	17.11
65	0.85	29.31	67.72	16.86
70	0.84	29.31	67.61	16.62

Se observa a partir de la figura 4.15 que al aumentar la temperatura hay una disminución en el V<sub>oc</sub>, así como una disminución en la eficiencia y en el FF, los valores que toma J<sub>sc</sub> se mantienen con muy poca variación.

Además, se evalúa el efecto que tiene la densidad de estados de la interfaz entre la unión de *n*-Si y *p*-CuO, la sección transversal de captura de electrones y huecos se mantuvo constante a 10<sup>19</sup>cm y la densidad de estados de la interfaz se estableció en los siguientes valores 10<sup>10</sup>, 10<sup>11</sup>, 10<sup>12</sup>, 5x10<sup>12</sup>, 10<sup>13</sup> y 5x10<sup>13</sup> cm<sup>2</sup> [83]. En la Tabla 4.8 se presentan los valores obtenidos con varias densidades de estado de interfaz.

**Tabla 4.8 Resumen de parámetros obtenidos por la variación de las densidades de estado en la interfaz.**

Densidad de estados en la interfaz	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eff (%)
10 <sup>10</sup>	0.934	29.308	69.40	19.00
10 <sup>11</sup>	0.934	29.308	69.39	18.99
10 <sup>12</sup>	0.933	29.308	69.34	18.96
5x10 <sup>12</sup>	0.928	29.307	69.10	18.80
10 <sup>13</sup>	0.926	29.307	68.99	18.72



**Figura 4.16 Variación de eficiencia y FF generadas por diferentes valores en la densidad de estados de la interfaz**

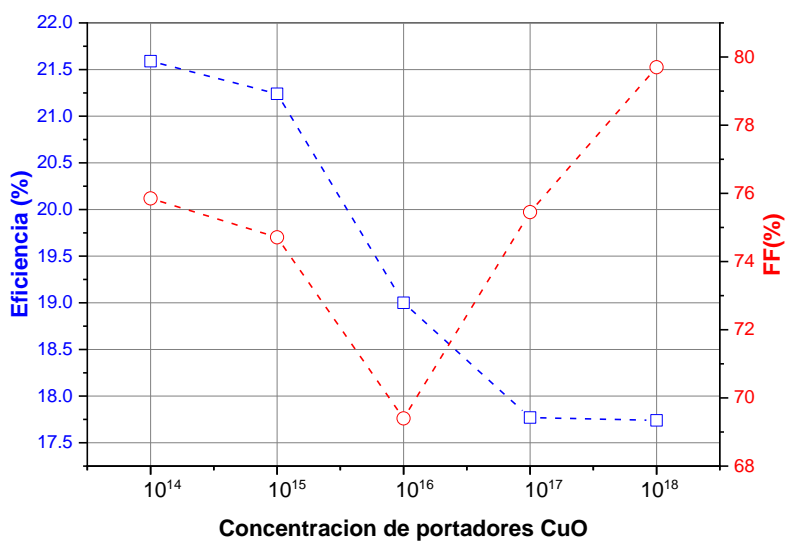
Finalmente se evaluó el comportamiento de la fotocelda al variar la concentración de portadores en la capa tipo *p*-CuO y tipo *n*-Si. Primero se fijó la concentración de portadores en la capa *n*-Si en 10<sup>16</sup> (1/cm<sup>3</sup>) y se varió la concentración de portadores en la capa tipo *p*-CuO.

De la misma forma que se observó en la figura 4.9, en la figura 4.16 se observa una disminución en la eficiencia de la celda cuando hay un incremento en la concentración de portadores llegando a un valor mínimo cuando se tiene una concentración de 10<sup>17</sup> (1/cm<sup>3</sup>). La disminución de la eficiencia de la celda puede ser debido nuevamente a la dispersión de

portadores por impurezas ionizadas (figura 4.16). Sin embargo, debido a que en esta ocasión se está trabajando con películas delgadas, no se alcanza una corriente de arrastre, por lo que tampoco se logra un incremento de la eficiencia de dicha celda cuando se incrementa la concentración de portadores comportamiento que puede ser observado en la figura 4.16.

**Tabla 4.9 Resumen de datos obtenidos por la variación de portadores en la capa tipo  $p$ -CuO.**

Concentración de portadores en $p$ -CuO	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eff (%)
$10^{14}$	1.013	28.102	75.85	21.59
$10^{15}$	1.008	28.195	74.71	21.24
$10^{16}$	0.934	29.308	69.40	19.00
$10^{17}$	0.803	29.310	75.45	17.77
$10^{18}$	0.760	29.300	79.70	17.74



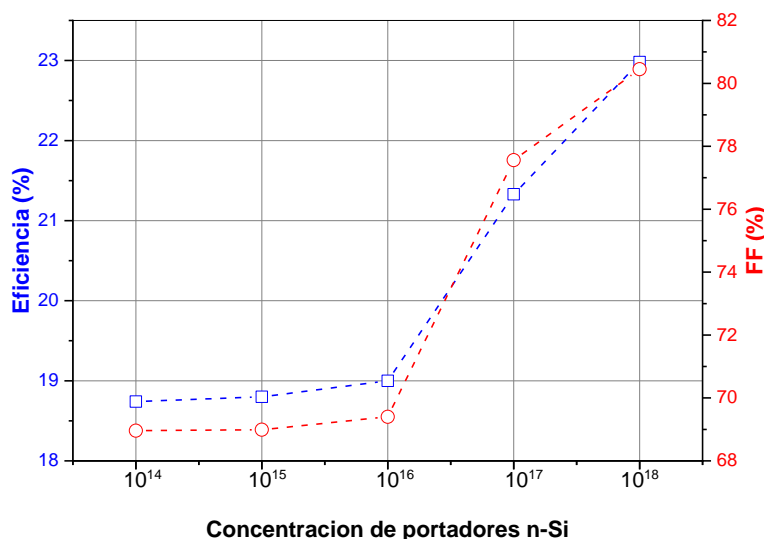
**Figura 4.17 Comportamiento de eficiencia y FF al variar la concentración de portadores en la capa tipo  $p$ -CuO**

Posteriormente, se dejó fija la concentración de portadores en la capa  $p$ -CuO en  $10^{16}$  ( $1/\text{cm}^{-3}$ ) y se varió la concentración de portadores en la capa tipo  $n$ -Si. La tabla 4.10 muestra el resumen de los parámetros obtenidos y en la Figura 4.18 se observa la variación de la eficiencia

y el FF. En esta ocasión se observó a partir de la figura 4.8 un incremento en la concentración de portadores por arriba de  $10^{16}$  en la capa tipo *n*-Si provocando un aumento de la eficiencia de la celda. Al respecto cabe recordar que en materiales semiconductores degenerados existe una disminución de la banda prohibida, por lo que una mayor cantidad de portadores tienden a alcanzar la banda de conducción y son recolectados, situación que podría estar sucediendo en este caso.

