



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**SISTEMA DIVISOR ESPECTRAL PARA EL  
APROVECHAMIENTO MÁXIMO DE LA ENERGÍA EN LA  
CONVERSIÓN FOTOVOLTAICA**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**NOMBRE DEL SUSTENTANTE:  
FERNANDO AYALA MATÓ**

**DIRECTORES: Dr. J. Jesús Escobedo Alatorre**

**Dr. Diego Seuret Jiménez**

**SINODALES: Dr. Álvaro Zamudio Lara**

**CUERNAVACA, MORELOS. ENERO, 2022**

Cuernavaca, Morelos, 16 de noviembre de 2022.

**DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO**  
**EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**P R E S E N T E**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: Sistema divisor espectral para el aprovechamiento máximo de la energía en la conversión fotovoltaica, que presenta el alumno **Fernando Ayala Mato**, para obtener el título de **Doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente  
*Por una humanidad culta*

**DR. PEDRO ANTONIO MÁRQUEZ AGUILAR**

**DR. ÁLVARO ZAMUDIO LARA**

**DRA. MARGARITA TECPOYOTL TORRES**

**DR. JOSÉ ANTONIO MARBÁN SALGADO**

**DR. J GUADALUPE VELASQUEZ AGUILAR**

**DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ**

**DR. J JESÚS ESCOBEDO ALATORRE**

Se adiciona efirma UAEM



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

### Sello electrónico

**DIEGO SEURET JIMENEZ | Fecha:2022-11-16 15:30:58 | Firmante**

ioaB41NISjEr7hHw+F2hlzwmP0fqW12QTW1j4pblLHvWQFvGUjmkaxy7B5XDgDpUR9bpm/IDiW75ggg7cFgB/q6l5/SrbVL709rgdCVV+SqL6wVtst41ofvU2HPq6zE6ZGEh69D0Y4/gJEIAGvAseEeLiuC2ly7oDbZEE8rpxyY1uKZxDOO/S9qCnKQYDj08vc509SR94Pf4LqNKPf7y1Uz8YnUqZQNLvWPwyXppAxY7EFnxhW8LDq+ClotJgzZDCWMLUih10i4U0P+6EXjZ0yxWMLoUx6OUklit5+pnbyRrgVEZalDtdUOrpX/vUNzKhCpcMPB6KvfoVog==

**PEDRO ANTONIO MARQUEZ AGUILAR | Fecha:2022-11-18 12:53:01 | Firmante**

yETdSH7jbK/To+UomxHrQRSIQ0rvLvbZ7hmjXsQ3/PMOONxCwfm6q2GHZ+TNA26D46+f9yP+oodhrRqYNwsd7iisXGFTDS3CWrioqWFTcNvufYlgkUEN6tZqE11Cq1gzoc73HRTC0Cuwr0/qhioQg5T299Xrfjeg5QZ/eF8Y8YSyNicQuIA0RSdWii6RZrF2afs1+Kt20lNtkNqENUthts9EwAmzcQ5N1vdeEpx6NY8k5uQAVJ8B/VesblqTcewpEKoxvFItZQLhTy4Y5rtd+8/vYywPoAR154XTITXJ8X65LjnlbY4qe8pL4bG2NXy1joO3vkKbJNuhk/Jab1w==

**J JESUS ESCOBEDO ALATORRE | Fecha:2022-11-22 10:50:47 | Firmante**

uW6jqEd/wWP1ZGPa7djkMwZSVpN8C5Dv5eB5b7DuqiliYUSPbMULMWSNpLLXbg7nmen75LzKY9TxbGfzNpzNxdm0RjgJMXPuPf6AIW59zI+hLLpff87R5Uitdw0Xg1hzyn6rroR937t8ikySwdFU0XtBujwm826lyppd2KAjSX+pXL/aD+vx/cc2tB/jJQQcz6AsZeovQdi6ycD5pQdybqJ9QknKnBPyu9BpxV44sOitHm/ov1mYJurirN0t7HLyPLZCWHAL/jW/O4u908D7tRv3a5JqfslMPq58MidU/m/TE+cGT+ePdXB18OrthBw0a9sGwHIB0LQNZvK6btQ==

**ALVARO ZAMUDIO LARA | Fecha:2022-11-22 11:56:21 | Firmante**

Bve27yT5+9BSWvBrd77wau5N4gwefmwRxBqWxgwyHSAzO9HFkr8pYilm9lqPxfv9AiDmmKofkbfS1dCS2UWmfrlJlRt0CZnVWZEokq6I57R5ZmKoRuv1B2v/+x6wpv0M4YbQMqtA0IDkkmSZUJkrpBypYSIV72RbDHxo+kYzSyJ2KpA9EKPIgWXEHFh0h9V0QRyohxi0hWTajzkoestNYvtwtx8yBN+PHtp1bW3nunYkB58eG0h3VpzLLjzF/L3fcONJER7IKzECKz3StjFk1L5ou2iCr7hGqJdUBDG9qsY/l7Qjxyd8G1ijlv8rYFh+W81I5u5QFt27FJXalQ==

**MARGARITA TECPOYOTL TORRES | Fecha:2022-11-22 12:37:16 | Firmante**

ggngfK0L0Yz5GwVwVFPp7cGhEq7CujJEDLDdPBg3yIW/EZDX1P+vGchKb6Fllpg9Mdz12EBiHvFtdTYeYeb1tiWLFst0BP6ZwRbH4dfZCzm7DITDe44Jy2uib2m6o4dNkzi50+c5UjvLlYyIk680opvSXER+Dkx9b1FIYmPmz9fv2KdmH8CqqfUH2l+n7aMOj598SeXMDd09VwBtQsAr8FwntvT5To19V+dnXj9nlh2Z6gYQqbZWuo6cxIOGisMMeZ0sFC1nEWlpCUR6GAg/PbMD664Pbyy9eKypL7fwv44KkkkXJtS3ef0xzJeuC8kFiuUCPIEg6/TqR8tA==

**JOSE ANTONIO MARBAN SALGADO | Fecha:2022-11-25 12:47:22 | Firmante**

djVwpMus1pF9XhMeiVtwtwC4TtCghmY4J7kk/xhWq18W36CkwnMwVdVohauUEK+xSRMFIPRaGwRpepU6vopEGn5kjoQdQtgHR7zmQ+OjRatuxSiJuz8Pq8bVSYzGvMAgR3qSkkCQRG5nZ1CfilUAanlyUe9hJecysVaCZXCBJMmEVKmb/pk6J1yR8xZ+tx5qC1Y6BRU2NQAQXgTHpa+n/Kg//KHZk61oYvE2yZhx+mOX2LBYZxSAzEhD+0Sd4L8Kkark8rcRp+CIPCBTWJY5bYEGfVh40s1qRweFswjW6++ZmAo7F+CCGFJPf9UJFFEJdJWlvh+GMiz6HDxqucarMdg==

**J GUADALUPE VELASQUEZ AGUILAR | Fecha:2022-11-30 20:23:41 | Firmante**

CLH6vdS2ry08VvkGy+FW53Yl+QlBjQYU90qqX5zgoiFkUjmgJr681SxdjXmQK1Pz9jmYawVNMGLNu1ANwCMFMRdghhtHnbJ3heyZk+WxspWmsvwcFM6vPsGFz9fNHKhUG/a52I45mkQiSa9jPxoMlvX9+9b1s8xrxq+jF4UOetn3Dp//L8trgS4TbSFivMR1OSf5qxcSjHl4r1uc/wVrUZZ80pDT32jkiXsyhztUg6e6pj9x9BBBC+erXh7nKRnBVH9Cf2nQdL9Bo2p+oojajBMqS1igUSq8LG4hLtWrxvh0kVHDKkho3utx8ocwQijY4VJrf2fx3R+9O/7VRg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



**BqSY0sMIA**

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/STYjtR9faNEpEkEa7esmw1X5TFhT1w>



## Resumen

En el presente trabajo se propone un sistema divisor espectral para el aprovechamiento máximo de la energía solar en la conversión fotovoltaica. Se evalúan los óxidos conductores transparentes (TCOs por sus siglas en inglés) como divisores espectrales para la combinación de celdas solares. Se logró empleando el modelo de Drude y la optimización numérica, acoplar la respuesta espectral de los TCOs a las eficiencias cuánticas externas de las celdas. Mediante la simulación, fue calculada la eficiencia del sistema para diferentes combinaciones de celdas y con diferentes geometrías. Los resultados obtenidos validan teóricamente el sistema al obtenerse ganancias positivas en eficiencia para las celdas empleadas.

Para probar el prototipo fueron realizadas pruebas experimentales con dos TCOs comerciales. Se emplearon celdas cuyas eficiencias están muy por debajo de su límite teórico y por debajo de valores comerciales, obteniéndose eficiencias en el sistema de hasta un 18% . Con la finalidad de obtener un TCO con las características adecuadas se procedió al depósito de muestras de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO) mediante la técnica de pulverización catódica. Cada muestra fue caracterizada ópticamente. Los resultados obtenidos no satisfacen aún los requerimientos para el sistema divisor, pero demostraron que es posible modificar la respuesta espectral variando las condiciones de depósito.

## Abstract

In the present work, a splitter system is proposed for the maximum use of solar energy in photovoltaic conversion. Transparent conducting oxides (TCOs) are evaluated as splitters for solar cells combinations. Using the Drude model and numerical optimization, it was possible to couple the spectral response of the TCOs to the external quantum efficiencies of the solar cells. Through the simulation, the efficiency of the system was calculated for different solar cells combinations and different geometries. Positive gains in efficiency were reached for each cells validating theoretically the system.

Experimental tests were carried out with two commercial TCOs to probe the concept. Solar cells whose efficiencies are far from their theoretical limit and below commercial values were used. An increase in efficiency was achieved for each cell with system performance up to 18%. To obtain a TCO with the appropriate characteristics, samples of  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO) were deposited using sputtering technique. Each sample was optically characterized. The results obtained do not yet satisfy the requirements for the splitter system, but they showed that it is possible to modify the spectral response in TOCs by varying the deposition conditions.

## Agradecimientos

El que yo esté aquí hoy es el resultado de una larga lista de personas e instituciones que contribuyeron de diferentes maneras a mi formación profesional y humana.

Quiero empezar agradeciendo al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologías (CONACyT)** por financiar mis estudios de postgrado y al CIICAp por acogerme.

A mis padres que siempre me han apoyado en todo, quienes me alentaron a crecer como ser humano y profesional. A mis hermanas adoradas y a toda mi familia en general. A Cuba, mi país de origen, por darme acceso a una educación de excelencia que me abrió las puertas al mundo.

A mis asesores el Dr. Jesús Escobedo y Dr. Diego Seuret por su guía, apoyo, paciencia y a quienes considero familia. Al Dr. Osvaldo Vigil y Dr. Maykel Courel por sus valiosas contribuciones y colaboraciones. Al Dr. Pedro Márquez por darme una segunda oportunidad, cuando otros juzgaron mal mi trabajo. Al Dr. Álvaro Zamudio a quien agradezco sus aportes e intercambios durante los seminarios y evaluaciones semestrales desde que comencé mi paso por el CIICAp. Al Dr. Antonio Rodríguez y Dr. Julio Cárabe quienes hicieron posible mi estancia en el CIEMAT; a la Dra. Susana Ma. Fernández y a todo el grupo de trabajo con el que compartí en este centro. Al Dr. Pablo Martínez quien me recibió en Madrid y me apoyó durante mi estancia allí.

A mis amigos de toda la vida de Cuba y a los de México y en especial a Yainier con quien he compartido las vicisitudes y alegrías de la vida en los últimos 14 años.

Agradecimiento especial a mi compañera de vida Adriana Gómez, que ha estado siempre pendiente de mí en este largo periplo. A todos los que mencioné y a los que no, muchas gracias.

## **Dedicatoria**

*“A mi hija Ela Fernanda”*

# Índice

Resumen .....	i
Abstract.....	ii
Agradecimientos .....	iii
Dedicatoria.....	iv
Índice .....	v
Lista de tablas.....	ix
Lista de figuras.....	xi
Capítulo 1. Introducción: .....	1
Capítulo 2. Marco Teórico:.....	7
2.1    EL ESPECTRO SOLAR.....	7
2.2    PRINCIPIOS BÁSICOS DE LOS SEMICONDUCTORES .....	10
<b>2.2.1    Dopaje .....</b>	<b>11</b>
<b>2.2.2    Concentración de portadores .....</b>	<b>12</b>
<b>2.2.3    Transporte de portadores.....</b>	<b>15</b>
<b>2.2.4    Generación y Recombinación .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2.5    Concentración de portadores fuera del equilibrio .....</b>	<b>20</b>
<b>2.2.6    Modelo arrastre – difusión del semiconductor .....</b>	<b>21</b>
2.3    CELDA SOLARES.....	21
<b>2.3.1    La unión p-n y su característica J-V .....</b>	<b>22</b>
<b>2.3.2    Parámetros externos de la celda solar .....</b>	<b>25</b>
2.4    ÓXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES .....	28

<b>2.4.1</b>	<b>Consideraciones generales sobre las propiedades eléctricas y ópticas de los TCOs</b> .....	28
<b>2.4.2</b>	<b>Constantes ópticas</b> .....	30
<b>2.4.3</b>	<b>Modelo de Lorentz para la función de dispersión</b> .....	33
<b>2.4.4</b>	<b>Modelo de Drude para los electrones libres.</b> .....	35
<b>2.4.5</b>	<b>Generalización del modelo Lorentz +Drude.</b> .....	36
<b>2.4.6</b>	<b>Modelo de Tau – Lorentz + Drude</b> .....	36
<b>2.4.7</b>	<b>Principales técnicas de crecimiento de los TCOs.</b> .....	37
<b>2.5</b>	<b>SISTEMAS DIVISORES ÓPTICOS PARA LA CONVERSIÓN FOTOVOLTAICA.</b> .....	40
Capítulo 3.	Metodología: .....	43
3.1.	SISTEMA DIVISOR ESPECTRAL .....	43
3.1.	EL PROBLEMA DE OPTIMIZACIÓN DEL TCO PARA SU USO COMO DIVISOR ESPECTRAL. ....	44
3.2.	MÉTODO DE HOOKE – JEEVE MODIFICADO .....	46
<b>3.2.1.</b>	<b>Modificaciones al método de Hooke – Jeeves</b> .....	47
3.3.	SIMULACIÓN DE CELDAS SOLARES: SOFTWARE SCAPS 1-D. ....	48
3.4.	PULVERAZACIÓN CATÓDICA DC – MAGNETRÓN.....	52
3.5.	ESPECTROCOPIA U - V .....	54
Capítulo 4.	Resultados y Discusión: .....	55
4.1.	RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL SISTEMA DIVISOR ESPECTRAL .....	55
<b>4.1.1.</b>	<b>Optimización del TCO</b> .....	55
<b>4.1.2.</b>	<b>Evaluación numérica de la eficiencia del sistema divisor espectral.</b> .....	59

<b>4.1.3. Evaluación del sistema divisor espectral con doble divisor óptico.</b>	<b>67</b>
4.2. Evaluación de la eficiencia del sistema divisor espectral en ambas geometrías con las celdas conectadas en serie .....	70
<b>4.2.1. Conexión en serie de las celdas solares en ambas geometrías</b> .....	<b>70</b>
4.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	73
<b>4.3.1. Evaluación de la eficiencia del divisor óptico con un TCO comercial</b> .....	<b>73</b>
<b>4.3.2. Resultados del depósito de las películas de óxido de Indio dopado con Estaño (ITO) y de la caracterización óptica.</b> .....	<b>76</b>
Capítulo 5. Conclusiones y trabajo futuro: .....	89
Referencias:.....	92
Apéndices: .....	101
A.    Parámetros para la simulación de las celdas solares .....	101
Anexo 1:.....	103
PUBLICACIONES EN REVISTAS INDEXADAS DEL TRABAJO DE TESIS: .....	103
PARTICIPACIONES EN CONGRESOS Y ESTANCIAS: .....	103
Anexo 2:.....	104
ARTÍCULOS ADICIONALES PUBLICADOS: .....	104
Anexo 3:.....	105
PRIMERA HOJA DE ALGUNOS DE LOS ARTÍCULOS PUBLICADOS:..	105