**Tabla 4.10 Resumen de datos obtenidos por la variación de portadores en la capa tipo *n*-Si.**

Concentración de portadores en <i>p</i> -CuO	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eff (%)
$10^{14}$	0.929	29.310	68.96	18.74
$10^{15}$	0.930	29.310	68.99	18.80
$10^{16}$	0.934	29.308	69.40	19.00
$10^{17}$	0.972	28.309	77.56	21.33
$10^{18}$	1.014	28.169	80.45	22.98



**Figura 4.18 Comportamiento de eficiencia y FF debido a la variación en la concentración de portadores en la capa tipo *n*-Si.**

### 4.3 Simulación de la tercera heteroestructura $p$ -CuO/ $n$ -Si

La tercera heteroestructura corresponde a una celda fotovoltaica de película delgada en donde la capa ventana es de Silicio tipo  $n$ , se variaron los espesores de ambas capas para analizar y graficar su rendimiento. Para el contacto frontal se utilizó titanio (Ti) y como contacto posterior  $WO_3$ , los parámetros utilizados corresponden a los descritos en la tabla 3.1. En la figura 4.19 se observa el comportamiento de la eficiencia al mantener valores fijos en la capa de Si y variar la capa de CuO, y en la figura 4.20 se observa el comportamiento de la eficiencia al mantener valores fijos en la capa de CuO y variar la capa de Si.

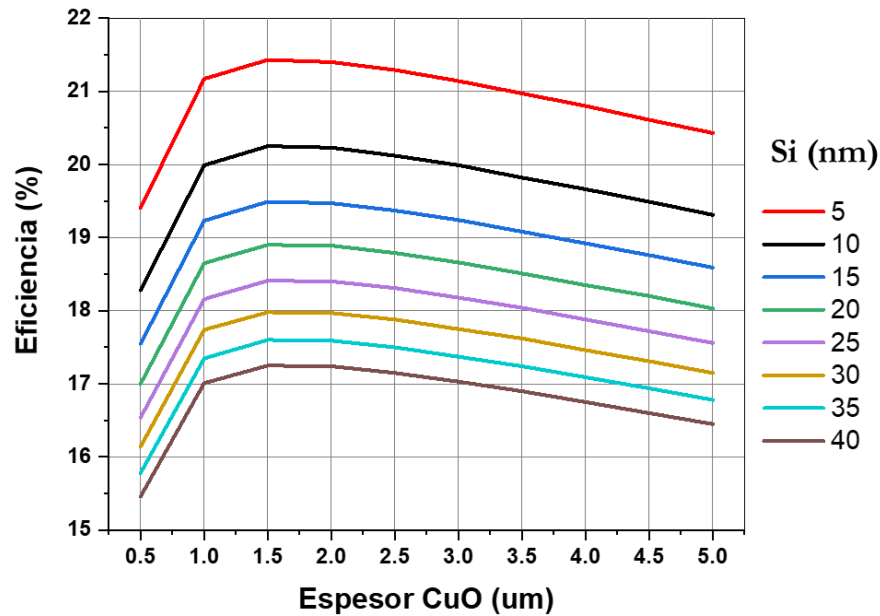


Figura 4.19. Comportamiento de la eficiencia a la variación del espesor de CuO.

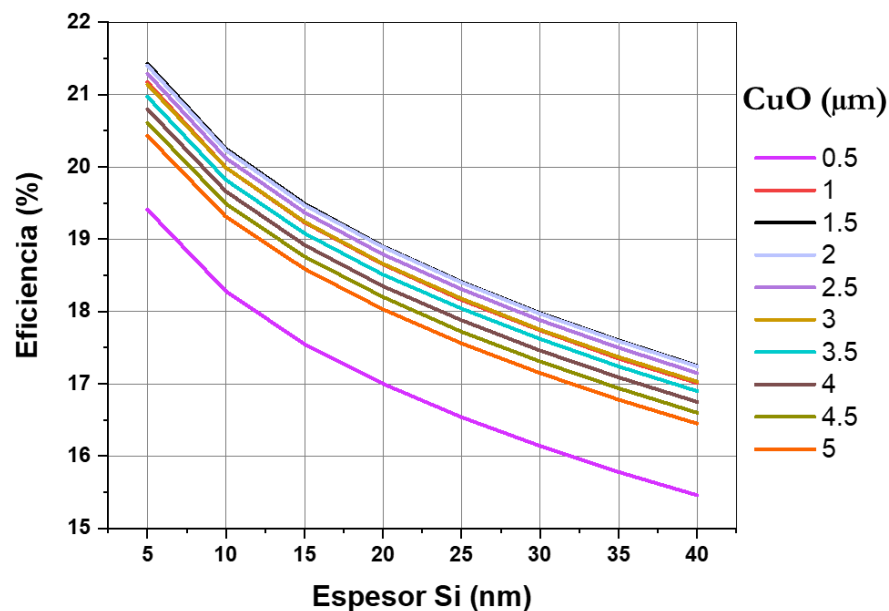


Figura 4.20. Comportamiento de la eficiencia a la variación del espesor de Si.

Se observa que para el espesor de Si en 0.5 nm se obtienen las eficiencias más altas, mientras que la eficiencia a causa de la variación del espesor en la capa de CuO presenta un pico más alto en 1.5 μm.

Se tomaron como espesores de la celda fotovoltaica 10 nm en la capa tipo *n* (Silicio) y 1.5 μm en la capa tipo *p* (CuO), con estos valores se obtuvo su curva I-V y los parámetros  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF,  $\eta$ ,  $V_M$ ,  $I_M$  y potencia, la simulación se realizó a una temperatura de 300 K, figura 4.21 y tabla 4.11.