## Lista de tablas

Tabla 1. Comparación entre las JSC de las celdas Perovskite y mc-Si en el divisor espectral empleando los TCOs y con el empleo de filtro dicroicos....	57
Tabla 2. Comparación entre las JSC de las celdas a-Si y CIGS en el divisor espectral empleando los TCOs y con el empleo de filtro dicroicos.....	57
Tabla 3. Diferentes posibles combinaciones de celdas solares para el sistema divisor espectral y el intervalo de longitudes de onda donde se produce su respuesta espectral.....	58
Tabla 4. Resultados para diferentes espectros empleando al ITO como divisor óptico para la combinación de celdas a-Si:H/CIGS.....	61
Tabla 5. Resultados para diferentes espectros empleando al FTO como divisor óptico para la combinación de celdas a-Si:H/CIGS.....	64
Tabla 6. Valores de la irradiancia transmitida (T), reflejada (R) y absorbida (A) por los TCOs.....	64
Tabla 7. Resultados para diferentes espectros empleando al ITO como divisor óptico para la combinación de celdas a-Si:H/c-Si.....	65
Tabla 8. Resultados para diferentes espectros empleando al ITO como divisor óptico para la combinación de celdas a-Si:H/Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .....	67
Tabla 9. Resultados con el doble divisor óptico para la combinación de celdas a-Si/CIGS/Ge.....	69
Tabla 10. Resultados con el doble divisor óptico para la combinación de celdas a-Si/ Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> /Ge.....	69
Tabla 11. Resultados para la eficiencia del sistema al conectar las celdas en serie.....	71
Tabla 12. resultados de la conexión en serie de las tres celdas en el doble divisor óptico.....	72
Tabla 13. Resultados experimentales para la combinación de celdas CZTS/CZTGSe.....	75
Tabla 14. Resultados experimentales para la combinación CdTe/Si.....	75

Tabla 15. Resultado del cálculo de la eficiencia conectando en serie a las celdas. Para el determinar el $FF$ del sistema se tomó $n = 3$ .	76
Tabla 16. Muestras depositadas a espesor de 80 nm	77
Tabla 17. Serie 1 variando potencia	78
Tabla 18. Muestras recocidas	79
Tabla 19 Serie 2 variando temperatura	80
Tabla 20. Serie 3 variando espesor de las muestras	83
Tabla 21. Serie 4 variando temperatura en muestras de espesor de 150 nm	83
Tabla 22. Serie 5 variando el flujo de Ar	85
Tabla 23. Serie 6 variando potencia de la fuente para flujo de 10 sccm	85
Tabla 24. Serie 7 muestras co-dopadas con TiO <sub>2</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1%	87
Tabla 25. Mejores muestras obtenidas en los depósitos.	88
Tabla 26. Parámetros de la celda de SbSe	101
Tabla 27. Parámetros de la celda de c-Si	101
Tabla 28. Parámetros celda de Germanio	102

## Lista de figuras

Figura 1. Distribución del total por regiones de la capacidad instalada en el 2019. Fuente: elaboración propia, datos de la referencia [2]. .....	1
Figura 2. Espectro solar en límite superior de la atmosfera terrestre y al nivel del mar. Se muestra además la gráfica para la radiación de un cuerpo negro a 5250°C. Fuente: Referencia [15]......	8
Figura 3. Espectros AM 0 y AM 1.5. Fuente: Elaboración propia con datos de la referencia [16] .....	9
Figura 4. Representación esquemática de las bandas de valencia y de conducción de un semiconductor intrínseco. Fuente: Elaboración propia. ...	12
Figura 5. Diagrama de bandas para semiconductores intrínsecos y dopados. Fuente: Elaboración propia.....	14
Figura 6. Representación esquemática de una unión p-n en equilibrio. Fuente: [21]......	24
Figura 7. Característica J-V de una celda solar con los parámetros externos fundamentales. Fuente: Elaboración propia. ....	26
Figura 8. Esquema de un sistema de pulverización catódica. Fuente: Elaboración propia.....	38
Figura 9. Esquema de un sistema PLD. Fuente: Elaboración propia.....	39
Figura 10. Esquema de un sistema de CVD. Fuente: Elaboración propia ....	39
Figura 11. Esquema de un sistema divisor espectral con concentración solar. Fuente: Elaboración propia.....	41
Figura 12. Representación esquemática del sistema propuesto. Fuente: Elaboración propia .....	43
Figura 13. Respuesta espectral de un TCO calculada empleando el modelo de Drude. Fuente: Elaboración propia .....	44
Figura 14. Interfaz principal del software SCAPS 1-D. Fuente: Elaboración propia.....	50
Figura 15. Panel donde definimos la estructura de la celda. Fuente: Elaboración propia .....	50

Figura 16. Panel donde se definen las propiedades del material. Fuente: Elaboración propia .....	51
Figura 17. Panel del diagrama de bandas. Fuente: Elaboración propia .....	51
Figura 18. Panel I-V. Fuente: Elaboración propia .....	52
Figura 19. Equipo de pulverización catódica .....	53
Figura 20. Espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 1050 .....	54
Figura 21. Representación en 3D de la figura de mérito Q en función de la concentración de portadores y el espesor del TCO .....	56
Figura 22. Eficiencias cuánticas de las celdas empleadas en la optimización del TCO: a) a-Si/CIGS y b) Perovskite/mc-Si .....	57
Figura 23. Transmitancia y reflectancia del TCO a) y espectro reflejado y transmitido por el TCO b).....	60
Figura 24. EQE de las celdas de a-Si y CIGS con diferentes longitudes de onda de corte ( $\lambda_c = 870 \text{ nm}$ y $\lambda_c = 671 \text{ nm}$ ).....	63
Figura 25. Respuestas espectrales del ITO y el FTO para una misma longitud de onda de corte .....	65
Figura 26. EQE de las celdas de a-Si y c-Si. ....	66
Figura 27. Sistema con doble divisor óptico y tres celdas solares acopladas .....	68
Figura 28. Espectro solar AM 1.5 global al ser dividido por el sistema con doble divisor óptico. ....	68
Figura 29. Respuestas espectrales de los TCOs comerciales empleados. ...	74
Figura 30. EQE de las celdas de kesterita empleadas en el divisor óptico... ..	74
Figura 31. Caracterización óptica de muestras depositadas Serie 1 .....	78
Figura 32. Caracterización óptica de muestras recosidas .....	79
Figura 33. Caracterización óptica de las muestras de la Serie 2 .....	80
Figura 34. Caracterización óptica de las muestras ITO-5 recocida y FAITO-5 .....	81
Figura 35. Caracterización óptica de las muestras FAITO-7 y FAITO-8 .....	82
Figura 36. Caracterización óptica a dos muestras de 150 nm .....	82

Figura 37. Caracterización óptica de la Serie 3. ....	83
Figura 38. Caracterización óptica de la Serie 4. ....	84
Figura 39 Caracterización óptica de la Serie 5 .....	85
Figura 40. Caracterización óptica de la Serie 6 .....	86
Figura 41. Caracterización óptica de la Serie 7 .....	87

## Capítulo 1. Introducción:

El uso de energías renovables y medioambientalmente sustentables más que una alternativa ha pasado a ser asunto prioritario a nivel mundial. La meta es reducir al máximo las emisiones de CO<sub>2</sub> y evitar el recrudecimiento de los efectos del calentamiento global que ya están evidenciándose en un clima cada vez más inestable. En este sentido el año 2019 fue otro año récord en cuanto a crecimiento en capacidad instalada con un aumento de más de 200 GW. El 27.3 % de la electricidad global fue generada por las energías renovables [1]. Liderando el ranking global está la energía solar fotovoltaica con un total de 115 GW de capacidad instalada representando el 57.5 % del total. China encabeza la lista, seguido por la Unión Europea, Estados Unidos y la India [2]. La Figura 1 muestra la distribución del total por regiones de la capacidad instalada en el 2019. Es importante decir que los 10 primeros lugares en la lista de países líderes acumulan el 72 % del total, cifra inferior a años anteriores lo que significa que el mercado está desconcentrándose.

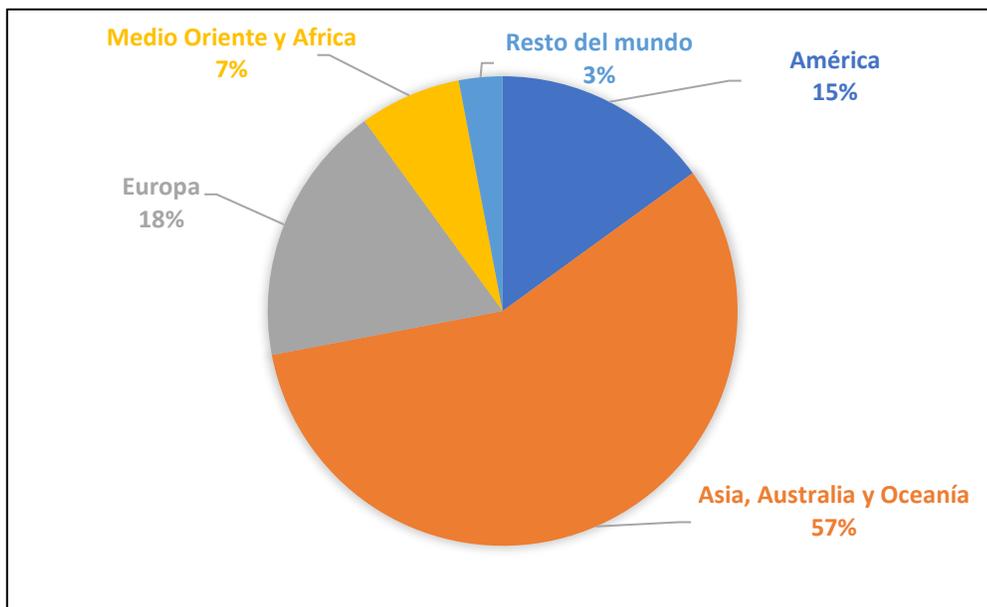


Figura 1. Distribución del total por regiones de la capacidad instalada en el 2019. Fuente: elaboración propia, datos de la referencia [2].

Estas estadísticas apuntalan a la energía solar fotovoltaica como líder dentro del mercado de energías renovables. Y es que en términos de disponibilidad es esta la más democráticamente distribuida y accesible para la mayoría de los países.

En este sentido, crece el interés por la investigación en torno a mejorar la eficiencia de las tecnologías establecidas y al desarrollo de nuevas, enfocándose en materiales semiconductores más abundantes y amigables con el medio ambiente para la creación de celdas solares [3]–[6].

La tecnología de celdas solares, incluyendo aquellas relativas a al procesamiento de las celdas de capa delgada policristalinas, muestran un amplio rango de compuestos con diferentes eficiencias récord. Celdas basadas en los compuestos  $\text{CuInGaSe}$  (CIGS) han sido procesadas con una eficiencia de 23.35 %, las de  $\text{CdTe}$  con 21%, las basadas en kesterita con 12.6 % [7]; y más recientes las celdas basadas en calcogenuros con una eficiencia de 10.7 % [8]. Ninguna de estas celdas ha alcanzado su límite teórico y en particular, las kesteritas están muy lejos de los valores récords reportados para los compuestos tipo calcopiritas. Lo mismo sucede con las celdas basadas en calcogenuros las cuales, aunque han incrementado rápidamente su eficiencia, todavía están muy por debajo de su límite teórico. Uno de los inconvenientes de estas celdas de una sola unión es que solo absorben aquellos fotones cuya energía sea mayor o igual que la de su banda prohibida. Esto trae como resultado que una gran parte de la energía del espectro solar se desperdicie. Para incrementar la eficiencia y lograr una mayor aprovechamiento del espectro se han propuesto varias configuraciones como las celdas tándem o multiunión [9] o las celdas de banda intermedia [10]. En ambos casos aumentar la respuesta espectral de la celda para aprovechar al máximo el espectro solar es la meta principal.

Las celdas tándem hasta el momento ostentan el récord de eficiencia ya sea bajo el espectro global AM 1.5 ( $1000 \text{ W/m}^2$  o 1 sol) o bajo concentración solar con valores de 39.2 % y de 47.1 %, respectivamente, producidas por los laboratorios NREL [11]. Los inconvenientes de estas celdas altamente eficientes son entre otros, la complejidad tecnológica, el costo de su manufactura, el uso de materiales como el In o el Ga que no son tan abundantes en la corteza terrestre. En términos de diseño, tenemos la limitación en cuanto a la corriente de cortocircuito la cual está determinada por la celda de menor corriente y la necesidad de una unión tipo túnel que garantice un buen acople reticular para facilitar el transporte y el paso de la radiación a la otra celda. En el caso de las celdas de banda intermedia, el desarrollo de celdas eficientes no se ha logrado en la práctica, como se esperaba a pesar de que es bien conocido el principio de funcionamiento.

Por otro parte, Barnett et al [12] proponen el concepto de un sistema divisor espectral para reemplazar a las celdas tándem reportando una eficiencia acumulada de 42.7 % en su módulo bajo concentración solar. El divisor óptico se encarga de separar el espectro solar enviando a cada celda la radiación correspondiente a su intervalo de respuesta espectral. Mojiri et al [13] realizan una revisión bibliográfica sobre este mismo concepto y muestran diversas geometrías y diseños que han sido reportados en la literatura. Estos sistemas, aunque tecnológicamente menos complicado y con menos requisitos de diseño que las celdas multiunión, son aún más costosos que los tradicionales. Justificándose su fabricación solo si la ganancia en eficiencia así lo amerita. Los divisores ópticos que más emplean son los filtros de interferencia o filtros dicróicos. Estos están hechos de múltiples capas de materiales con diferentes índices de refracción que se alternan de forma que se da lugar al filtro. La producción de estos es un proceso bien establecido, pero para lograr las propiedades ópticas deseadas se requiere el depósito de

muchas capas incrementando su costo de producción. Es en este punto surge la siguiente pregunta:

¿Podríamos sustituir el filtro dicroico por otro divisor óptico haciendo viable este tipo de sistemas?

Vigil et al [14] mostraron que los óxidos conductores transparentes (TCO) pueden servir como filtros ópticos en un sistema termo-fotovoltaico. Lo que nos lleva a preguntarnos:

**¿Será viable el uso de los TCO como divisores ópticos en un sistema divisor espectral para la combinación de celdas solares? ¿Qué ventajas ofrecería este tipo de sistemas con el empleo de los TCO?**

Los TCO permiten acoplar sus propiedades ópticas (reflectancia y transmitancia) mediante sus propiedades eléctricas, para hacerlas coincidir con las respuestas espectrales de las celdas; y de esta forma ser empleados como divisores ópticos. Por otro lado, estos se pueden obtener por técnicas de crecimiento de capas delgadas lo que los hace menos costosos que los filtros dicroicos. Por lo que en esta investigación nos trazamos el siguiente

**OBJETIVO GENERAL:**

**Diseñar, simular y evaluar un sistema divisor espectral para la combinación de celdas solares, con el empleo de TCO como divisores ópticos con el fin de lograr el aprovechamiento máximo del espectro solar.**

Para alcanzar este objetivo general se hará a través de los siguientes

**OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

1. Estudio de los modelos para describir las propiedades ópticas de los TCO y su relación con las propiedades eléctricas
2. Obtener las propiedades ópticas del TCO a partir de la modelación de la función dieléctrica del material.

3. Aplicar métodos de optimización para determinar los parámetros ideales para el TCO que mejor acoplen sus propiedades ópticas a las respuestas espectrales de las celdas.
4. Evaluar numéricamente la eficiencia del sistema mediante la simulación de las características J-V de las celdas solares a partir de los espectros reflejados y transmitidos por el TCO
5. Proponer nuevas geometrías y evaluarlas
6. Fabricar y caracterizar el TCO por técnicas de crecimiento de capas delgadas.
7. Evaluar los resultados de la simulación con los resultados experimentales.

Como **HIPÓTESIS** se plantea que:

**El empleo del TCO como divisor óptico del sistema divisor espectral permitirá un mayor aprovechamiento del espectro solar en la conversión fotovoltaica, en aras de rescatar celdas cuyas eficiencias aún son bajas desde el punto de vista comercial.**

El alcance y aporte de este estudio consiste en el diseño de un dispositivo basado en el concepto de las celdas multiunión, de aprovechar al máximo posible el espectro solar. El empleo de TCO como filtro óptico en este tipo de dispositivos no ha sido reportado y permitirá reducir costos. El dispositivo permite por su diseño que los componentes del dispositivo pueden fabricarse por separado disminuye su complejidad tecnológica. Permite además rescatar celdas de bajas eficiencias al combinarlas en este tipo de sistemas.

Este trabajo se dividió en los siguientes apartados: Marco Teórico, Metodología, Resultados y Discusión y Conclusiones y Recomendaciones.