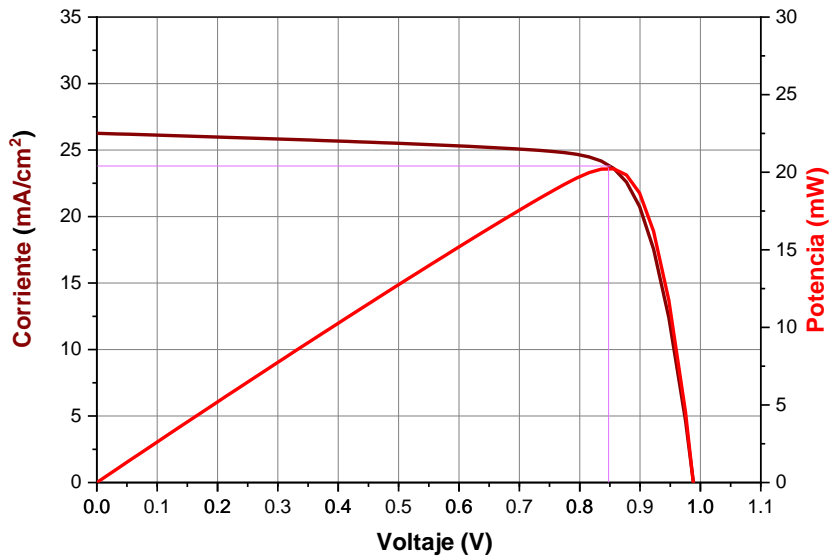


Figura 4.21. Curvas características I-V y Potencia.

Tabla 4.11 Resumen de parámetros obtenidos.

Parámetros obtenidos de la curva I-V		
$V_{OC} =$	0.99	Volt
$J_{SC} =$	26.26	$\text{mA}/\text{cm}^2$
FF =	77.95	%
$\eta =$	20.25	%
$V_M =$	0.85	Volt
$J_M =$	23.89	$\text{mA}/\text{cm}^2$
P =	20.25	mW

Con estos mismos espesores se obtuvo su curva en oscuridad, figura 4.22 en la cual se observa que su comportamiento en oscuridad corresponde al de un diodo, siendo esto nuevamente característico de los dispositivos fotovoltaicos.

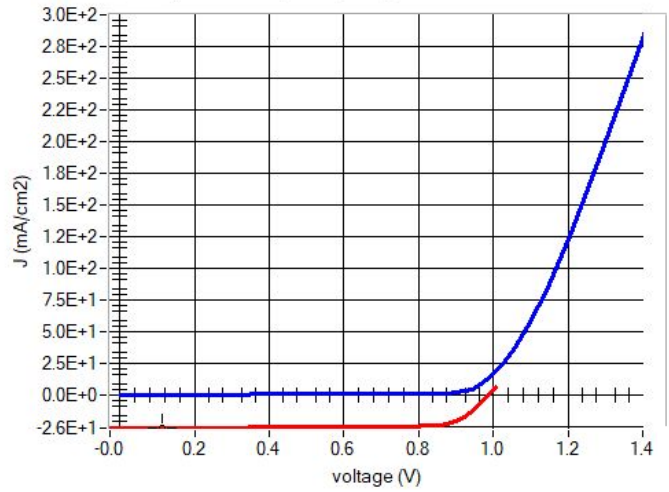


Figura 4.22. Curva I-V en oscuridad (línea azul) e iluminación (línea roja).

Posteriormente se realiza la simulación variando las condiciones de temperatura de la celda fotovoltaica, el intervalo utilizado fue de  $-10^{\circ}\text{C}$  (263.15 K) a  $70^{\circ}\text{C}$  (343.15 K), las gráficas I-V con su comportamiento se observan en la Figura 4.23. La tabla 4.12 muestra el comportamiento de su eficiencia.

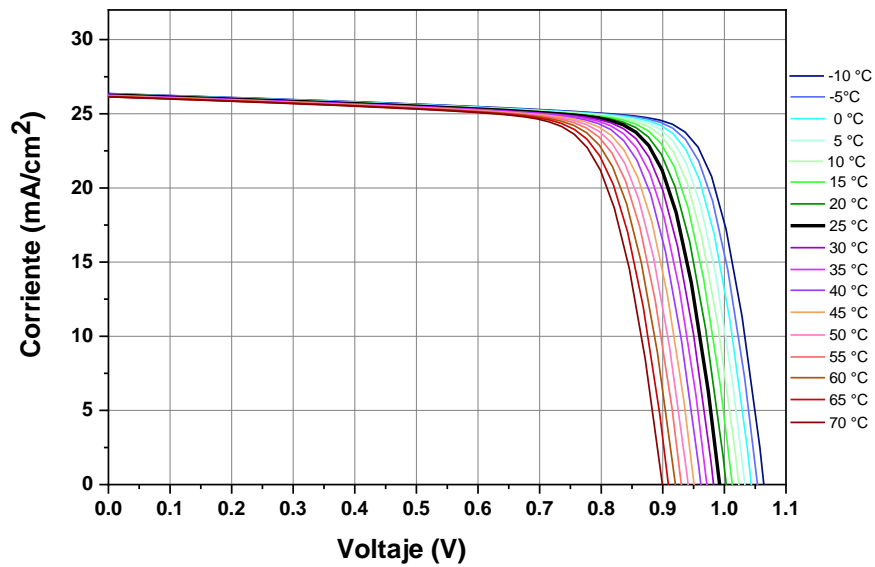


Figura 4.23. Curvas I-V obtenidas al variar la temperatura de operación de la celda fotovoltaica.

**Tabla 4.12 Resumen del comportamiento de la celda fotovoltaica con la variación de temperatura.**

°C	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA)	FF	η (%)
-10	1.06	26.36	79.43	22.29
-5	1.05	26.35	79.23	22.01
0	1.04	26.33	79.03	21.73
5	1.03	26.32	78.85	21.46
10	1.02	26.31	78.64	21.18
15	1.01	26.29	78.45	20.91
20	1.00	26.28	78.23	20.63
25	0.99	26.26	78.03	20.35
30	0.98	26.25	77.81	20.07
35	0.97	26.24	77.60	19.80
40	0.96	26.22	77.38	19.52
45	0.95	26.21	77.16	19.25
50	0.94	26.19	76.93	18.97
55	0.93	26.18	76.70	18.69
60	0.92	26.17	76.46	18.42
65	0.91	26.15	76.21	18.14
70	0.90	26.14	75.98	17.86

Se observa que al aumento de temperatura corresponde un decremento en V<sub>oc</sub>, así como una disminución en eficiencia y en FF, los valores que toma J<sub>sc</sub> se mantienen con muy poca variación.

Además, se evaluó el efecto que tiene la densidad de estados de la interfaz entre la unión de *p*-CuO y *n*-Si, la sección transversal de captura de electrones y huecos se mantuvo constante a 10<sup>19</sup>cm y la densidad de estados de la interfaz se estableció en los siguientes valores 10<sup>10</sup>, 10<sup>11</sup>, 10<sup>12</sup>, 5x10<sup>12</sup>, 10<sup>13</sup> y 5x10<sup>13</sup> cm<sup>2</sup> [83]. En la Tabla 4.13 se presentan los valores obtenidos con varias densidades de estado de interfaz.