En el **Marco Teórico** se presentan los principales aspectos teóricos sobre la radiación solar, los sistemas divisores espectrales y sobre los modelos fundamentales empleados para su descripción de las propiedades físicas de

los TCO. Se revisan además las técnicas fundamentales de crecimiento de estos materiales. Se hace una breve descripción sobre la simulación de celdas solares y los distintos softwares que se han empleado.

En la **Metodología** se describe al sistema propuesto y las geometrías evaluadas en este trabajo. Se plantea el problema de optimización del TCO y el método de optimización empleado. Se describe el software empleado en la simulación de las celdas solares y el equipo y los materiales empleados en el depósito del TCO y la técnica de caracterización óptica.

En **Resultados y Discusión** se presentan y discuten los resultados obtenidos en esta investigación tanto desde el punto de vista de la simulación como los resultados experimentales.

Por último, las **Conclusiones y Recomendaciones** presentan una síntesis de los resultados obtenidos en función de los objetivos planteados y las metas y estudios a corto plazo para esta investigación.

Los resultados que se presentan aquí son la compilación de cuatro años de estudio donde es importante destacar la colaboración del Dr. Osvaldo Vigil Galán quien me apoyó desde el inicio en la conceptualización de este trabajo y quien aportó en colaboración con los laboratorios CICATA-IPN de Tamaulipas, las primeras pruebas experimentales del dispositivo para validar de esta manera los resultados obtenidos mediante la simulación. Es de destacar, además la colaboración internacional con el CIEMAT y el apoyo del CONACyT que hicieron posible mi estancia en este centro, donde se depositó y caracterizó ópticamente las muestras de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ . Esta estancia se vio interrumpida por la pandemia de COVID – 19 y no pudo completarse el objetivo experimental de obtener una muestra con las propiedades opto - eléctricas cercanas a las obtenidas mediante la simulación.

## Capítulo 2. Marco Teórico:

### 2.1 EL ESPECTRO SOLAR.

Todos los cuerpos emiten radiación electromagnética debido a su temperatura, y la energía de esta depende de la temperatura del cuerpo. A este tipo de radiación se le denomina radiación térmica. Aquí la energía que se transforma se debe a la energía cinética de las átomos y moléculas. Una característica de este tipo de radiación es que su espectro contiene todas las longitudes de onda posibles. Para describir el fenómeno de la radiación térmica se empleó el modelo de cuerpo negro. Este representaba a un cuerpo cuya emisividad y absorbanza es igual a la unidad. La explicación de la radiación del cuerpo negro junto con otros fenómenos, como el efecto fotoeléctrico y Compton, condujeron a un cambio en los paradigmas de la física dando paso al nacimiento de la Mecánica Cuántica.

Para resolver la llamada catástrofe del ultravioleta, en la física, Planck propuso en 1900 una idea revolucionaria, la cuantización de la energía. Idea empleada luego por Einstein para explicar el efecto fotoeléctrico. Planck propuso que la energía se absorbía y emitía por los átomos en forma de cuantos, cuya energía venía dada por la expresión:

$$E = h\nu \quad (1)$$

Y considerando a los átomos y las ondas estacionarias que se establecían en la cavidad como osciladores armónicos, logró obtener una expresión para la densidad espectral de energía que describía correctamente las leyes fenomenológicas del cuerpo negro:

$$\rho_T(\lambda) = \frac{8\pi}{\lambda^4} \frac{hc/\lambda}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda KT}\right) - 1} \quad (2)$$

El Sol debido a su temperatura emite radiación térmica. La temperatura en la superficie de este está entre los 5000 – 6000 °C. Esto puede ser calculado empleando el modelo de radiación de cuerpo negro. El espectro solar va desde la radiación ultravioleta que es la de mayor energía hasta la infrarroja. Siendo en el rango del visible donde está el máximo de la irradiancia. La Figura 2 muestra el espectro solar en el borde de la atmosfera y al nivel del mar. Como puede verse la atmosfera juega un papel importante en la atenuación de la radiación solar perdiéndose cerca de un 30 % de la energía.

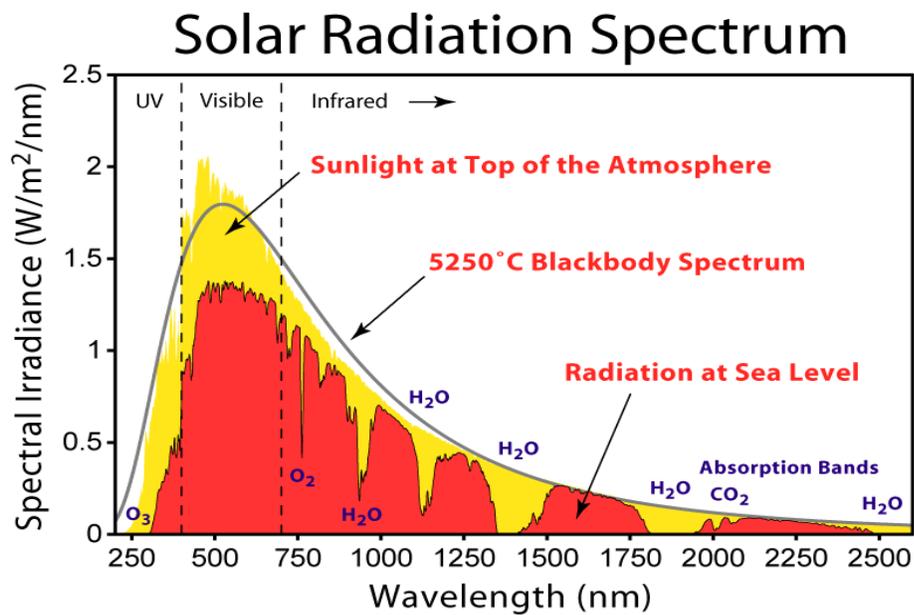


Figura 2. Espectro solar en límite superior de la atmosfera terrestre y al nivel del mar. Se muestra además la gráfica para la radiación de un cuerpo negro a 5250°C. Fuente: Referencia [15]

El papel de la atmosfera se tiene en cuenta al clasificar los espectros en términos del recorrido de la radiación a través de esta, lo que se conoce como masa de aire (AM por sus siglas en inglés) AM 1.0 se considera cuando el sol está verticalmente sobre nuestra posición lo que equivaldría a recorrer exactamente el espesor de nuestra atmosfera. Cuando el ángulo que forma el Sol con respecto a la posición para AM 1.0 (cenit) es 60°

tenemos es el AM 2.0. En el ámbito fotovoltaico se estableció como estándar el espectro AM 1.5 correspondiente al cenit de 48.2°. Como AM 0 se tomó el espectro en el borde de la atmosfera. El espectro AM 1.5 real equivale a unos 827 W/m<sup>2</sup>. La figura 3 muestra a estos dos últimos espectros.

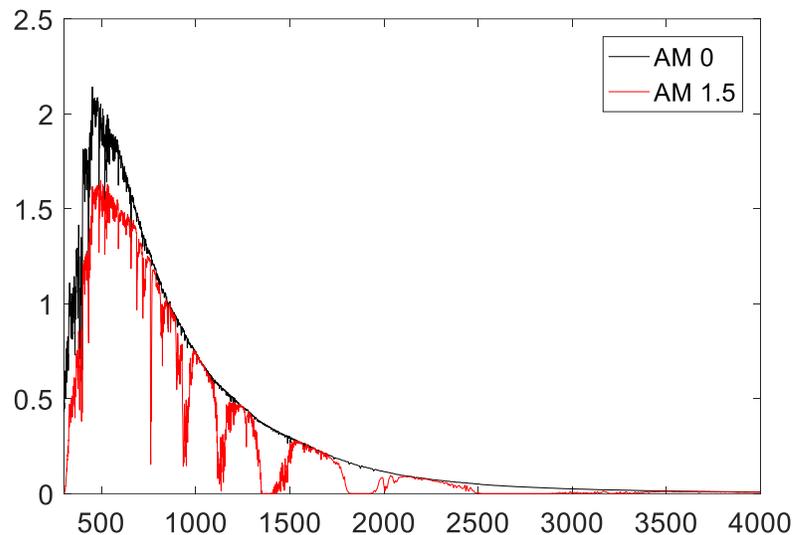


Figura 3. Espectros AM 0 y AM 1.5. Fuente: Elaboración propia con datos de la referencia [16]

No obstante, la industria solar estableció el estándar en 1000 W/m<sup>2</sup>. Esta energía puede ser empleada como fuente de energía térmica o en la conversión fotovoltaica. A la hora de instalar uno u otro sistema se debe tener en cuenta las condiciones de radiación del lugar. La cantidad de radiación que nos llega del Sol varía durante el año según la estación del año, la hora del día, la ubicación del lugar y las condiciones meteorológicas. Dichas condiciones influyen en la radiación directa y difusa. La primera es aquella que nos llega directamente a la superficie y la segunda es debida a las múltiples reflexiones en la atmosfera. Son estas dos componentes las que se aprovechan fundamentalmente en la conversión fotovoltaica. También tenemos una tercera componente que es aquella radiación que se refleja en la superficie terrestre y que se denomina albedo. Últimamente esta tercera

componente también se está aprovechando mediante paneles solares bifaciales [17].

## **2.2 PRINCIPIOS BÁSICOS DE LOS SEMICONDUCTORES**

En esta sección se describen los conceptos básicos de los semiconductores que están directamente relacionados con el funcionamiento de las celdas solares. Mas que en las deducciones de cada una de las ecuaciones se hará énfasis en la explicación cualitativa de los procesos y presentaremos las expresiones fundamentales de los mismos.

Cuando los átomos forman sólidos, los niveles más energéticos disponibles para los electrones que antes conformaban niveles individuales, debido a la interacción se solapan. Pero el principio de exclusión de Pauli prohíbe que dos electrones ocupen el mismo estado cuántico, por lo que estos niveles se desdoblán dando lugar a bandas energéticas. De estas solo dos son importantes y determinan el comportamiento de los materiales: la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC). La separación entre estas se conoce como la banda prohibida. La banda de valencia es la última con los estados parcial o totalmente ocupados por electrones.

Los semiconductores son materiales que incrementan su conductividad al aumentar la temperatura. Algunos autores consideran que materiales con bandas prohibidas menores a los 9 eV pueden ser considerados semiconductores [18]. Al aumentar la temperatura la energía térmica puede ser suficiente para que electrones de la BV salten a la BC y participan en la conducción de la electricidad. A su vez el estado disponible que dejan en la BV contribuye a la conductividad puesto que otros electrones pueden pasar a ocupar este estado. Estos estados vacíos se les denominan huecos. Luego tenemos dos tipos de portadores en los semiconductores.

Los parámetros de los semiconductores que están estrechamente relacionados con el funcionamiento de las celdas solares son:

1. La concentración de impurezas dopantes aceptoras  $N_A$  o donoras  $N_D$  que aportan huecos o electrones libres respectivamente, según sea el caso
2. La movilidad  $\mu$  y el coeficiente de difusión  $D$  que están relacionados con el movimiento de los portadores debido a la acción de un campo eléctrico y a la difusión.
3. El tiempo de vida  $\tau$  y la longitud de difusión  $L$  de los portadores de carga minoritarios que determinan los procesos de recombinación y generación.
4. El ancho de la banda prohibida  $E_g$  y el coeficiente de absorción  $\alpha(\lambda)$  que determinan la capacidad del semiconductor de absorber la radiación electromagnética.

### **2.2.1 Dopaje**

Las impurezas dopantes tanto aceptoras como como donoras se emplean para manipular la concentración de portadores en el material y por tanto su conductividad. Se denomina semiconductor tipo n si los electrones determinan su conductividad y tipo p si son los huecos. Cuando hay más portadores de un tipo que de otro entonces decimos que ese portador es mayoritario (electrones en el tipo n, huecos en el tipo p). Las impurezas donoras aportan electrones en estados muy cercanos a la BC que fácilmente pueden alcanzarla al ser térmicamente excitados teniendo más electrones en la BC que huecos en la BV. Esto es un semiconductor de tipo n. En el caso de las impurezas aceptoras tienen un electrón de valencia menos que los átomos del semiconductor por lo que al formar los enlace queda un estado vacío próximo a la BV que fácilmente puede ser ocupado al ser los electrones de la BV excitados térmicamente. El resultado es que habrá más huecos en la BV que electrones en la BC. En este caso se tiene un semiconductor tipo p. Cuando el semiconductor no está dopado con

impurezas de ningún tipo o la concentración de estas es muy pequeña se dice que el semiconductor es intrínseco.

### 2.2.2 Concentración de portadores

Para entender la operación de cualquier dispositivo semiconductor es importante conocer la concentración de portadores que llevan la carga a través del dispositivo generando una corriente. A continuación, se plantearán las expresiones tanto para el semiconductor intrínseco como para los dopados en equilibrio. Para determinar la concentración de portadores es necesario conocer la densidad de estados permitidos para los electrones  $g(E)$  y la función de distribución de Fermi  $f(E)$  que determina la probabilidad de que estos estados sean ocupados [19]. Como los electrones que participan en el transporte son los de valencia al ser excitados a la banda de conducción. Solo se tienen en cuenta los estados de estas dos bandas. En la Figura 4 se muestra un diagrama representando a la BV y BC en un semiconductor.

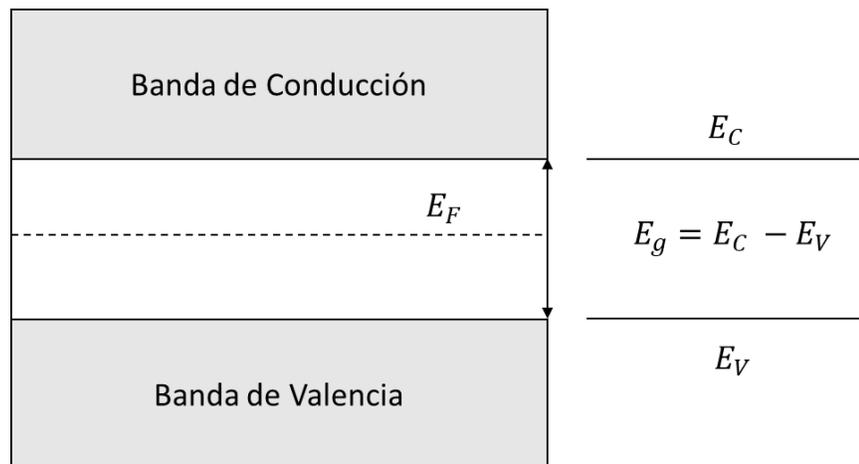


Figura 4. Representación esquemática de las bandas de valencia y de conducción de un semiconductor intrínseco. Fuente: Elaboración propia.

La diferencia entre el mínimo de la BC ( $E_C$ ) y el máximo de la BV ( $E_V$ ) es lo que se conoce como ancho de la banda prohibida  $E_g$ . En un semiconductor

intrínseco la concentración de electrones en la BC es igual a la de huecos en la BV y estas vendrán dadas por las ecuaciones siguientes:

$$n = N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right) \quad (3)$$

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \quad (4)$$

Donde  $k$  es la constante de Boltzman,  $T$  la temperatura,  $E_F$  es el denominado nivel de Fermi,  $N_C$  y  $N_V$  son las densidades de estados efectiva para la BC y BV respectivamente y se determinan como:

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \text{ y } N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2}, \quad (5)$$

Donde  $m_n^*$  y  $m_p^*$  son las masas efectivas de los electrones y huecos en el material [20]. En un semiconductor intrínseco  $n = p = n_i$ , luego multiplicando las expresiones (3) y (4) obtenemos la relación:

$$np = n_i^2 = N_C N_V \exp\left(\frac{E_V - E_C}{kT}\right) = N_C N_V \exp\left(\frac{-E_g}{kT}\right) \quad (6)$$

Esta expresión es independiente de la posición del Fermi y es válida también para semiconductores dopados. Es fácil verificar que la posición del nivel de Fermi en semiconductores intrínsecos está muy cerca de la mitad de la banda prohibida como muestra la Figura 4. Su posición exacta depende de la relación entre las masas efectivas de los huecos y electrones. Como se aprecia la concentración de portadores intrínseca en un semiconductor tiene una fuerte dependencia de la temperatura.