**Tabla 4.13 Resumen de parámetros obtenidos por la variación de estados en la interfaz de la unión *p*-CuO/*n*-Si.**

Densidad de estados en la interfaz	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA)	FF (%)	Eff (%)
10 <sup>10</sup>	0.989	26.259	77.96	20.25
10 <sup>11</sup>	0.989	26.259	77.96	20.25
10 <sup>12</sup>	0.989	26.259	77.96	20.25
5x10 <sup>12</sup>	0.989	26.259	77.96	20.25
10 <sup>13</sup>	0.989	26.259	77.96	20.25
5x10 <sup>13</sup>	0.989	26.259	77.96	20.25

Se observa que a diferencia de la primera y segunda heteroestructuras simuladas anteriormente, la influencia de la densidad de estados en la interfaz de la unión entre *p*-CuO y *n*-Si no afectó el rendimiento de nuestro dispositivo fotovoltaico.

Finalmente se evaluó el comportamiento de la fotocelda al variar la concentración de portadores en la capa tipo *p*-CuO y tipo *n*-Si. Primero se dejó fija la concentración de portadores en la capa *n*-Si en 10<sup>16</sup> (1/cm<sup>3</sup>) y se varió la concentración de portadores en la capa tipo *p*-CuO.

**Tabla 4.14 Resumen de parámetros obtenidos debido a la variación en la concentración de portadores de la capa tipo *p*-CuO.**

Concentración de portadores en <i>p</i> -CuO	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA)	FF (%)	Eff (%)
10 <sup>14</sup>	0.996	24.653	62.93	15.45
10 <sup>15</sup>	0.995	25.245	68.35	17.17
10 <sup>16</sup>	0.989	26.259	77.96	20.25
10 <sup>17</sup>	0.952	26.865	79.88	20.43
10 <sup>18</sup>	0.779	27.957	78.90	17.88

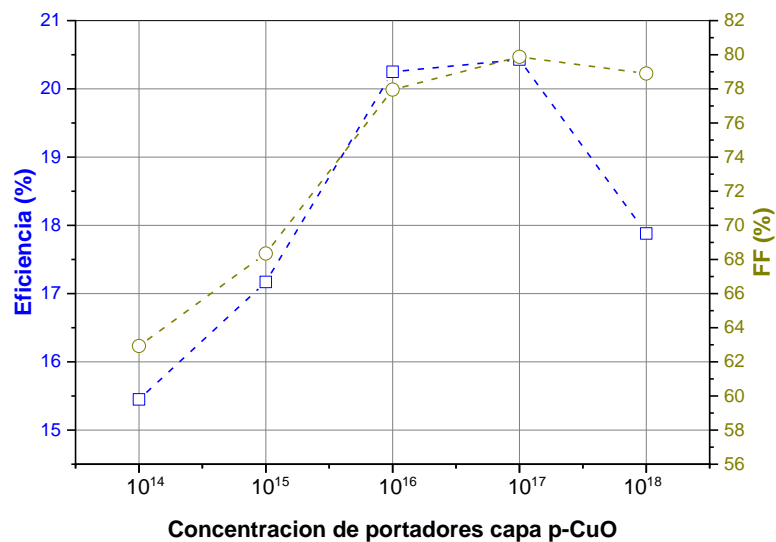


Figura 4.24. Comportamiento de la eficiencia y el FF debido a la variación en la concentración de portadores de la capa tipo *p*-CuO.

Posteriormente se dejó fija la concentración de portadores en la capa *p*-CuO en  $10^{16}$  ( $1/\text{cm}^{-3}$ ) y se varió la concentración de portadores en la capa tipo *n*-Si. En esta ocasión se observó una mejora en la eficiencia de la celda fotovoltaica cuando se incrementa la concentración de portadores. Este incremento de la eficiencia podría ser explicado con base al valor de la energía de banda prohibida que presenta el silicio (1.1 eV) debido a que un valor reducido de la banda prohibida en la capa frontal provoca una recolección eficiente de los portadores y por lo tanto una mejora en la respuesta fotovoltaica de la celda.

Tabla 4.15 Resumen de parámetros obtenidos debido a la variación en la concentración de portadores de la capa tipo *n*-Si.

Concentración de portadores en <i>p</i> -CuO	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA)	FF (%)	Eff (%)
1.00E+14	0.9892	26.2580	77.95	20.25
1.00E+15	0.9892	26.2587	77.95	20.25
1.00E+16	0.9892	26.2587	77.95	20.25
1.00E+17	0.9893	26.2591	77.96	20.25
1.00E+18	0.9902	26.2633	78.01	20.29

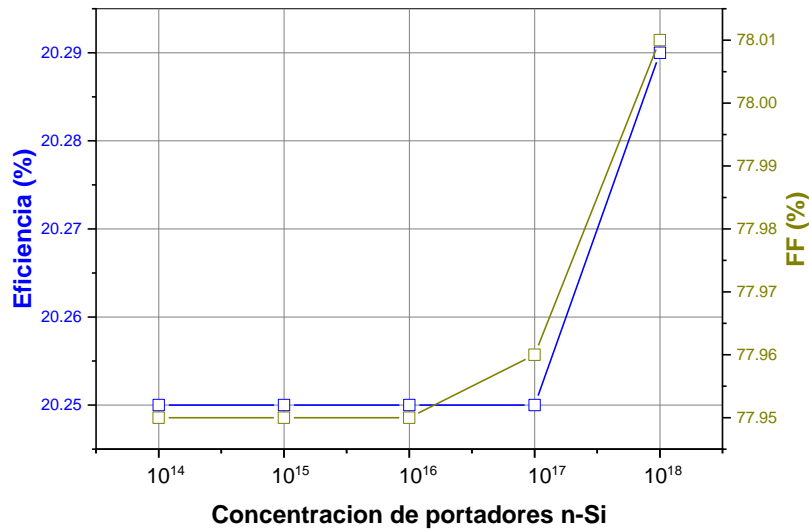


Figura 4.25. Comportamiento de la eficiencia y el FF debido a la variación en la concentración de portadores de la capa tipo *n*-Si

## 4.4 Comparativa entre las heteroestructuras simuladas.

Se realiza una comparativa entre las tres heteroestructuras para observar su comportamiento ante la variación de temperatura, así como sus parámetros obtenidos, en la figura 4.26 se presenta la comparación de las curvas I-V y en la tabla 4.16 se muestran los parámetros principales.