En el caso de semiconductores dopados ya se mencionó que la concentración de portadores depende de la concentración de impurezas. Suponiendo un semiconductor uniformemente dopado, que a temperatura ambiente todas las impurezas están ionizadas ( $N_D^+ \approx N_D$ ,  $N_A^- \approx N_A$ ) y la neutralidad de la carga en equilibrio tendremos que:

$$p + N_D - n - N_A = 0 \quad (7)$$

En semiconductor tipo n tendremos que  $N_A = 0$  y bajo el supuesto que todas las impurezas están ionizadas tendremos que  $N_D^+ \approx N_D \approx n$  podemos esperar que la concentración de huecos es menor que la de electrones y será despreciable a medida que  $N_D$  sea muy grande. Esto mismo puede decirse para semiconductores tipo p

Ya se había mencionado en el epígrafe ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. que al dopar al semiconductor con impurezas donoras estas aportan electrones en estados de energía muy cercanos a la BC que fácilmente pueden ser excitados a esta por lo que la densidad de electrones en la banda de conducción es mayor a la de huecos en la BV. Es de esperar entonces un corrimiento del nivel de Fermi hacia la BC. El mismo comportamiento debe esperarse para el caso del semiconductor tipo p. La Figura 5 muestra los diagramas de bandas para los tres casos con las posiciones de los niveles de Fermi.

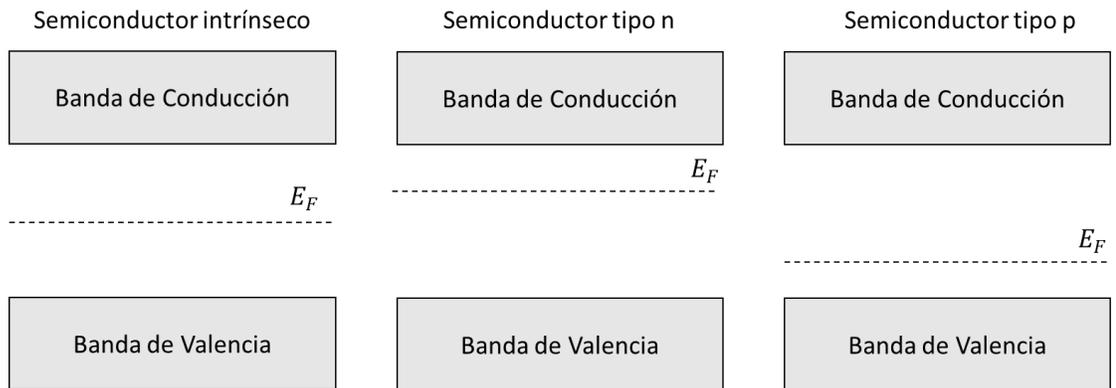


Figura 5. Diagrama de bandas para semiconductores intrínsecos y dopados. Fuente: Elaboración propia.

### 2.2.3 Transporte de portadores

En un semiconductor en condiciones de operación tenemos dos mecanismos de transporte fundamentales, el arrastre debido a la acción de un campo eléctrico y la difusión debido a los gradientes de concentración. Estos mecanismos dan origen a las corrientes de arrastre  $J_A$  y difusión  $J_D$ . En el caso del arrastre tenemos que los portadores serán acelerados por la acción del campo eléctrico pero debido a las colisiones con los iones de la red o impurezas ionizadas el movimiento se verá afectado. Como resultado de esto tendremos que el movimiento puede ser descrito por una velocidad promedio conocida como velocidad arrastre o de deriva  $v_A$  que es proporcional al campo eléctrico  $\xi$  si estos no son muy intensos. La constante de proporcionalidad es lo que se conoce como movilidad de los portadores  $\mu$ , luego la corriente de arrastre total será:

$$J_A = -nev_{An} + pev_{Ap} = e(n\mu_n + p\mu_p)\xi \quad (8)$$

La corriente de difusión como ya se dijo, es producto de un gradiente en la concentración de portadores y es proporcional a este. La constante de proporcionalidad es el coeficiente de difusión  $D$ . Luego la corriente total de difusión es:

$$J_D = eD_n\nabla n - eD_p\nabla p \quad (9)$$

Los coeficientes de difusión y las movilidades de electrones y huecos están determinados por la relación de Einstein [19]. Finalmente, la corriente total es:

$$J = J_A + J_D = e(n\mu_n + p\mu_p)\xi + e(D_n\nabla n - D_p\nabla p) \quad (10)$$

### 2.2.4 Generación y Recombinación

La mayoría de los dispositivos semiconductores opera mediante la creación de portadores en exceso respecto a los valores en equilibrio térmico,

mediante un estímulo externo. Luego la ecuación (6):  $pn = ni^2$  deja de ser válida. Compitiendo con el proceso de creación de portadores tenemos procesos de recombinación que tienden a regresar al dispositivo a la condición de equilibrio. Estos mecanismos son determinantes en el funcionamiento de las celdas solares, limitando la recolección de portadores y voltaje a circuito abierto afectando la eficiencia de estas.

El proceso de generación de portadores en un semiconductor depende del tipo de banda prohibida que posea el material, directa o indirecta. En el primer caso el máximo de la BV y el mínimo de la banda de conducción coinciden. En el segundo caso no. Para la creación de un par electrón – hueco en el primero solo es necesario la absorción de un fotón, en el caso de banda indirecta se requiere un momento adicional. Lo mismo sucede con la recombinación, en el primero un fotón es emitido mientras que en el segundo es necesario un momento adicional. Los procesos que ocurren solo con la intervención de un fotón, ya sea generación o recombinación se les denomina **radiativos o directos**. Describamos a la **generación directa** y en régimen de baja inyección, o sea cuando la concentración de portadores en exceso es pequeña compara con la concentración total de portadores.

La luz al penetrar en un material, si su energía es superior a la de la banda prohibida, puede ser absorbida por este. El parámetro que determina el perfil de absorción  $A(x)$  es el coeficiente de absorción del material  $\alpha(\lambda)$  que depende de la longitud de onda de la radiación incidente. La velocidad de generación  $G_L$  se determina mediante:

$$G_L = \eta_g A(x) \quad (11)$$

Donde  $\eta_g$  es la eficiencia cuántica de generación que usualmente se toma como 1 y  $A(x)$  se aproxima empleando el modelo de Lambert – Beer:

$$A(x) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi_0(\lambda) \alpha(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda)x] d\lambda \quad (12)$$

Siendo  $\phi_0(\lambda)$  el flujo de fotones incidentes. La velocidad de generación tanto de electrones como de huecos será la misma porque estos se crean por pares. Luego la generación total de portadores será la suma de los portadores térmicamente generados ( $G_T$ ) más los creados por la luz:

$$G = G_T + G_L \quad (13)$$

Como hemos dicho compitiendo con la generación, tenemos los procesos de recombinación. Aquí describiremos los más comunes: la **recombinación directa o radiativa**, la **recombinación Shockley-Read-Hall** y la **recombinación de Auger**.

En equilibrio térmico la **recombinación radiativa o directa** tiene que ser igual a la generación térmica y la concentración de portadores permanece constante y la condición  $np = n_i^2$  se mantiene. Cuando se generan portadores en exceso la probabilidad de que estos se recombinen se hará mayor siendo la velocidad de recombinación proporcional a la concentración de portadores

$$R_d = \beta np \quad (14)$$

Aquí  $\beta$  es el coeficiente de recombinación radiativa. Ya sea el semiconductor de tipo n o tipo p en ambos casos puede demostrarse que la recombinación es proporcional a la concentración de portadores minoritarios en exceso en el material que será  $\Delta p = \Delta n$ . Tomando como ejemplo un semiconductor tipo n:

$$R_d = \beta n_0 \Delta p \quad (15)$$

Esta expresión suele plantearse en la forma:

$$R_d = \Delta p / \tau_p \quad (16)$$

Donde  $\tau_p = \frac{1}{\beta n_0}$  es el **tiempo de vida** de los huecos en el semiconductor tipo n. Este físicamente representa el tiempo para el cual la concentración de portadores decae exponencialmente cuando ya no hay generación externa. Este parámetro como se dijo al principio es determinante en el

funcionamiento de cualquier dispositivo y en especial de las celdas solares. En general si tenemos n mecanismos la velocidad de recombinación será:

$$R = R_1 + R_2 + \dots + R_n = \frac{\Delta p}{\tau_{p1}} + \frac{\Delta p}{\tau_{p2}} + \dots + \frac{\Delta p}{\tau_{pn}} \quad (17)$$

Y considerando igualmente baja inyección el tiempo de vida medio total quedará determinado por:

$$\tau_p = \frac{1}{\tau_{p1}} + \frac{1}{\tau_{p2}} + \dots + \frac{1}{\tau_{pn}} \quad (18)$$

El otro parámetro importante y que está estrechamente relacionado con el tiempo de vida de medio es la longitud de difusión de los portadores minoritarios  $L$  ( $L_p$  para los huecos y  $L_n$  para los electrones en un semiconductor tipo n y en uno tipo p respectivamente). Esta es la distancia promedio que difunde un portador en exceso antes de recombinarse. Esto es importante sobre todo cuando la generación no es uniforme a lo largo del material.

La **recombinación de SRH** ( $R_{SRH}$ ) se debe a la presencia de defectos en el semiconductor que dan lugar a estados trampas permitidos en el interior de la banda prohibida, los cuales funcionan como centros de recombinación. Un electrón puede ser capturado por uno de estos estados y recombinarse con un hueco. Los estados trampas pueden ser de tipo donador o aceptor. Estos pueden estar cargados o ser neutrales. Las trampas donoras son neutrales cuando tienen al electrón y se cargan positivamente cuando no lo contienen. Las aceptoras son neutrales cuando no contienen al electrón y cargadas negativamente cuando lo contienen. La deducción de la expresión para la velocidad de recombinación de SRH puede consultarse en las referencias [18], [19], [21], aquí solo presentaremos dicho resultado. La velocidad de recombinación para este mecanismo viene dada por:

$$R_{SRH} = v_{th}\sigma N_T \frac{np - n_i^2}{n + p + 2n_i \cosh\left(\frac{E_T - E_{Fi}}{KT}\right)} \quad (19)$$

Donde la  $v_{th}$  es la velocidad térmica,  $\sigma$  es la sección eficaz de captura que depende del tipo partícula, electrón o hueco y de trampa,  $N_T$  es la densidad de trampas,  $E_T$  y  $E_{Fi}$  son la energía del nivel trampa y del nivel de Fermi respectivamente. Si el semiconductor es el tipo n entonces, bajo condiciones de baja inyección, o sea  $n \approx n_0$ , donde  $n_0$  es la concentración en equilibrio térmico y asumiendo  $n \gg p$ :

$$R_{SRH} = v_{th}\sigma N_T \frac{p - p_0}{1 + \frac{2n_i}{n_0} \cosh\left(\frac{E_T - E_{Fi}}{KT}\right)} = C_p N_T \Delta p = \frac{\Delta p}{\tau_{p,SRH}} \quad (20)$$

Donde  $C_p$  se denomina coeficiente de captura de huecos y  $\tau_{p,SRH} = \frac{1}{C_p N_T}$  es el tiempo de vida de los huecos en el semiconductor tipo n. Una expresión equivalente puede obtenerse para el semiconductor tipo p. Puede apreciarse que el tiempo de vida debido a la recombinación de SRH es inversamente proporcional a la concentración de trampas, luego es importante que este valor sea lo más bajo posible para el buen funcionamiento del dispositivo.

La **recombinación de Auger ( $R_{Aug}$ )** se produce principalmente en semiconductores de banda prohibida indirecta. A diferencia de la recombinación directa o de SRH donde solo intervienen dos partículas, en la recombinación de Auger están involucradas tres partículas. La energía y el momento del electrón y hueco que se recombinan se conserva mediante la transferencia de energía y momento a un tercer electrón o hueco. Este último se relaja mediante la transmisión de esa energía a la red cristalina en forma de fonones o de calor. La velocidad de recombinación de Auger depende fuertemente de la concentración de electrones o huecos y viene dada para el tríptico electrón – electrón – hueco ( $R_{A1}$ ) y para el electrón – hueco -hueco ( $R_{A2}$ ):

$$\begin{aligned} R_{A1} &= C_n n^2 p \\ R_{A2} &= C_p n p^2 \end{aligned} \quad (21)$$

Donde  $C_n$  y  $C_p$  son constantes de proporcionalidad que dependen de la temperatura. Siendo la velocidad total de recombinación de Auger:

$$R_A = R_{A1} + R_{A2} = C_n n^2 p + C_p n p^2 \quad (22)$$

Para un semiconductor densamente dopado de tipo n y en condiciones de baja inyección ( $n \approx N_D$ ) la recombinación predominante será  $R_{A1}$  y entonces:

$$R_A = R_{A1} = C_n N_D^2 p \quad (23)$$

Aquí también podemos definir un tiempo de vida media asociado a la recombinación de Auger:

$$\tau_{A1} = \frac{1}{C_n N_D^2} \quad (24)$$

De manera similar sucede si el semiconductor es tipo p. En el caso de que tengamos alta inyección de portadores la recombinación de Auger pasa a ser un mecanismo importante incluso en materiales de banda prohibida directa. En este caso el tiempo de vida de Auger dependerá de la concentración de portadores en exceso  $\Delta n = n - n_0 = p - p_0$ .

### 2.2.5 Concentración de portadores fuera del equilibrio

Cuando el semiconductor es iluminado o sometido a una diferencia de potencial, se crean portadores en exceso y se rompe el equilibrio en el mismo. Para describir la concentración de portadores en este caso se introducen los cuasi niveles de Fermi para los electrones ( $E_{FC}$ ) y para los huecos ( $E_{FV}$ ). Estos permiten explicar la ocupación de los electrones en la BC y en la BV respectivamente. Luego la concentración de portadores en el material viene dada por:

$$\begin{aligned} n &= N_C \exp\left(\frac{E_C - E_{FC}}{KT}\right) \\ p &= N_V \exp\left(\frac{E_{FV} - E_V}{KT}\right) \end{aligned} \quad (25)$$

Donde podemos ver precisamente que bajo condiciones de no equilibrio que  $np \neq n_i^2$ :

$$np = N_C N_V \exp\left(\frac{E_V - E_C}{KT}\right) \exp\left(\frac{E_{FC} - E_{FV}}{KT}\right) = n_i^2 \exp\left(\frac{E_{FC} - E_{FV}}{KT}\right) \quad (26)$$

### 2.2.6 Modelo arrastre – difusión del semiconductor

Para describir el funcionamiento de un semiconductor o dispositivo semiconductor se pueden emplear varios modelos. El más común es el **modelo de arrastre - difusión**. El cual se basa en las ecuaciones que rigen ambos mecanismos de transporte, las ecuaciones de Poisson y de continuidad respectivamente.

$$\begin{cases} \Delta(\varepsilon_0\varepsilon\Phi) = -e(p - n + N_D^+ - N_A^- + \frac{\rho_t(n,p)}{e}) \\ -\nabla \cdot \mathbf{J}_n - R_n + G = \frac{\partial n}{\partial t} \\ -\nabla \cdot \mathbf{J}_p - R_p + G = \frac{\partial p}{\partial t} \end{cases} \quad (27)$$

Donde  $\Phi$  es el potencial  $N_D^+$  y  $N_A^-$  son las impurezas donoras y aceptoras ionizadas y  $\rho_t$  es la densidad de carga producto de los defectos en ese punto. A ellas se le adicionan, además, las ecuaciones constitutivas:

$$\begin{cases} \mathbf{J}_n = -\frac{\mu_n n}{e} \nabla E_{Fn} \\ \mathbf{J}_p = +\frac{\mu_p p}{e} \nabla E_{Fp} \end{cases} \quad (28)$$

Aquí  $E_{Fn}$  y  $E_{Fp}$  son los cuasi niveles de Fermi. Este conjunto de ecuaciones constituye un sistema acoplado cuya resolución exacta no es posible de forma analítica por lo que debe afrontarse su solución mediante técnicas numéricas. No obstante, es posible bajo determinadas consideraciones y haciendo uso de varias aproximaciones obtener soluciones analíticas.

### 2.3 CELDAS SOLARES

Las celdas solares son dispositivos que convierten la energía solar en energía eléctrica a partir del efecto fotovoltaico. Se pueden clasificar de diferentes formas, teniendo en cuenta los materiales de los cuales están hechas o el tipo de estructura. Las primeras celdas solares fueron las inorgánicas conformadas por materiales semiconductores inorgánicos como el Si, que son las que predominan actualmente en el mercado. Estas celdas

pueden clasificarse en homo-uniones si son de un mismo semiconductor con diferente tipo de dopaje (tipo p y tipo n) o hetero-uniones si los semiconductores que la conforman son diferentes. También las podemos clasificar en estructuras p-n (o n-p) o estructuras tipo n-i-p (o p-i-n).

Por otro lado, tenemos a las celdas orgánicas donde al menos la capa activa de estas está compuesta de moléculas orgánicas. Dentro de estas las más populares son las celdas sensibilizadas por colorante o Gratzel [22] y las perovskitas [23]. Las celdas basadas en perovskitas han alcanzado eficiencias por encima del 20 % pero estas al igual que las otras celdas orgánicas no tan eficientes, tienen problemas de estabilidad y el tiempo de vida útil.