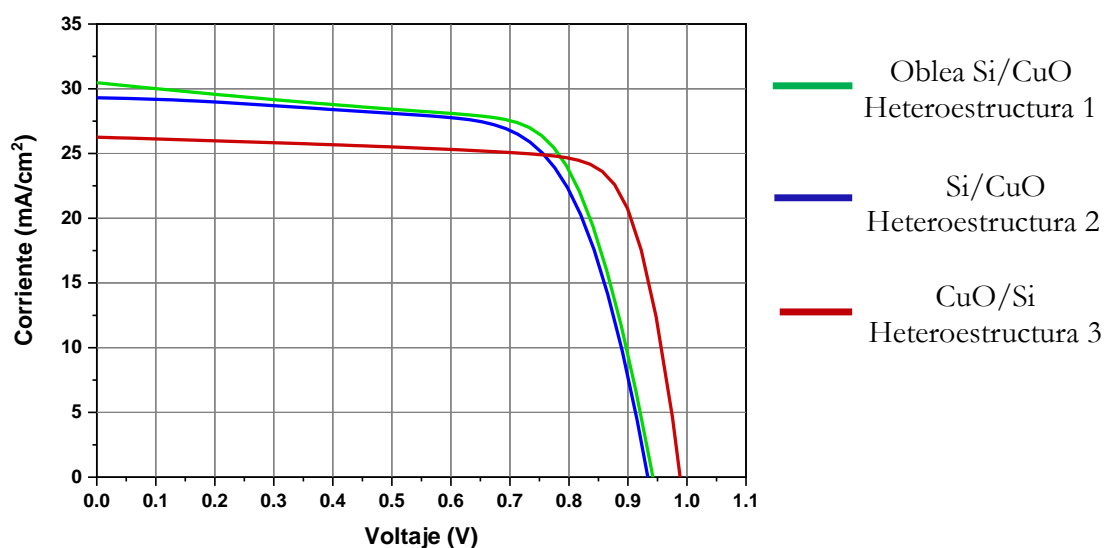


Figura 4.26 Comparativa de curvas I-V de las tres heteroestructuras simuladas

Tabla 4.16. Resumen de parámetros de las tres heteroestructuras simuladas

Celda fotovoltaica	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
<span style="color: green;">—</span> Oblea Si/CuO	0.94	30.47	69.28	19.89
<span style="color: blue;">—</span> Si/CuO	0.93	29.31	69.39	18.99
<span style="color: red;">—</span> CuO/Si	0.99	26.26	77.95	20.25

La celda fotovoltaica correspondiente a la heteroestructura 3 es la que presenta un mejor valor en su  $\eta$  y en su factor de llenado.

En la Figura 4.27 se observa el comportamiento de la potencia de estas heteroestructuras y la tabla 4.17 muestra los parámetros principales.

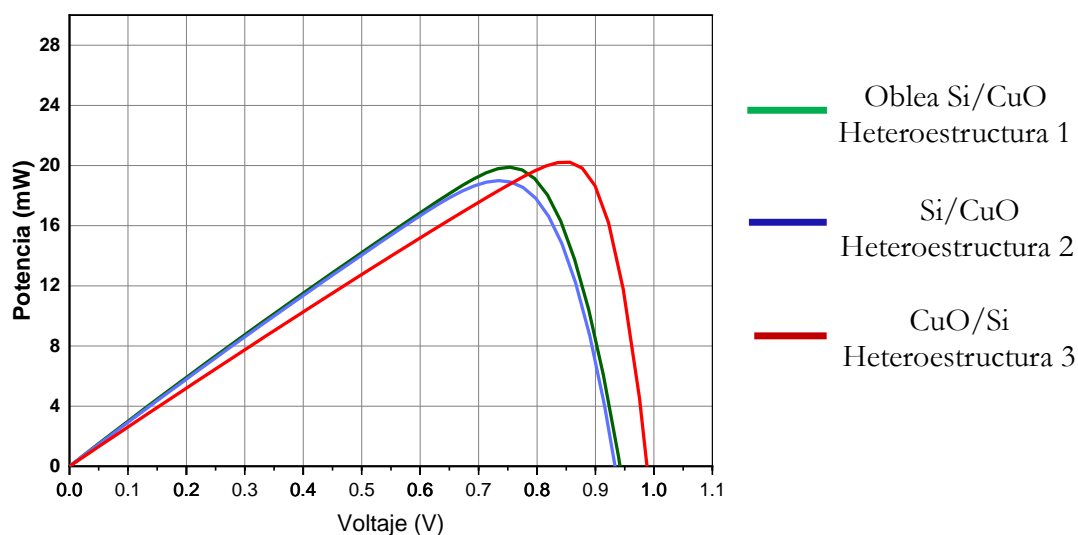


Figura 4.27 Comparativa de curvas de potencia de las tres heteroestructuras simuladas.

Tabla 4.17. Resumen de parámetros de las tres heteroestructuras simuladas.

Celda fotovoltaica	P (mW)	$V_M$ (V)	$J_M$ (mA/cm <sup>2</sup> )
Oblea Si/CuO	19.89	0.75	26.39
Si/CuO	19.00	0.73	25.88
CuO/Si	20.25	0.85	23.89

Se observan curvas similares para las heteroestructuras simuladas pero la celda fotovoltaica correspondiente a la heteroestructura 3 es la que presenta un mejor valor de potencia.

En la figura 4.28 se aprecia el comportamiento de las tres heteroestructuras con respecto a la variación de la temperatura, se observa que la heteroestructura 3 que presento una eficiencia un poco más alta se mantiene así aun con los cambio de temperatura.

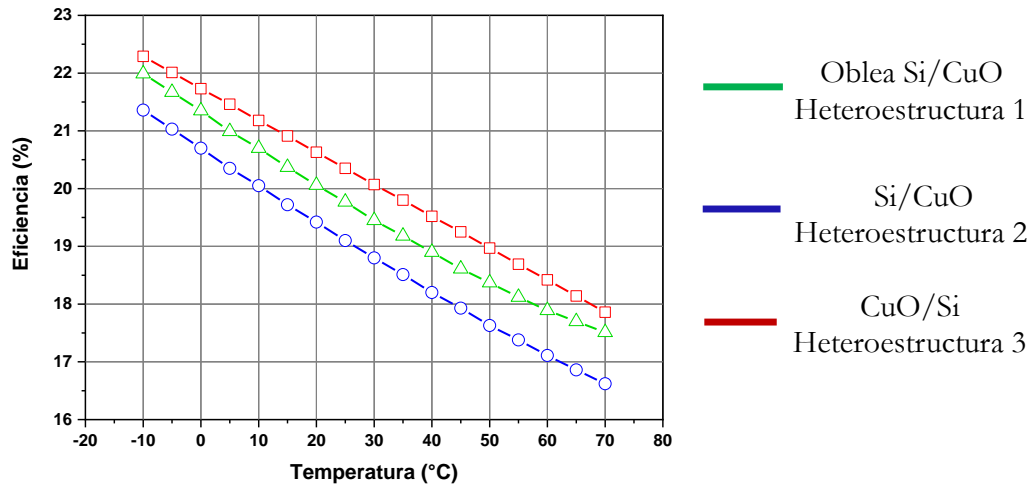
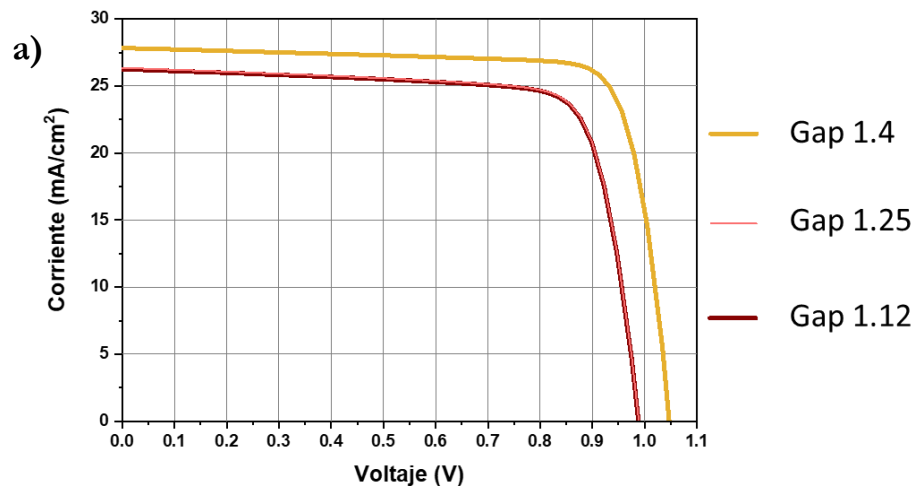


Figura 4.28. Grafica con comparativa de la variación de la eficiencia ( $\eta$ ) ocasionada por la variación de la temperatura.

## 4.5 Influencia de la variación del Gap en Si.

Una de las limitaciones del silicio en las aplicaciones fotovoltaicas es debido a su banda prohibida indirecta que implica la participación de fonones en los procesos de recombinación, este comportamiento se ve afectado cuando el silicio es llevado a escalas nanométricas, para lo cual es de importancia tener en cuenta las propiedades específicas de los conjuntos de nanopartículas, como son su distribución de tamaño y los efectos de tamaño cuántico.

Para la heteroestructura 3 debido a que el espesor en la capa de silicio es de 10 nm se considera la posible variación del gap [84] por lo que en la figura 4.29 se aprecia la comparación de la curva I-V obtenida al simular esta heteroestructura considerando tres valores diferentes de gap para el silicio y sus parámetros principales (ver en la tabla 4.18).



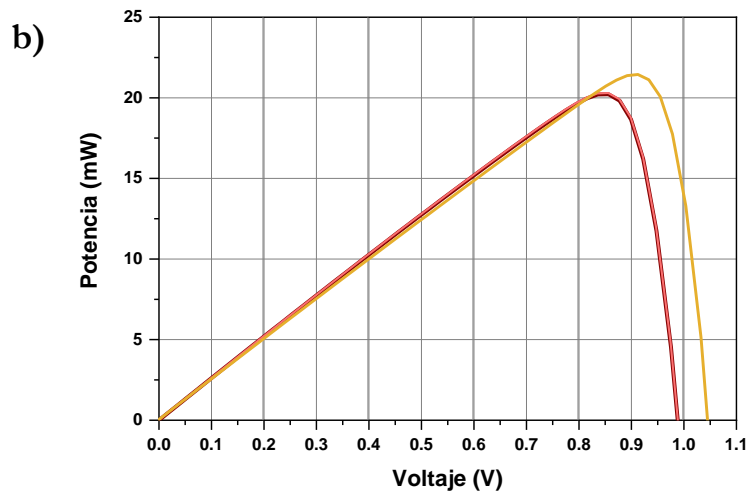


Figura 4.29. Influencia por la variación del Gap del Si en curvas obtenidas

a) Curvas I-V, b) Potencia.

Tabla 4.18 Parámetros obtenidos para variación en el Gap debidas al tamaño de la partícula.

Tamaño partícula	Gap (Si)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA)	FF	P (mW)	Eff (%)
— Bulk	1.12	0.99	26.26	77.96	20.25	20.25
— $\approx$ 9.8 nm	1.25	0.99	26.36	77.88	20.32	20.32
— $\approx$ 4.3 nm	1.40	1.05	27.84	80.86	23.59	23.60

# Capítulo 5

---

---

## 5.1 Conclusiones.

De los resultados obtenidos al realizar las simulaciones de las tres heteroestructuras formadas por la unión  $n$ -Si / $p$ -CuO se concluye lo siguiente:

1. En la heteroestructura que se obtuvo a partir de la unión de una oblea tipo  $n$  de Silicio y una capa tipo  $p$ -CuO es posible alcanzar eficiencias de hasta un 20% tal como ha sido reportado en la literatura.
2. Es posible obtener una fotocelda de película delgada utilizando los materiales propuestos para realizar la unión formada por  $n$ -Si/ $p$ -CuO. La cual presenta parámetros de operación similares a los que se obtienen de la fotocelda fabricada sobre una oblea de Si, ofreciendo así la posibilidad de utilizar menos material para la construcción de la fotocelda.
3. La heteroestructura propuesta (tercera heteroestructura) en la cual, la capa ventana es de material tipo  $p$ -CuO presenta los mejores parámetros de operación.
4. La tercera heteroestructura fue diseñada con una capa muy delgada de material tipo  $n$ -Si (5nm – 10 nm), logrando efectos de confinamiento cuántico, con lo que es posible alcanzar hasta un 23.6 % de valor teórico para la eficiencia del dispositivo fotovoltaico.
5. La tercera heteroestructura ( $p$ -CuO/ $n$ -Si) se ve menos afectada con el incremento en la densidad de estados en la interfaz, esto la hace más atractiva para una aplicación a corto plazo en una fotocelda.

## 5.2 Trabajo a futuro.

En base a los resultados obtenidos en las simulaciones realizadas como trabajo a futuro se plantea realizar la construcción de la fotocelda con una configuración de la tercer heteroestructura estudiada, buscando replicar los valores físicos para los cuales se obtienen las mejores eficiencias. Además de realizar una comparación y buscar los factores que afectan en la diferencia de los parámetros obtenidos al realizar la implementación.