En este trabajo las celdas empleadas son celdas tipo inorgánicas por lo que el próximo apartado va dirigido a explicar el funcionamiento de estas.

### **2.3.1 La unión p-n y su característica J-V**

Las celdas solares más comunes están conformadas por una unión de dos semiconductores, uno de tipo p y otro de tipo n. Al formarse la unión los portadores mayoritarios difunden a través de la frontera debido a las diferencias en la concentración. Los electrones difunden hacia la región p y dejando huecos en la región n. El resultado es una zona desprovista de portadores mayoritarios conocida como zona de carga espacial o de empobrecimiento (ZCE) y un desbalance de carga que crea una diferencia de potencial dando lugar a la aparición de un campo eléctrico a través de esta zona. Este campo es el responsable de que termine el proceso de difusión estableciéndose el equilibrio [21]. La figura 4 muestra esquemáticamente el proceso antes descrito y el diagrama de bandas de la unión. Puede observarse la barrera de potencial que se forma en la unión y que tiene un carácter rectificador. Las regiones n y p donde no hay presencia de campo eléctrico se les conoce como regiones cuasi neutrales.

Cuando se aplica un voltaje a la unión p-n se perturba el balance entre la corriente de difusión y la corriente de arrastre de electrones y huecos. Al aplicar un voltaje con polarización en directa (borne positivo a lado p y el negativo al lado n) se disminuye la altura de la barrera potencial con lo cual disminuye la corriente de arrastre y se favorece la difusión de electrones y huecos de la zona n a la p y de la p a la n respectivamente. Este caso la unión conduce la corriente. Lo contrario ocurre cuando polarizamos en inversa, el alto de la barrera aumenta, ensanchando la ZCE y evitando el paso de la corriente. La característica J-V para la unión puede obtenerse de forma analítica haciendo varias aproximaciones. Esta viene dada por la siguiente expresión:

$$J = J_0 \left( \exp\left(\frac{V}{KT}\right) - 1 \right) \quad (29)$$

Siendo  $J_0$  es la corriente de saturación del diodo y contiene los mecanismos de transporte que contribuyen a la corriente en oscuridad. Esta expresión se conoce como la ecuación de Shockley del diodo. La deducción de esta expresión puede encontrarse en la referencia [24]

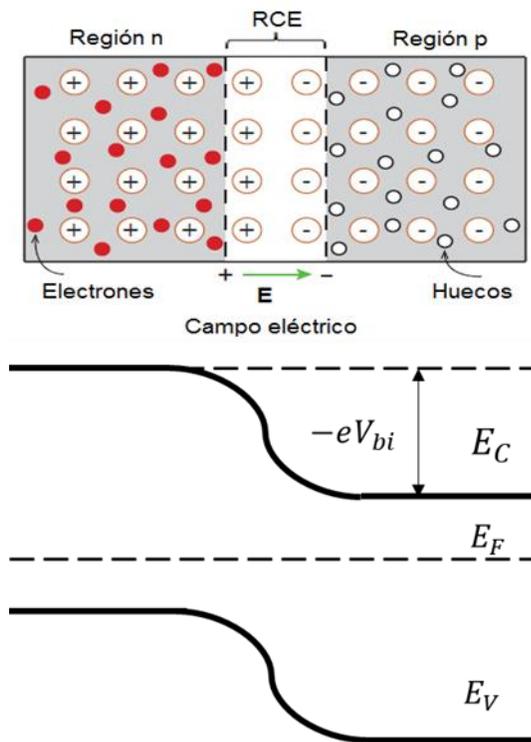


Figura 6. Representación esquemática de una unión p-n en equilibrio. Fuente: [21]

Cuando se hace incidir luz solar sobre la ZCE se crea un par electrón – hueco; el cual es separado por el campo eléctrico de forma que el electrón es arrastrado hacia lado n y el hueco hacia el lado p de la unión donde pueden ser colectados. Los pares creados fuera de la ZCE difundirán a esta para ser separados por el campo eléctrico, pero en este proceso es mucho más probable que se recombinen. Ahora a la característica J-V se le adiciona un término que representa los portadores fotogenerados y que tiene en cuenta cada región de la unión, la fotocorriente  $J_{PH}$ , quedando:

$$J = J_0 \left( \exp\left(\frac{V}{KT}\right) - 1 \right) - J_{PH} \quad (30)$$

Esta es la expresión para una unión p-n ideal. En el caso de los dispositivos reales como celdas solares en la característica J-V se incluyen términos que tienen en cuenta la no idealidad del diodo, así como la resistencia en serie  $R_s$

y la resistencia en paralelo  $R_{SH}$ . En la literatura es posible encontrar dos modelos fundamentalmente, el de un diodo y el de doble diodo [25], [26]. El modelo de un solo diodo tiene la forma:

$$J = J_0 \left( \exp \left( \frac{V - JR_S}{nKT} \right) - 1 \right) + \frac{V - JR_S}{R_{SH}} - J_{PH} \quad (31)$$

Donde  $n$  es el factor de idealidad del diodo y que tiene en cuenta el tipo de mecanismo de recombinación presente en la celda. Para el modelo de doble diodo tenemos que:

$$J = J_{01} \left( \exp \left( \frac{V - JR_S}{n_1KT} \right) - 1 \right) + J_{02} \left( \exp \left( \frac{V - JR_S}{n_2KT} \right) - 1 \right) + \frac{V - JR_S}{R_{SH}} - J_{PH} \quad (32)$$

Aquí  $J_{01}$  y  $J_{02}$  son las corrientes de saturación, las cuales tienen en cuenta la recombinación radiativa en la ZCE y la recombinación no radiativa en la ZCE y en las intercaras;  $n_1$  y  $n_2$  son los factores de no idealidad de los diodos que usualmente se toman  $n_1 = 1$  para la recombinación radiativa y  $n_2 = 2$  para los mecanismos no radiativos [27]. Estos modelos han permitido describir apropiadamente la característica J-V de diferentes celdas solares, pero en este trabajo emplearemos en la simulación un modelo numérico que obtenga la característica J – V resolviendo mediante elementos finitos las ecuaciones del semiconductor dadas por (27) y (28).

### 2.3.2 Parámetros externos de la celda solar

Los parámetros que principales que se emplean para caracterizar una celda solar son la corriente de corto circuito ( $J_{SC}$ ), el voltaje a circuito abierto ( $V_{OC}$ ), el factor de llenado ( $FF$ ) y el punto de máxima potencia ( $V_{mp}, J_{mp}$ ). A partir de estos se puede determinar la eficiencia ( $\eta$ ) de la celda. La Figura 7 muestra los parámetros externos fundamentales de una celda en la característica J-V.

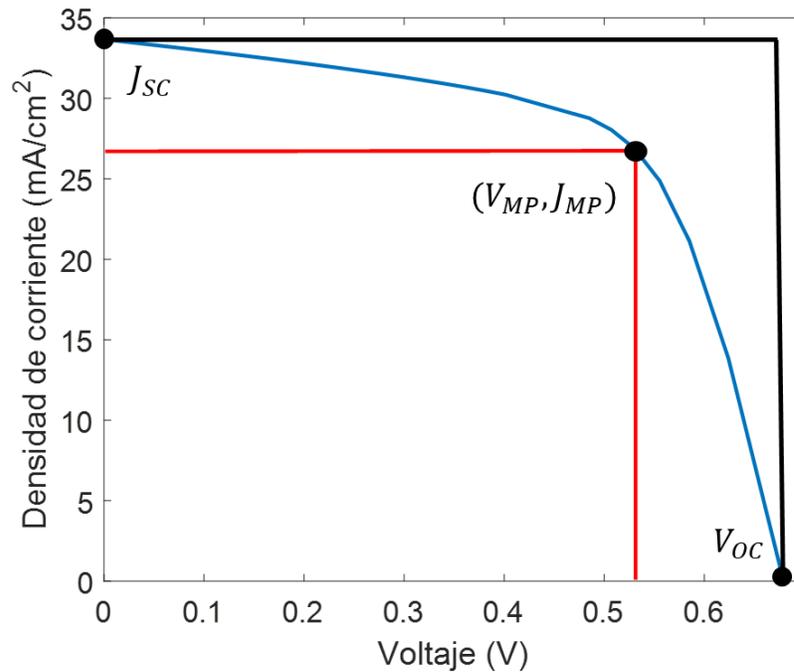


Figura 7. Característica J-V de una celda solar con los parámetros externos fundamentales. Fuente: Elaboración propia.

La corriente de cortocircuito,  $J_{sc}$ , es la corriente cuando los electrodos de la celda están cortocircuitados ( $V = 0$ ). Esta corriente es la máxima que se puede obtener en el cuadrante de potencia y depende de la intensidad de la luz incidente, así como de las propiedades ópticas de la celda. En determinados casos la  $J_{sc}$  es una buena aproximación de la corriente fotogenerada  $J_{ph}$ .

El voltaje a circuito abierto  $V_{oc}$ , es el voltaje para el cual no circula corriente por el circuito externo a la celda. Este es el máximo voltaje que la celda puede entregar. En estas condiciones la corriente de oscuridad del diodo es igual a la fotogenerada. A partir de la ecuación (30) y de la condición  $J = 0$  podemos llegar a la relación para el  $V_{oc}$ :

$$V_{oc} = \frac{KT}{e} \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_s} + 1\right) \quad (33)$$

Como se aprecia en (33) el  $V_{oc}$  depende de la corriente fotogenerada y de la corriente de saturación del diodo. Este último parámetro está relacionado con la recombinación en la celda, por lo que el voltaje a circuito abierto es una medida de la recombinación en el dispositivo.

Las coordenadas  $V_{mp}$  y  $I_{mp}$  son los valores de voltaje y corriente para los cuales la potencia entregada por la celda es máxima. Ellos definen el rectángulo de mayor área (mayor potencia) para cualquier punto de la característica I-V (ver Figura 7 rectángulo rojo). Este punto depende de la radiación incidente y por lo tanto puede variar con ella. En sistemas de generación fotovoltaico el conocer este punto en tiempo real es de suma importancia para lograr el máximo aprovechamiento de la energía producida.

El factor de llenado  $FF$  es una medida de la cuadratura de la característica I-V y siempre es menor a uno. Este es un parámetro de calidad de la celda muy importante. Se determina como la razón entre la máxima potencia y el producto de  $I_{sc}$  por  $V_{oc}$  (razón de las áreas de los rectángulos rojo y negro en la Figura 7):

$$FF = \frac{J_{mp}V_{mp}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (34)$$

Por último, la eficiencia de conversión  $\eta$ , este es el parámetro más importante de una celda solar pues nos permite saber que tanto se aprovecha de la energía que llega a la celda. Se define como la razón entre la potencia máxima producida y la potencia de la radiación incidente:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (35)$$

La ecuación (6) se puede expresar también como:

$$\eta = \frac{FF I_{sc}V_{oc}}{P_{in}} \quad (36)$$

## **2.4 ÓXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES**

Los óxidos conductores transparentes (TCO) son una clase especial de material que exhiben simultáneamente transparencia y conductividad. El primer TCO, el CdO, fue descubierto por Bädeker a principios del siglo XX [28]. Sus primeras aplicaciones llegan en los años 30s de ese siglo cuando se emplean en las ventanas de aviones para evitar el hielo en estas. En 1951 la compañía estadounidense Corning patentó el que ha sido el más exitoso de los TCOs el ITO. Nuevas aplicaciones llegaron en los noventa del siglo pasado y en lo que va de este. Actualmente se emplean como recubrimiento antirreflejante y electrodo transparente en celdas solares, en pantallas planas, teléfonos celulares entre otras [29].

En este trabajo los TCOs serán empleados como divisores ópticos. Es conocido que las propiedades ópticas de estos están relacionadas directamente con sus propiedades eléctricas. Estas pueden modificarse para obtener la respuesta espectral adecuada manipulando las condiciones de depósito de los TCOs. En las siguientes secciones describiremos las propiedades básicas y los modelos que emplearemos para describir sus propiedades ópticas y eléctricas.

### **2.4.1 Consideraciones generales sobre las propiedades eléctricas y ópticas de los TCOs**

Las propiedades eléctricas y ópticas de los TCOs están directamente relacionadas con la estructura de bandas del material y por tanto de la periodicidad del potencial en el cristal. Es de esperarse entonces que el comportamiento cambie de forma entre el material amorfo y cristalino. En los TCOs más empleados como el ITO esto no así.

La mayoría de los óxidos con banda prohibida superior a los 3 eV son aislantes a temperatura ambiente. Para hacerse conductores estos deben

ser dopados al punto de degeneración, incrementando la concentración de portadores libres de forma tal que el nivel de Fermi se desplace a la BC del material. Las principales fuentes de dopaje son por defectos puntuales, mayormente vacancias de oxígeno, y mediante impurezas [30]. La mayoría de los TCOs tienen conductividad eléctrica de tipo n. La conductividad de estos depende de la densidad de electrones ( $n$ ) en la BC y de la movilidad ( $\mu$ ):

$$\sigma = e\mu n \quad (37)$$

La movilidad  $\mu$  viene dada por:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (38)$$

Siendo  $\tau$  y  $m^*$  el tiempo de promedio de dispersión entre dos colisiones y la masa efectiva del electrón respectivamente. La movilidad de los portadores depende de los tipos de mecanismos de dispersión. Para los TCOs con dopajes relativamente altos tenemos tres mecanismos fundamentales: la dispersión por frontera de grano ( $\mu_{GB}$ ), la dispersión por la red cristalina ( $\mu_l$ ) y la dispersión por impurezas ionizadas  $\mu_{II}$  [31]. La movilidad total vendría dada por la regla de Matthiessen:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{GB}} + \frac{1}{\mu_l} + \frac{1}{\mu_{II}} \quad (39)$$

El incremento en la conductividad en los TCOs se ve limitado por dos razones fundamentales. Primero  $n$  y  $\sigma$  no pueden incrementarse independientemente para concentraciones relativamente altas. Para concentraciones relativamente altas el transporte de portadores se ve limitada por la dispersión por impurezas ionizadas que termina reduciendo la movilidad de los portadores. Segundo el incremento de la concentración de impurezas dopantes ionizadas lleva a la formación de clústeres que incrementan significativamente la dispersión. Por lo que después de cierto de

concentración de portadores valor la conductividad del TCO no se incrementará.

Para aplicaciones de tipo fotovoltaico se requiere que los TCOs tengan una alta transmitancia para el espectro solar o al menos en el visible. Para longitudes de onda pequeñas, esto la región ultravioleta (UV) del espectro la longitud de onda de corte (donde la reflectancia y transmitancia se cortan) corresponde a la banda prohibida del material; para el infrarrojo cercano (NIR por sus siglas en inglés) la longitud de onda de corte o longitud de onda del plasma se debe a la absorción por parte de los portadores libres. El incremento de la densidad de portadores hace que la resistividad del material disminuya, pero también trae consigo un desplazamiento hacia el visible (VIS) de la longitud de onda de plasma. La longitud de onda de corte en el UV depende también de la concentración de portadores debido al efecto Moss – Burstein [32] corriéndose hacia las longitudes onde menores. La posición de la longitud de onda de plasma ( $\lambda_p$ ) se puede describir apropiadamente mediante la teoría de Drude [33] que describiremos más adelante. Como se ha visto en un TCO tenemos dos procesos de absorción en el intervalo de interés del espectro: UV-VIS-NIR, donde intervienen los electrones: las transiciones interbandas y la absorción por parte de los portadores libres. Cualquier modelo que se emplee en la descripción de las propiedades ópticas debe tener en cuenta ambas excitaciones si se desea reproducir estrictamente las respuestas espectrales.

#### **2.4.2 Constantes ópticas**

Las constantes ópticas de un medio se definen al considerar la propagación de las ondas electromagnéticas (en específico la luz) en este. Cuando un rayo de luz incide sobre un medio ocurren fundamentalmente tres procesos: **reflexión, propagación y transmisión** por parte de este. La cantidad de luz que se transmite depende de la reflexión en la superficies frontales y traseras del medio y de la forma en que la luz se propaga en el interior. Durante la

propagación en el medio la luz ve afectada su velocidad, haciéndose más lenta y modificando por tanto su longitud de onda. También ocurre la absorción ocurre la resonancia entre la frecuencia de la luz y la de transición de los átomos del medio.