## Referencias

- [1] B. Sorensen, Renewable Energy 1st ed. 1979, London: Academic Press.
- [2] S. Mekhilef, R. Saidur and A. Safari, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, volumen 15, 2011, pags. 1777-1790.
- [3] F. Ahmed, A. Q. Al Amin, M. Hasanuzzaman and R. Saidur, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, volumen 25, 2013, pags 698-707.
- [4] P. Frankl and S. Nowak, Technology roadmap: Solar Photovoltaic Energy: OECD/IEA, 2020.
- [5] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhun, N. A. Bojarczuk, S. Jay Chey and S. Guha, *Research and Applications*, volumen 21, 2013, pags,72-76.
- [6] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chey, N. A. Bojarczuk, D. Mitzi and S. Guha, *Applied Physics Letters*, volumen 97, 2010, pags. 143508-1-143508-3.
- [7] G. K. Dalapati, A. Kumar, C. C. Tan, S. L. Liew, P. Sonar, H. L. Seng, H. K. Hui, S. Tripathy and D. Z. Chi, *ACS applied Materials and Interfaces*, volumen 5, 2013, pags. 5455-5460.
- [8] G. K. Dalapati, S. L. Liew, A. S. W. Wong, Y. Chai, S. Y. Chiam and D. Z. Chi, *Applied Physics Letters*, volumen 98, 2011, pags. 013501-013507.
- [9] J. Boucle, P. Ravirajan and J. Nelson, *Journal of Materials Chemistry*, volumen 17, 2007, pags. 3141-3153.
- [10] B.D. Yuhas and P.Yang, *Journal of the American Chemical Society*, volumen 131, 2009, pags. 3756-3761.
- [11] K. P. Musselman, A. Wisnet, D. C. Iza, H. C. Hesse, C. Scheu, J. L. Macmanus-Driscoll and L. Schmidt- Mende, *Advanced Materials*, volumen 22, 2010, pags. E254-E258.
- [12] J. Cui and U. J. Gibson, *The Journal of Physical Chemistry C*, volumen 114, 2010, pags. 6408-6412.
- [13] E. Assmann, P. Blaha, R. Laskowski, K. Held, S. Okamoto and G. Sangiovanni, *Physical Review Letters*, volumen 110, 2013, pags.078701-1-078701-5.
- [14] K. P. Musselman, A. Marin, A. Wisnet, C. Scheu, J. L. MacManus-Driscoll and L.Schmidt-Mende, *Advanced Functional Materials*, volumen 21, 2011, pags. 573-582.
- [15] D. M. Bagnall and M. Boreland, *Energy Policy*, volumen 36, 2008, pags. 4390-4396.
- [16] X. Wang, K. Q. Peng, X. J. Pan, X. Chen, Y. Yang, L. Li, X. M. Meng, W. J. Zhang and S. T. Lee, *Angew. Chem., Int. Ed.*, volumen 50, 2011, pags. 9861-9865.
- [17] C. Xie, X. Zhang, K. Ruan, Z. Shao, S. S. Dhaliwal, L. Wang, Q. Zhang, X. Zhang and J. Jie, *J Mater. Chem. A*, volumen 1, 2013, pags.15348-15354.

- [18] Y. Liu, A. Das, S. Xu, Z. Lin, C. Xu, Z. L. Wang, A. Rohatgi and C. P. Wong, *Adv. Energy Mater.*, volumen 2, 2012, pags. 47-51.
- [19] A. G. Aberle, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, volumen 65, 2001, pags. 239-248.
- [20] Cyrus Wadia, A. Paul Alivisatos and Daniel M. Kammen, *Environ, Sci. Technol.*, volumen 43, 2009, pags. 2072-2077.
- [21] D. K. Zhang, Y. C. Liu, Y. L. Liu, H. Yang, *Physica B*, Volumen 178, 2004, pags. 178-183.
- [22] A. E. Rakhshani, *Solid State Electron*, volumen 29, 1986, pags. 7-17.
- [23] H. Raebiger, S. Lany, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, volumen 76, 2007, pags. 045209-1-045209-5.
- [24] Peiwei Lv, Weifeng Zheng, Limei Lin, Fuchuan Peng, Zhigao Huang, Fachun Lai, *Physica B*, volumen 406, 2011, pags. 1253-1257.
- [25] A.E. Becquerel, *Comptes Rendus de LAcademie des Sciences*, volumen 9, 1839, pags. 145-149.
- [26] Alfred R. William, *Nature*, 1, 1873, pag.303.
- [27] W. G Adams and R. E. Day, *Proceedings of the Royal Society of London*, volumen 13-14, 1876, pags. 113-117.
- [28] Charles E. Fritts, American Journal of Science, volumen 26, 1883, pags. 465-472.
- [29] H. Hertz, *J. Schneider*, volumen 31, 1887, pags. 983-1000.
- [30] A. Einstein, *Annalen der Physik*, volumen 4, 1905, pags. 891-921.
- [31] L. C. Olsen, F. W. Addis, *14<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Conference*, 1982, pags. 250-269.
- [22] H. B. Walter, *Review of Modern Physics*, 1951, pags. 203-208.
- [33] E. K. Muller, N. P. Path, *Journal electrochem. Society*, 1963, pags., 110-969.
- [34] H. Zhu, J. Wei, K. Wang and D. Wu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, volumen 93, 2009, pags. 1461-1470.
- [35] Jenny Nelson (2003). *“The Physics of Solar Cells”*. Ed. Imperial College Press.
- [36] Fritz Kasten and Andrew T. Ypung, *Applied Optics*, volumen 28, 1989, pags. 4735-4738.
- [37] David L. King, Jay A. Kratochvil and William E. Boyson, *Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM*, 1997, pags. 1-6.
- [38] Duffie, J. & Beckman, W. (2006) *Solar Engineering of Thermal Processes. 3. Ed.* John Wiley & Sons.
- [39] Fraunhofer ISE (2008) Fraunhofer ISE CalLab PV Cells changes to new spectral distribution in IEC 60904-3 standard.