La reflexión en las superficies se describe con el coeficiente de reflexión o reflectancia  $R$  y representa la razón entre la intensidad de la onda reflejada e incidente. El coeficiente de transmisión o transmitancia  $T$ , define la razón entre la onda incidente y reflejada. Si en el medio ocurre absorción entonces requerimos otro coeficiente,  $A$  que llamaremos absorbancia para diferenciar del coeficiente de absorción del medio  $\alpha$ . La conservación de la energía exige que:

$$R + A + T = 1 \quad (40)$$

Cuando el medio es transparente ( $A = 0$ ) la propagación de la luz en el medio se describe mediante el índice de refracción; que clásicamente como la razón entre la velocidad de la luz en el vacío  $c$  y la velocidad de luz en el medio  $v$ :

$$n = \frac{c}{v} \quad (41)$$

Este es coeficiente refleja el hecho de que la velocidad de la luz es menor en un medio diferente del vacío, lo que se conoce como refracción. Como resultado de esto la longitud de onda  $\lambda$  de la luz es menor en el medio. Este coeficiente depende de la frecuencia de la radiación, fenómeno que se conoce como dispersión.

Por otro lado, la absorción de la luz es representada por el coeficiente de absorción del medio  $\alpha$ . Este es ultimo se define como la fracción de la energía absorbida por unidad de longitud y fuertemente dependiente de la frecuencia. La ley de Beer describe la atenuación sufrida por la intensidad de

la luz producto de la absorción de esta en el medio. Si la luz se propaga en la dirección del eje  $x$  entonces:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (42)$$

Los fenómenos de refracción y absorción en un medio pueden describirse por una misma cantidad denominada **índice de refracción complejo**  $\tilde{n}$ :

$$\tilde{n} = n + ik \quad (43)$$

La parte real es la misma que el coeficiente de refracción previamente definido, la parte imaginaria  $k$  es el **coeficiente de extinción** que está relacionado el coeficiente de absorción del medio. Esta relación se puede derivar al considerar la propagación de una onda electromagnética en un medio de índice de refracción complejo [34] y viene dada por:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (44)$$

El índice de refracción del medio se puede relacionar con la constante de dieléctrica del medio  $\tilde{\epsilon} = \epsilon_r + i\epsilon_i$  empleando las ecuaciones de Maxwell:

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon} \quad (45)$$

Ahora se puede establecer una relación entre la parte real e imaginaria de ambas cantidades:

$$\epsilon_r = n^2 - k^2 \quad (46)$$

$$\epsilon_i = 2nk \quad (47)$$

Y

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \epsilon_r + (\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (48)$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( -\epsilon_r + (\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (49)$$

Esto implica que si conocemos  $\epsilon_r$  y  $\epsilon_i$  podemos calcular  $n$  y  $k$  y conocidos estos podemos modelar  $R$ ,  $T$  y  $A$ .

### 2.4.3 Modelo de Lorentz para la función de dispersión

La constante dieléctrica del medio o también conocida como función dieléctrica,  $\varepsilon$ , permite también describir la interacción de la luz con los materiales. Cuando esta viaja a través del material su campo eléctrico oscilante crea dipolos oscilantes en los átomos al desplazar la nube de electrónica. Cada dipolo también crea un campo eléctrico y absorberá parte de la energía a determinada frecuencia. La combinación de los campos de los dipolos y del campo de la luz se combinan resultando en el campo macroscópico dentro del material. La función dieléctrica relaciona al vector desplazamiento ( $\mathbf{D}$ ) (el campo macroscópico total), el campo eléctrico de la radiación incidente ( $\mathbf{E}$ ) y vector de polarización ( $\mathbf{P}$ ):

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} \quad (50)$$

Aquí  $\varepsilon_0$  es la permitividad dieléctrica del vacío. De esta expresión tenemos que:

$$\varepsilon = 1 + \frac{\mathbf{P}}{\varepsilon_0 \mathbf{E}} \quad (51)$$

El vector de polarización es la suma de los momentos dipolares por unidad de volumen,  $\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_i \mathbf{m}_i$  si denotamos por  $N$  el número dipolos por unidad de volumen entonces  $\mathbf{P} = N \langle \mathbf{m} \rangle$ , siendo  $\langle \mathbf{m} \rangle$  el valor medio del momento dipolar de todos los dipolos atómicos. El momento dipolar vendrá dado por  $\mathbf{m} = -e\mathbf{r}$ , siendo  $\mathbf{r}$  la separación entre los centros de carga de cada dipolo.

La teoría clásica de la dispersión de Lorentz considera a los dipolos eléctricos como osciladores clásicos. La nube electrónica se considera ligada al núcleo cuya masa es mucho mayor, y es excitada por el campo eléctrico de la radiación incidente. La respuesta del sistema es equivalente a la de una masa ligada a un resorte, bajo amortiguamiento, sometido a la acción de una fuerza externa. Para cada electrón tendremos entonces que:

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} + m_e \omega_0^2 \mathbf{r} = -e\mathbf{E} \quad (52)$$

En esta expresión el primer término es el producto  $m_e \mathbf{a}$ , el segundo término representa la acción amortiguadora de la red cristalina, el tercero la fuerza restauradora y el último es la acción del campo externo. Para tener en cuenta los efectos cuánticos de la red cristalina se emplea en vez de la masa del electrón la masa efectiva de este, por lo que  $m_e$  hará referencia a la masa efectiva en lo adelante. Si aplicamos la transformada de Fourier para resolver la ecuación por  $\mathbf{r}$ :

$$m_e(-i\omega)^2 \mathbf{r}(\omega) + m_e \Gamma(-i\omega) \mathbf{r}(\omega) + m_e \omega_0^2 \mathbf{r}(\omega) = -e\mathbf{E}(\omega) \quad (53)$$

Simplificando y despejando  $\mathbf{r}(\omega)$ :

$$\mathbf{r}(\omega) = -\frac{e}{m_e} \frac{\mathbf{E}(\omega)}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \quad (54)$$

Una vez hallado  $\mathbf{r}(\omega)$  podemos calcular  $\mathbf{m}$  y  $\mathbf{P}$  por tanto la función de dispersión o constante dieléctrica  $\varepsilon(\omega)$ :

$$\varepsilon_L(\omega) = 1 + \frac{\omega_p}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \quad (55)$$

Donde  $\omega_p = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e}$ . Esta expresión la podemos dividir en su parte real y su parte imaginaria obteniéndose:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma^2} \quad (56)$$

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{\omega_p^2 \omega \Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma^2} \quad (57)$$

La ecuación (55) también se puede expresar en función de los límites a bajas y altas frecuencias  $\varepsilon_s$  y  $\varepsilon_\infty$  respectivamente, dados por:

$$\begin{cases} \varepsilon_s = \varepsilon(\omega \rightarrow 0) = 1 + \frac{\omega_p}{\omega_0} \\ \varepsilon_\infty = \varepsilon(\omega \rightarrow \infty) = 1 \end{cases} \quad (58)$$

Y la función dieléctrica quedaría como:

$$\varepsilon_L = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \quad (59)$$

Aquí se redefine  $\varepsilon_s$  como  $\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_p}{\omega_0}$

El modelo de Lorentz es aplicable en materiales aislantes y algunos semiconductores, donde la absorción de la radiación por parte de estos es débil. Además, sirvió de punto de partida para otros modelos más complejos que permiten abarcar una mayor variedad de materiales.

#### 2.4.4 Modelo de Drude para los electrones libres.

El modelo de Drude es aplicable a metales y semiconductores fuertemente dopados (o degenerados) como los TCOs. Puede considerarse como un caso particular del modelo Lorentz, al considerar a los electrones libres. Esto es depreciamos el término restitutivo en la segunda ley de Newton. No hay necesidad de resolver nuevamente la ecuación del movimiento, basta con hacer  $\omega_0 = 0$  en la expresión (55) obteniendo:

$$\varepsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \quad (60)$$

Donde  $\omega_p = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e}$  que se conoce como la frecuencia de plasma, siendo ahora  $N$  la concentración de electrones libres y  $m_e$  la masa efectiva de los electrones; y el término  $\Gamma = \frac{1}{\tau}$  que hace referencia a las colisiones con la red y con los propios electrones. Separando la expresión anterior en la parte real e imaginaria tenemos:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (61)$$

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (62)$$

En términos de la frecuencia de la radiación incidente se tiene para el modelo de Drude tres regiones de interés. Para muy altas frecuencias mayores a la frecuencia de plasma  $\omega_p$  las pérdidas son insignificantes ( $\varepsilon_i(\omega) \rightarrow 0$ ) y el

material se vuelve transparente o débilmente absorbedor. Para frecuencias menores a  $\omega_p$  la función dieléctrica es prácticamente imaginaria y el material se comporta como un conductor reflejando la mayor parte de la radiación. Por último, para frecuencias cercanas a la de plasma el material es muy absorbedor.

#### 2.4.5 Generalización del modelo Lorentz +Drude.

En el caso de materiales reales donde tendremos más de un mecanismo de resonancia se considera el empleo de múltiples osciladores de Lorentz combinándolo con el de Drude:

$$\varepsilon = \varepsilon_L + \varepsilon_D = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} - \frac{\omega_p}{\omega^2 + i\omega\Gamma} + \sum_{i=1}^2 \frac{f_i\omega_{0i}^2}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \quad (63)$$

Aquí  $f_i$  representa la fracción de osciladores del total cuya frecuencia de resonancia es  $\omega_{0i}$ . El modelo de Lorentz generalizado permite describir las transiciones interbandas de los electrones y la absorción por los portadores libres viene dada por el modelo de Drude

#### 2.4.6 Modelo de Tau – Lorentz + Drude

El modelo de Tauc – Lorentz fue propuesto por Jellison and Modine [35] con la finalidad de proveer una ecuación que tuviese en cuenta solo la absorción para energías superiores a la banda prohibida. La parte imaginaria de la función es determinada al multiplicar la parte imaginaria de la función dieléctrica de Tauc para energías arriba de la banda prohibida y la función de Lorentz considerando solo una transición:

$$\varepsilon_{iTL}(E) = \begin{cases} \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \frac{1}{E} & E > E_g \\ 0 & E \leq E_g \end{cases} \quad (64)$$

La parte real se calcula mediante la integral de Kramers – Kronig y viene dada por:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{rTL}(E) &= \varepsilon_{rTL}(\infty) + \frac{AC}{\pi\zeta^4} \cdot \frac{a_{ln}}{2\alpha E_0} \ln \left( \frac{E_0^2 + E_g^2 + \alpha E_g}{E_0^2 + E_g^2 - \alpha E_g} \right) \\
&- \frac{A}{\pi\zeta^4} \cdot \frac{a_{atan}}{E_0} \left[ \pi - \operatorname{atan} \left( \frac{2 \cdot E_g + \alpha}{C} \right) + \operatorname{atan} \left( \frac{-2 \cdot E_g + \alpha}{C} \right) \right] \\
&+ 2 \cdot \frac{AE_0}{\pi\zeta^4} \cdot E_g \cdot (E^2 - \gamma^2) \cdot \left[ \pi + 2 \cdot \operatorname{atan} \left( 2 \cdot \frac{\gamma^2 - E_g^2}{\alpha C} \right) \right] \\
&- \frac{AE_0 C}{\pi\zeta^4} \cdot \frac{E^2 + E_g^2}{E} \cdot \ln \left( \frac{|E - E_g|}{E + E_g} \right) + 2 \cdot \frac{AE_0 C}{\pi\zeta^4} \cdot E_g \cdot \ln \left[ \frac{|E - E_g| \cdot (E + E_g)}{\sqrt{(E_0^2 - E_g^2) + E_g^2 C^2}} \right]
\end{aligned} \tag{65}$$

Siendo:

$$\begin{aligned}
a_{ln} &= (E_g^2 - E_0^2)E^2 + E_g^2 C^2 - E_0^2(E_0^2 + 3E_g^2) \\
a_{atan} &= (E^2 - E_0^2)(E_0^2 + E_g^2) + E_g^2 C^2 \\
\zeta^4 &= (E^2 - \gamma^2)^2 + \frac{\alpha^2 + C^2}{4} \\
\alpha &= \sqrt{4E_0^2 - C^2} \\
\gamma &= \sqrt{E_0^2 - \frac{C^2}{2}}
\end{aligned} \tag{66}$$

Este modelo describe correctamente la función dieléctrica de semiconductores amorfos y dieléctricos. La combinación de este modelo con el de Drude se ha aplicado en la modelación de las funciones dieléctricas de los TCOs [36]

#### 2.4.7 Principales técnicas de crecimiento de los TCOs.

En la actualidad las tecnologías de procesamiento al vacío dominan el crecimiento de TCOs. Entre estas tenemos la pulverización catódica, la deposición química de vapor y la deposición por láser pulsado. Otras como los métodos basados en soluciones son menos comunes. A continuación, explicaremos brevemente cada una de estas técnicas.

La **pulverización catódica** es una de las técnicas más importantes en el procesamiento de estos materiales debido a su escalabilidad a niveles industriales y su excelente relación costo – eficiencia [37]. Las películas obtenidas se caracterizan por ser planas, densas, continuas y conservan la estequiometría del material empleado como fuente. La Figura 8 muestra un esquema del sistema.

De forma general consiste en la evaporación de átomos de un blanco mediante el bombardeo de partículas cargadas generalmente iones. Estos son acelerados mediante una diferencia de potencial entre el plasma de iones y la superficie del blanco. Los átomos evaporados se condensan al entrar en contacto con el sustrato donde se forma la capa del material.

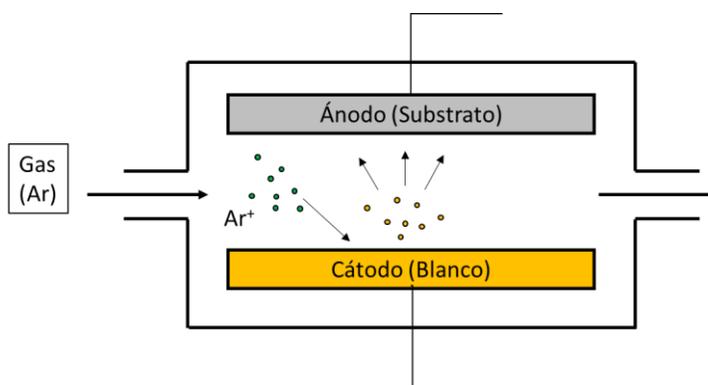


Figura 8. Esquema de un sistema de pulverización catódica. Fuente: Elaboración propia.

Los iones más empleados son los de  $Ar^+$ , por ser químicamente inertes y su bajo costo, además su masa atómica es muy similar a la de muchos metales que se emplean como blancos (*Ti, Al, Cu*). Otras veces se emplean gases no inertes, en estos casos la técnica recibe el nombre de pulverización reactiva (reactive sputtering). En la sección 3.4 retomaremos esta técnica pues es la que se empleó en el depósito del TCO para este trabajo

La **deposición por láser pulsado o ablación láser** (PLD por sus siglas en inglés) aplica un rayo láser pulsado de alta potencia a un blanco que es

ablacionado y se deposita un substrato. Es una técnica muy útil para depositar materiales que no pueden ser evaporados fácilmente. La Figura 9 muestra un esquema de este tipo de sistema.

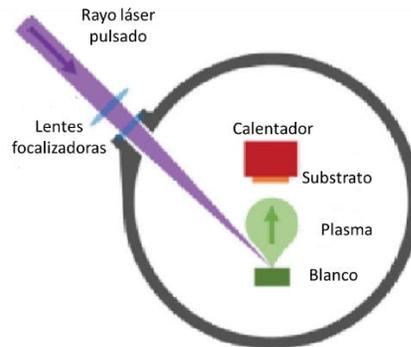


Figura 9. Esquema de un sistema PLD. Fuente: Elaboración propia

En la **deposición química de vapor** (CVD por sus siglas en inglés) se somete al substrato a uno o más precursores volátiles que reaccionan o se descomponen produciendo la película del material deseado. Los materiales se caracterizan por una alta pureza y puede controlarse la estructura en escala atómica o nanométrica. La figura 10 muestra un esquema de un sistema CVD.

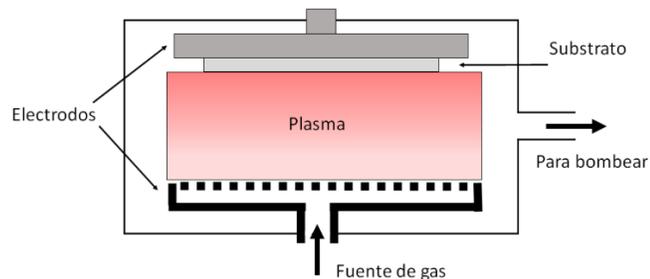


Figura 10. Esquema de un sistema de CVD. Fuente: Elaboración propia

## **2.5 SISTEMAS DIVISORES ÓPTICOS PARA LA CONVERSIÓN FOTOVOLTAICA.**

Dividir el espectro solar para la conversión fotovoltaica se remonta a la segunda década del siglo pasado y fue propuesto en 1955 por Jackson [38] pero la primera prueba de concepto fue hecha por Moon et al [39] en 1978. La principal ventaja de estos sistemas consiste en la flexibilidad en el diseño y la variedad en los materiales semiconductores a emplear comparado con las celdas multiunión.

El método más común para dividir el espectro solar consiste en el empleo de filtros dicróicos o de interferencia. Estos filtros se construyen depositando una serie de capas delgadas (de hasta varios cientos de nm) de material dieléctrico con diferentes índices de refracción de forma tal que se logre la respuesta espectral adecuada [40].

El costo de estos sistemas divisores es usualmente mayor que los sistemas fotovoltaicos tradicionales. El empleo de estos solo se justificaría por la ganancia en eficiencia para lo cual se requiere que se minimicen las pérdidas ópticas en el sistema. Además, la mayoría de los sistemas divisores diseñados trabajan con luz concentrada y bajo este régimen de iluminación es necesario tener en cuenta además la durabilidad de los filtros.

Un sistema divisor espectral que trabaja bajo concentración solar consiste en una lente o parábola en cuyo punto focal se coloca el filtro. El filtro divide el espectro y direcciona la luz hacia las celdas cada una de las cuales responderá a un rango diferente de longitudes de onda. La Figura 11 muestra esquemáticamente este concepto.

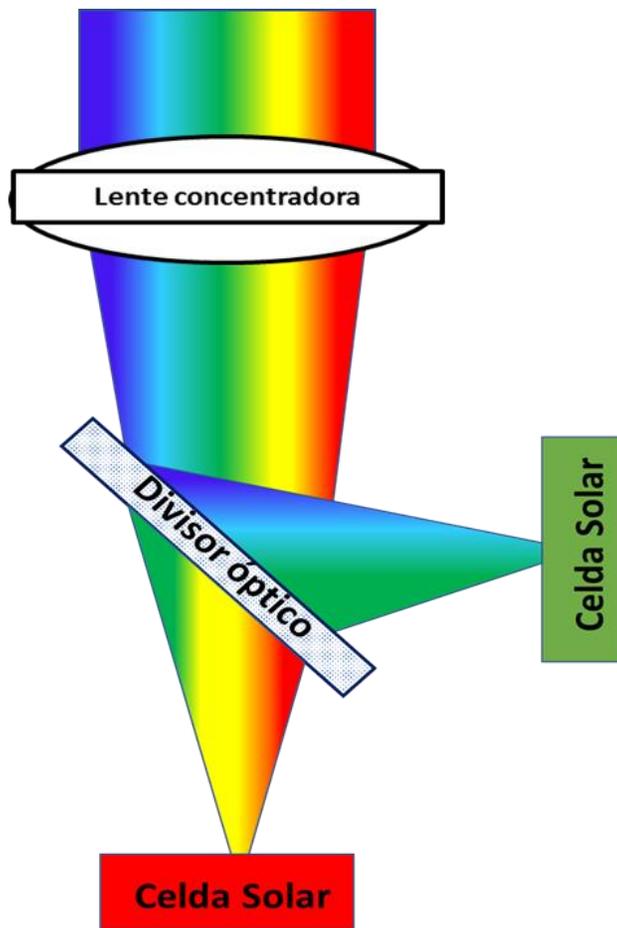


Figura 11. Esquema de un sistema divisor espectral con concentración solar.  
Fuente: Elaboración propia

Son varios los factores que pueden influir en el desempeño de estos sistemas. Empezando por el filtro el cual debe estar calibrado para dividir precisamente el espectro en los intervalos que responden cada una de las celdas. Además, se debe reducir la absorción en el mismo. Hay que tener también en cuenta las pérdidas por reflexión ya que la luz al reflejarse puede no ir en dirección a la celda solar. La complejidad del sistema es otro aspecto. Mientras más veces se divide el espectro solar más sensible es a las pérdidas por absorción. En [41] los autores demostraron que al pasar de

tres a bandas se bandas se perdían tres puntos porcentuales en eficiencia. Por lo que una correcta optimización de cada componente del sistema es necesaria previa al montaje de este. En la referencia [13] se puede encontrar una gran variedad de diseños de sistemas divisores espectrales.

## Capítulo 3. Metodología:

### 3.1. SISTEMA DIVISOR ESPECTRAL

La idea es sustituir al filtro dicróico por un TCO. La Figura 12 es una representación esquemática del sistema. Para la evaluación de este no empleará concentración solar, pero se podría hacer uso de ello sin problemas.

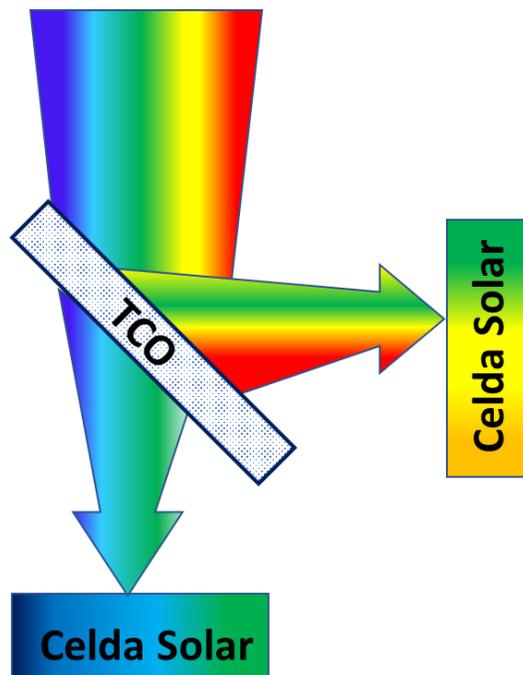


Figura 12. Representación esquemática del sistema propuesto. Fuente: Elaboración propia

La idea es ajustar la respuesta espectral del TCO a la de las celdas solares. La celda que tiene una banda prohibida pequeña absorberá la radiación reflejada por el TCO, mientras que la transmitida irá directamente a la que tiene una banda prohibida mayor. En la Figura 13 se muestra la respuesta espectral de un TCO obtenida empleando el modelo de Drude, donde se señala la longitud de onda de plasma ( $\lambda_p$ ) o longitud de onda de corte.

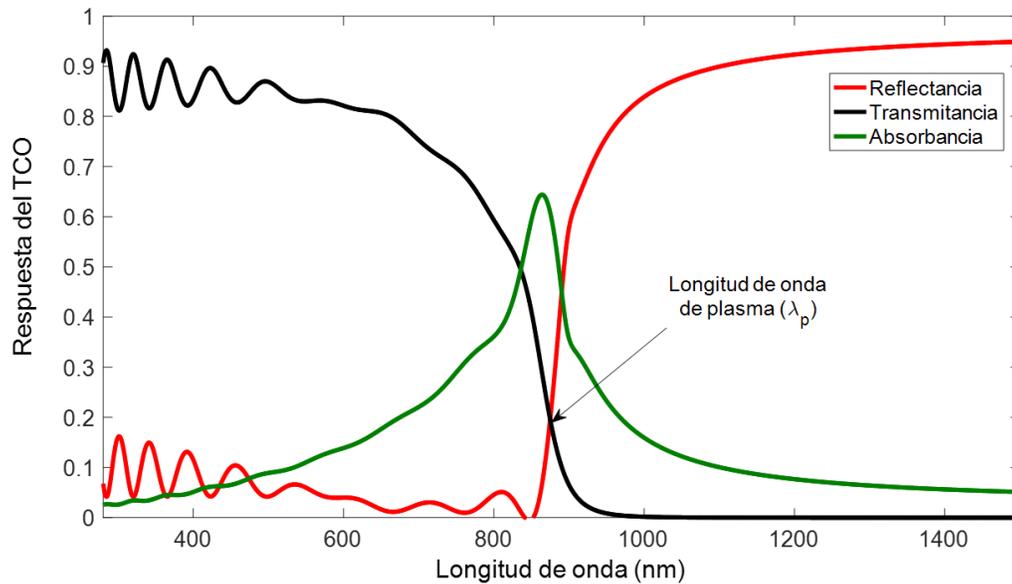


Figura 13. Respuesta espectral de un TCO calculada empleando el modelo de Drude. Fuente: Elaboración propia

El modelo de Drude tiene el problema que no describe correctamente la transición entre bandas en el TCO. Pero como está ocurriendo prácticamente fuera del intervalo de interés donde absorben las celdas solares (300 – 1400 nm) es posible emplear el modelo para el cálculo de la función dieléctrica y con ello la reflectancia y transmitancia del TCO.

### 3.1. EL PROBLEMA DE OPTIMIZACIÓN DEL TCO PARA SU USO COMO DIVISOR ESPECTRAL.

Para incrementar la eficiencia del sistema divisor espectral se requiere que el TCO presente una respuesta espectral que acople correctamente con las eficiencias cuánticas de las celdas solares que son empleadas para la conversión fotovoltaica. Para ello se determina la longitud de onda de corte o plasma óptima que garantice el mejor acople.

Del modelo de Drude sabemos que la longitud de onda de plasma está directamente relacionada con la concentración de portadores libres ( $N$ ) del TCO. El espesor ( $d$ ) también es un parámetro que influye en las propiedades ópticas. Luego variando el espesor y la concentración de portadores libres es posible desplazar la longitud de onda de corte y obtener las propiedades adecuadas de transmitancia y reflectancia. Por lo que se hace necesario la construcción de una figura de mérito que permita llevar a cabo este objetivo. La cual definiremos a partir de la corriente de cortocircuito. Para la transmitancia tendremos:

$$Q_T = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} SR(\lambda)T(\lambda)EQE_T(\lambda)d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} SR(\lambda)EQE_T(\lambda)d\lambda} \quad (67)$$

Y para la reflectancia tenemos:

$$Q_R = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} SR(\lambda)T(\lambda)EQE_R(\lambda)d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} SR(\lambda)EQE_R(\lambda)d\lambda} \quad (68)$$

Donde  $SR(\lambda)$  es el espectro solar AM 1.5 global,  $T(\lambda)$  y  $R(\lambda)$  son el espectro reflejado y transmitido por el TCO,  $EQE_T(\lambda)$  y  $EQE_R(\lambda)$  son las eficiencias cuánticas externas de las celdas que reciben los espectros transmitidos y reflejados por el TCO respectivamente. El valor máximo de  $Q_T$  optimiza la transmitancia para la celda de banda prohibida mayor, mientras el valor máximo de  $Q_R$  optimiza la reflectancia para la celda de menor banda prohibida. El mejor desempeño del TCO se obtendría entonces para el valor máximo de la figura de mérito siguiente:

$$Q = Q_R \cdot Q_T \quad (69)$$

Luego, el problema de optimización queda planteado como:

$$\begin{aligned} & \text{máx } Q(N, d) \\ & N_{\text{mín}} < N < N_{\text{máx}} \\ & d_{\text{mín}} < d < d_{\text{máx}} \end{aligned} \quad (70)$$

### 3.2. MÉTODO DE HOOKE – JEEVE MODIFICADO

Para obtener los valores máximos de la concentración de electrones libres ( $N_{opt}$ ) y del espesor ( $d_{opt}$ ) para el cuál  $Q$  es máxima, se empleó una variante modificada del método de Hooke – Jeeves [42]. Este es un método de orden cero que no requiere información de las derivadas ni que la función objetivo sea continua. Es un método robusto y de fácil implementación.

El algoritmo original del método Hooke - Jeeves consta de dos movimientos fundamentales:

- La búsqueda exploratoria.
- El movimiento del patrón

En el primer movimiento se hace una exploración en cada una de las direcciones del espacio de búsqueda con un paso y patrón determinado examinando el comportamiento de local de la función objetivo. El segundo movimiento incorpora el historial de la búsqueda exploratoria y dando un salto en la dirección donde se mejora la función objetivo acelerando el proceso de convergencia y reduciendo las posibilidades de una convergencia local. A continuación, describimos cada uno de estos movimientos en detalle.

En la **búsqueda exploratoria** se toman como direcciones de búsqueda consideraremos a cada uno de los parámetros a determinar ( en este caso son  $N$  y  $d$ ). El proceso inicia con una longitud de paso desde un punto inicial, al que llamaremos punto base, moviéndose por una de las direcciones coordenadas la longitud del paso en un sentido. Si el valor de la función objetivo mejora, la búsqueda en esa dirección es exitosa y se procede con la próxima dirección. Si no hay mejoría, entonces se regresa al punto base y se busca en la misma dirección, pero en el otro sentido. Si la búsqueda es exitosa, desde esa posición se pasa a la exploración de la otra dirección, en caso de no serlo se regresa al punto base e igual se pasará a explorar la otra

dirección. Cuando las  $n$  direcciones fueron investigadas la búsqueda exploratoria se ha completado.

Ahora, si la búsqueda exploratoria es exitosa, o sea tenemos un punto que mejora el valor de la función objetivo distinto al punto base, entonces se pasa al movimiento del patrón. En caso de no serlo se procede a disminuir la longitud del paso y repetir la búsqueda exploratoria.

En el **movimiento del patrón** se genera una nueva dirección de búsqueda a partir de las dos iteraciones anteriores ( $X_k$  y  $X_{k-1}$ ) y se procede a mover la búsqueda exploratoria al punto dado por:

$$X'_k = X_k + (X_k - X_{k-1}) \quad (71)$$

A partir del punto  $X'_k$  se realiza una nueva búsqueda exploratoria. Si el resultado de la búsqueda es exitoso, este nuevo punto será aceptado como el  $X_{k+1}$  y se procede a repetir el movimiento del patrón. De no serlo se borra el movimiento del patrón y se retorna la búsqueda exploratoria al punto  $X_k$ .

Notar que por cada búsqueda exploratoria no exitosa el paso se reduce. Este es el mecanismo para terminar el algoritmo, cuando el paso sea menor que cierta tolerancia, se detiene la ejecución.

### **3.2.1. Modificaciones al método de Hooke – Jeeves**

Las modificaciones que se realizaron al método original son las siguientes:

- Se impusieron restricciones en la búsqueda exploratoria en cada dirección evitando valores que no tuviesen sentido físico. También se le aplican las restricciones al movimiento del patrón, ya que al desplazarnos en una dirección podemos caer fuera del rango de valores permitidos para cada parámetro.

- Se propuso una longitud de paso variable en cada una de las direcciones de búsqueda, teniendo en cuentas las diferencias de escala entre algunos parámetros.
- La aceptación del movimiento del patrón solo si mejora el valor de la función objetivo. Esto evita explorar direcciones donde no se mejore el valor de la función evitando búsquedas exploratorias innecesarias y acelerando la convergencia local.

### **3.3. SIMULACIÓN DE CELDAS SOLARES: SOFTWARE SCAPS 1-D.**

La simulación numérica o mediante modelos analíticos son una herramienta imprescindible para identificar como los procesos microscópicos influyen en los parámetros macroscópicos de los dispositivos. La correcta comprensión de estos procesos y su relación con las condiciones experimentales permite el ahorro de material y tiempo

Para la simulación de las celdas solares, en este trabajo se resolvió el modelo de arrastre – difusión dado por las ecuaciones (27) y (28). Para ello se empleó el software SCAPS 1-D. Este fue desarrollado en el Departamento de Electrónica y Sistemas Informáticos de la Universidad de Gent por Burgelman et al [43]. El software permite obtener la característica J-V, C-V,  $f$ -V, la eficiencia cuántica externa, el diagrama de bandas, el perfil de recombinación, entre otros del dispositivo que se simula.

Mediante la discretización de las ecuaciones y haciendo un mallado, el modelo es resuelto por el software con el empleo del método de Newton – Raphson combinándolo con un esquema de Gummel. La solución permite obtener el potencial en cada punto y los cuasi niveles de Fermi o las densidades de portadores. Con ellos es posible construir entonces el resto de las características antes mencionadas. Es posible manejar diferentes tipos de recombinación: Auger, radiativa, SRH tanto en el volumen del semiconductor como en las interfaces.