- [40] C. Honsberg and S. Bowden, "PV Education."
- [41] S. R. Rummel and T. J. McMahon, *AIP Conference Proceedings*, volumen 353, 2008, pags. 581-586.
- [42] Edson L. Meyer and E. Ernest van Dyk, *IEEE Transactions on Reliability*, volumen 53, 2004, pags. 83-92.
- [43] S. R. Rummel and T. J. McMahon, *13th NREL Photovoltaics Program Review*, Lakewood, CO, 1995.
- [44] E. L. Meyer and E. E. Van Dyk, *Renewable Energy*, volumen 28, 2003, pags. 1455-1469.
- [45] C. Radue, E. E. van Dyk, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, volumen 91, 2007, pags. 129-136.
- [46] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, volumen 22, 2014, pags. 701-710.
- [47] T. Saga, *NPG Asia Materials*, volumen 2, 2010, pags. 96-102.
- [48] C. Wadia, A. Paul Alivisatos and Daniel M. Kammen, *Environmental Science & Technology*, volumen 43, 2009, pags. 2072-2077.
- [49] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. Jay Chey and S. Guha, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, volumen 21, 2013, pags. 72-76.
- [50] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chey, N. A. Bojarczuk, D. Mitzi and S. Guha, *Applied Physics Letters*, volumen 97 (14), 2010, pags. 143508-1-143508-3.
- [51] G. K. Dalapati, A. Kumar, C. C. Tan, S. L. Liew, P. Sonar, H. L. Seng, H. K. Hui, S. Tripathy, and D. Z. Chi, *ACS applied materials & interfaces*, volumen 5, 2013, pags. 5455-5460.
- [52] G. K Dalapati, S. L Liew, A. S. W. Wong, Y. Chai, S. Y. Chiam, and D. Z. Chi, *Applied Physics Letters*, volumen 98, 2011, pags. 013507-1-013507-3.
- [53] J. Boucle, P. Ravirajan, and J. Nelson, *Journal of Materials Chemistry*, volumen 17, 2007, pags. 3141-3153.
- [54] B. D. Yuhas, and P. Yang, *Journal of the American Chemical Society*, volumen 131, 2009, pags. 3756-3761.

- [55] K. P. Musselman, A. Wisnet, D. C. Iza, H. C. Hesse, C. Scheu, J. L. MacManus- Driscoll, and L. Schmidt-Mende, *Advanced Materials*, volumen 22, 2010, pags. E254–E258.
- [56] J. Cui, and U. J. Gibson, *The Journal of Physical Chemistry C*, volumen 114, 2010, pags. 6408–6412.
- [57] E. Assmann, P. Blaha, R. Laskowski, K. Held, S. Okamoto, and G. Sangiovanni, *Physical Review Letters*, volumen 110, 2013, pags. 078701-1-078701-4.
- [58] K. P. Musselman, A. Marin, A. Wisnet, C. Scheu, J. L. MacManus-Driscoll, and L. Schmidt Mende, *Advanced Functional Materials*, volumen 21, 2011, pags. 573–582.
- [59] S. Chandrasekaran, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, volumen 109, 2013, pags. 220-226.
- [60] T. Jiang, T. Xie, L. Chen, Z. Fu and D. Wang, *Nanoscale*, volumen 5, 2013, pags. 2938-2944.
- [61] K. Cheng, Q. Li, J. Meng, X. Han, Y. Wu, S. Wang, L. Qian, and Z. Du, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, volumen 116, 2013, pags. 120–125.
- [62] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci and R. Vasanthi, *Applied Physics Letters*, volumen 88, 2006, pags. 163502-1-163502-2.
- [63] Y. Peng, Z. Zhang, T. V. Pham, Y. Zhao, P. Wu and J. Wang, *Journal of Applied Physics*, volumen 111, 2012, pags. 103708-1-103708-5.
- [64] L. Zhang, L. McMillon, J. McNatt, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, volumen 108, 2013, pags. 230–234.
- [65] C. Carel, M. Mouallem-Bahout, J. Gaudé, *Solid State Ionics*, volumen 117, 1919, pags. 47–55.
- [66] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, Th. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Blasing, A. Krost, S. Shokovets, C. Muller, and C. Ronning, *Physica Status Solidi B*, volumen 249, 2012, pags. 1487–1509.
- [67] T. Oku, R. Motoyoshi, K. Fujimoto, T. Akiyama, B. Jeyadevan, and J. Cuya, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 72, 2011, pags. 1206-1211.

- [68] M. Izaki, M. Nagai, K. Maeda, F. B. Mohamad, K. Motomura, J. Sasano, T. Shinagawa, and S. Watase, *Journal of The Electrochemical Society*, volumen 158, 2011, pags. D578-D584.
- [69] C. G. Morales-Guio, S. D. Tilley, H. Vrubel, M. Grätzel, X. Hu, *Nature Communications*, volumen 5, 2014, pags. 3059-1-3059-7.
- [70] C. N. Liu, P. Dasgupta, P. Yang, *Chem. Mater.*, volumen 26, 2014, pags. 415–422.
- [71] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Goncalves, P. Barquinha, L. Pereira, N. Franco, E. Alves, R. Martins, and E. Fortunato, *Applied Surface Science*, volumen 254, 2008, pags. 3949–3954.
- [72] J. Pike, S.-W. Chan, F. Zhang, X. Wang, and J. Hanson, *Applied Catalysis A: General*, volumen 303, 2006, pags. 273–277.
- [73] S. Han, H-Y. Chen, L-T. Kuo, and C-H. Tsai, *Thin Solid Films*, volumen 517, 2008, pags. 1195–1199.
- [74] N. Serin, T. Serin, S. Horzum and Y. Celik, *Semiconductor Science and Technology*, volumen 20, 2005, pags. 398–401.
- [75] M. Burgelman, P. Nollet, S. Degrave, *Thin Solid Films*, volumen 361, 2000, pags. 527-532.
- [76] S.M. Sze, K. K. N., “**Physics of semiconductor devices**” 2007.
- [77] Chenming C. Hu, **Modern Semiconductor Devices for Integrated Circuits**, in: 2010.
- [78] R.A. Jabr, M. Hamad, Y.M. Mohanna, Newton-Raphson, *Int. J. Electr. Eng. Educ.* Volumen 44, 2007, pags. 23–33.
- [79] Marc Burgelman, Koen Decock, Alex Niemegeers, Johan Verschraegen, Stefaan Degrave, *SCAPS manual*, 2020, pags. 1-137.
- [80] Hossain, M. I., Alharbi, F. H., & Tabet, N. *Solar Energy*, volumen 120, 2015, pags.370-380.
- [81] Shabu, R., Raj, A. M. E., Sanjeeviraja, C., & Ravidhas, C. *Materials Research Bulletin*, volumen 68, 2015, pags. 1-8.
- [82] J. Sultana, S. Paul, A. Karmakar, R. Yi, G. K. Dalapati and S. Chattopadhyay, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 418, 2016, pags. 380-387.

[83] P Sawicka-Chudy, Z Starowicz, G Wisz, R Yavorskyi, Z Zapukhlyak, M Bester, Ł Glowa, M Sibiński and M Cholewa, *Materials Research Express*, 2019, pags. 2-5.

[84] C. Meier, A. Gondorf, S. Lüttjohann, A. Lorke, and H. Wiggers, *J. Appl. Phys.*, vol. 101, 2007, pags 2-9.