El software requiere la entrada de un conjunto de parámetros para cada material que conforma el dispositivo. Estos de deben escoger cuidadosamente para que los resultados sean lo más próximo posible a los experimentales. Para cada material son necesarios los siguientes parámetros: el espesor ( $d$ ), el ancho de la banda prohibida ( $E_g$ ), la electroafinidad ( $\chi_e$ ), la permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ), la densidad de estados efectiva de la BV y de la BC ( $N_V$  y  $N_C$  respectivamente), las velocidades térmicas y movilidades de los huecos y electrones ( $v_{th_h}$  y  $v_{th_e}$  y  $\mu_h$  y  $\mu_e$  respectivamente), la densidad de impurezas aceptoras y donoras ( $N_A$  y  $N_D$ ) y el coeficiente de absorción  $\alpha(\lambda)$ . En el caso de los mecanismos de recombinación en el volumen se pueden definir hasta 7 defectos y en las interfaces tres. De los defectos se puede escoger el tipo, la sección eficaz de captura, la densidad, la distribución energética y su posición en la banda prohibida. Los parámetros de los materiales para las celdas simuladas se encuentran en los Apéndices:, las que no aparecen forman parte del repositorio de SCAPS.

La Figura 14 muestra la interfaz principal donde se puede elegir el punto de trabajo, el espectro solar, el modelo de absorción para el cálculo óptico, las mediciones a realizar y el tipo de calculo que se requiere realizar. En este sentido el SCAPS tiene la opción de variar uno o varios parámetros a la vez y devolver los parámetros eléctricos de la celda en función de los primeros. Para definir el dispositivo se accede a través del botón *Set problem* al panel donde se creará la estructura de la celda capa por capa (Figura 15). El SCAPS cuenta con una biblioteca de materiales y estructuras que pueden ser usadas, a su vez pueden guardarse los materiales y estructuras que el usuario cree. Para la creación de cada capa se da clic en el botón *add layer* y se desplegará el panel de la Figura 16, donde añadiremos los parámetros del material.

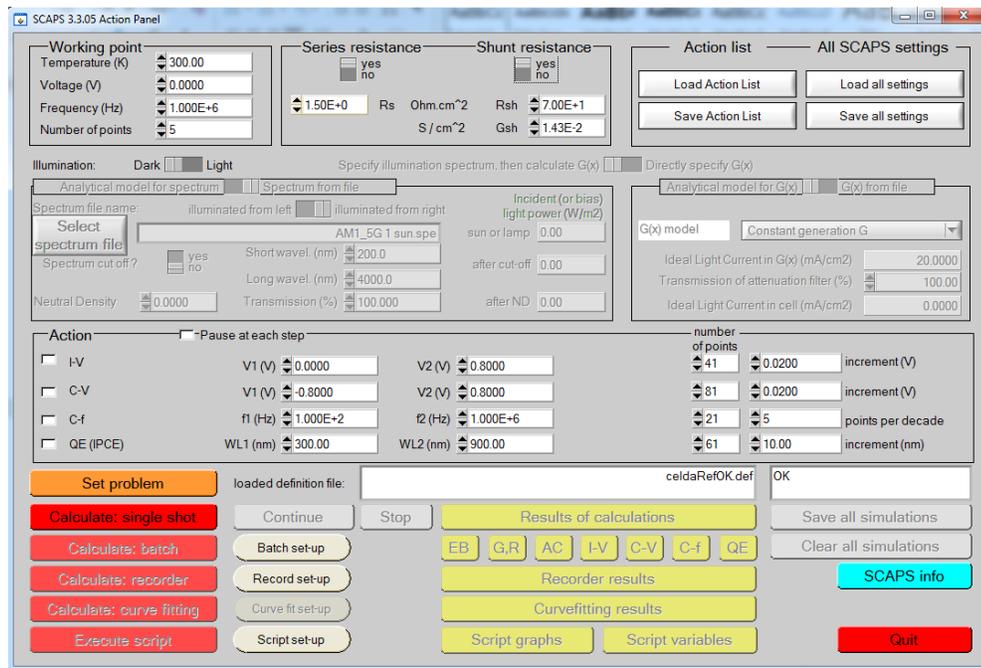


Figura 14. Interfaz principal del software SCAPS 1-D. Fuente: Elaboración propia

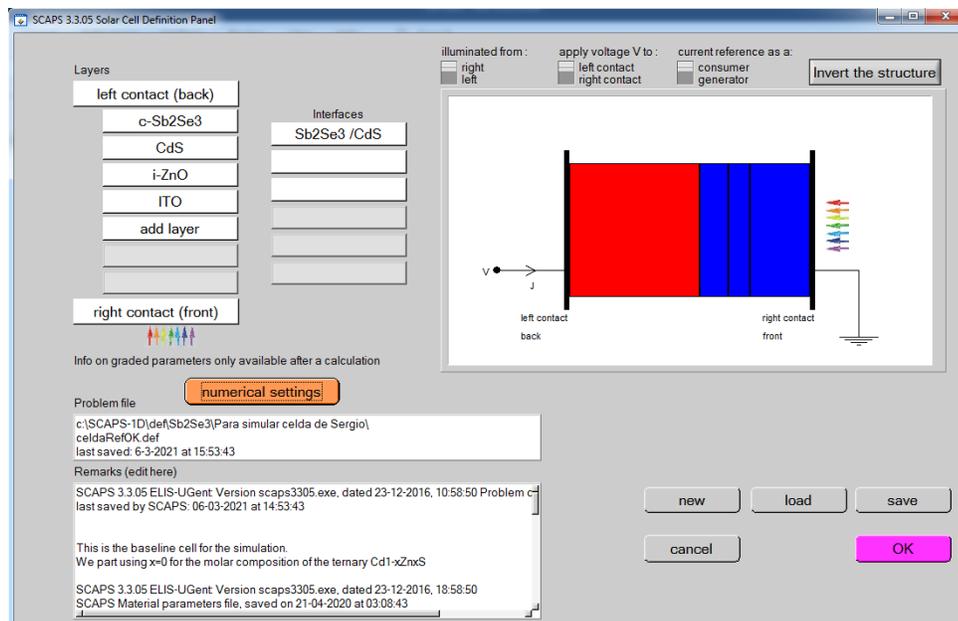


Figura 15. Panel donde definimos la estructura de la celda. Fuente: Elaboración propia

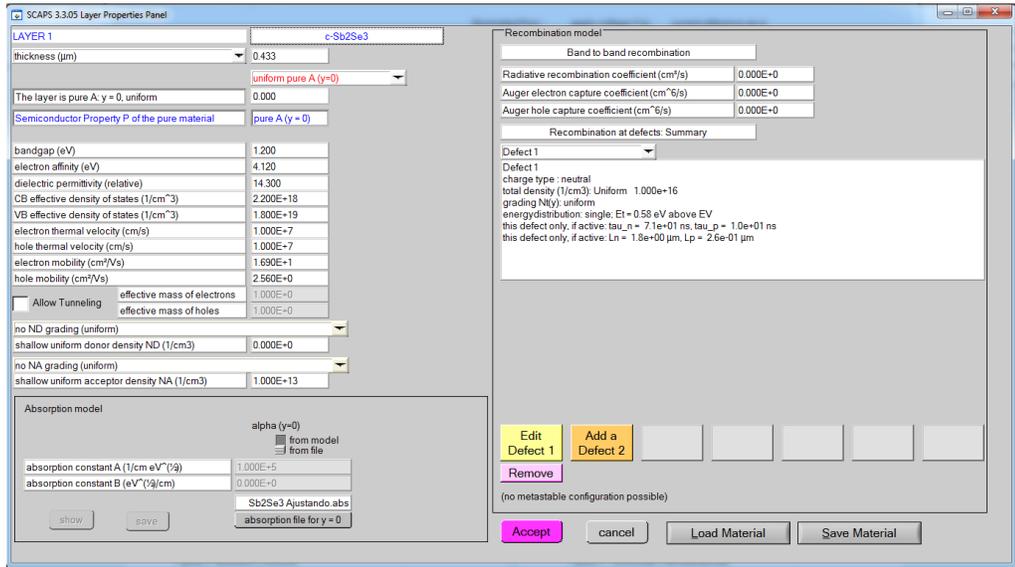


Figura 16. Panel donde se definen las propiedades del material. Fuente: Elaboración propia

Al ejecutar la simulación, el SCAPS muestra el panel del diagrama de bandas, Figura 17, que se va actualizando en tiempo real para cada valor de voltaje.

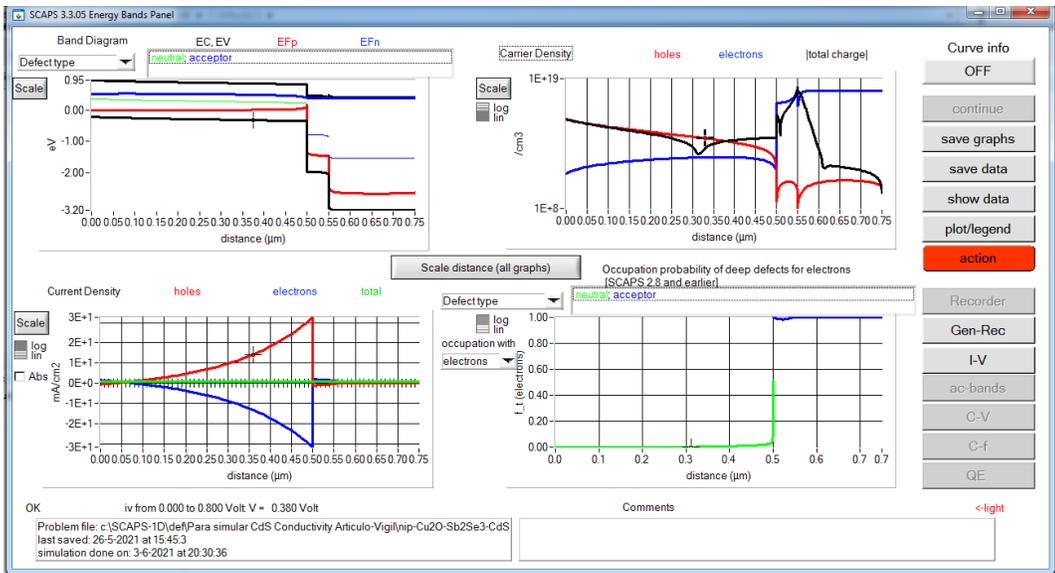


Figura 17. Panel del diagrama de bandas. Fuente: Elaboración propia

Como se había mencionado, dentro de los resultados que brinda el software, está la característica J-V de la celda y que es el de interés en este trabajo. A este resultado se accede desde el panel del diagrama de bandas al dar clic en el botón *I-V*. En este panel, Figura 18 se puede observar la característica J-V y sus parámetros eléctricos, así como las corrientes de recombinación. Más detalle sobre el empleo del SCAPS y sus potencialidades puede encontrarse el manual del mismo, al cual puede acceder en el sitio web de este software [44].

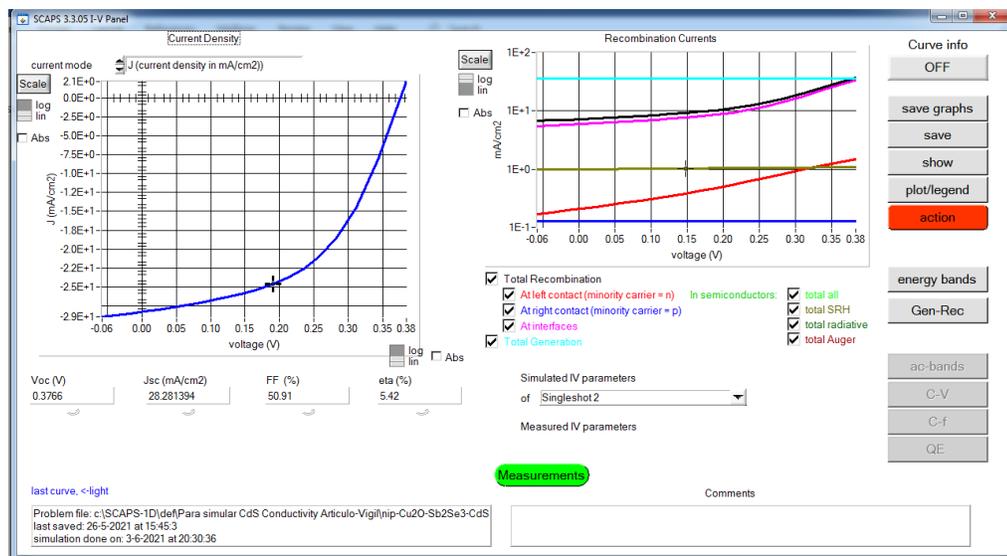


Figura 18. Panel I-V. Fuente: Elaboración propia

### 3.4. PULVERAZACIÓN CATÓDICA DC – MAGNETRÓN.

La técnica empleada en este trabajo para la fabricación de las muestras de TCOs fue la pulverización catódica dc – magnetrón. En esta técnica, el plasma es creado por una fuente de corriente directa que produce una diferencia de potencial entre el cátodo (donde está el blanco) y el ánodo (donde está el sustrato). Esta misma diferencia de potencial acelera los iones de  $Ar^+$  creados sobre el blanco. Los iones al impactar sobre el blanco transfieren su energía a los átomos del material que se desprenden y se condensan al entrar en contacto con el sustrato. En la Figura 8 se

representó de forma esquemática el sistema. A este se le añade, un campo magnético que permite confinar el plasma, evitando la erosión del material depositado por los electrones que se generan de la ionización de los átomos de Ar y favorece que los átomos desprendidos del blanco lleguen al sustrato mediante trayectorias predecibles lo que permite un mejor control de las velocidades de depósito.

Las muestras de TCOs fueron fabricadas en el sistema comercial UNIVEX 450B de la empresa Leybold que se muestra en la Figura 19. El sistema cuenta con cuatro fuentes de magnetron, dos de ellas operadas mediante radiofrecuencias (RF) y las otras mediante corriente directa. Los cuatro cañones están a una distancia de 0.15 m del sustrato con una geometría co – focal para que las muestras sean lo más homogéneas posible.

El blanco empleado en el depósito de las muestras de ITO estaba compuesto de óxido de Indio (90 %) y SnO<sub>2</sub> (10 %). Además, se empleó un blanco de TiO<sub>2</sub>/Nb205 1% para el depósito de muestras co-dopadas. Las muestras se crecieron sobre sustratos de vidrio transparente de la marca CNG1737 de 1 mm de grosor y 10 cm<sup>2</sup> de área.



Figura 19. Equipo de pulverización catódica

### 3.5. ESPECTROCOPIA U - V

Las muestras depositadas se caracterizaron ópticamente mediante un espectrofotómetro de la marca PerkinElmer Lambda 1050. Se obtuvieron para cada una de las muestras la transmitancia y reflectancia en el rango de 300 a 2500 nm bajo incidencia normal. En la Figura 20 se puede observar una imagen del equipo.



Figura 20. Espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 1050

## Capítulo 4. Resultados y Discusión:

### 4.1. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL SISTEMA DIVISOR ESPECTRAL

#### 4.1.1. Optimización del TCO

En el apartado 3.1, se describió el modelo matemático mediante el cual se busca determinar la respuesta espectral óptima del TCO que se emplea como divisor espectral. La función objetivo se construyó a partir de las EQE de las celdas y las respuestas espectrales de los TCO. Para modelar estas últimas, se empleó el modelo de Drude para la función dieléctrica.

La Figura 21 muestra la representación en 3D de la figura de mérito Q en función de la concentración de portadores y el espesor del TCO. De esta figura se puede obtener una aproximación inicial para la concentración ( $N_{opt}$ ) y el espesor ( $d_{opt}$ ) óptimos que aseguren una rápida convergencia el método Hooke – Jeeves Modificado.

Con la finalidad de establecer un criterio de comparación entre la propuesta de este trabajo y los resultados reportados en la literatura [45], [46] se determinó para cada par de celdas la corriente de cortocircuito  $J_{sc}$  mediante la siguiente expresión:

$$J_{SC_R} = -q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} EQE_R SR(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad (72)$$

$$J_{SC_T} = -q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} EQE_T SR(\lambda) T(\lambda) d\lambda \quad (73)$$

Donde  $J_{SC_R}$  es la corriente de cortocircuito de la celda que recibe el espectro reflejado y  $J_{SC_T}$  la de la celda sobre la que incide el espectro transmitido. Las eficiencias cuánticas de las celdas empleadas en el cálculo se muestran en la Figura 22.

Los resultados del proceso de optimización; así como el cálculo de las corrientes de cortocircuito se presentan en la Tabla 1. Comparación entre las JSC de las celdas Perovskite y mc-Si en el divisor espectral empleando los TCOs y con el empleo de filtro dicroicos. Tabla 1 y la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Se evaluó en este primer cálculo el desempeño de los TCOs más comunes en la literatura: ITO, ZnO:Al (AZO) y SnO<sub>2</sub>:F (FTO).

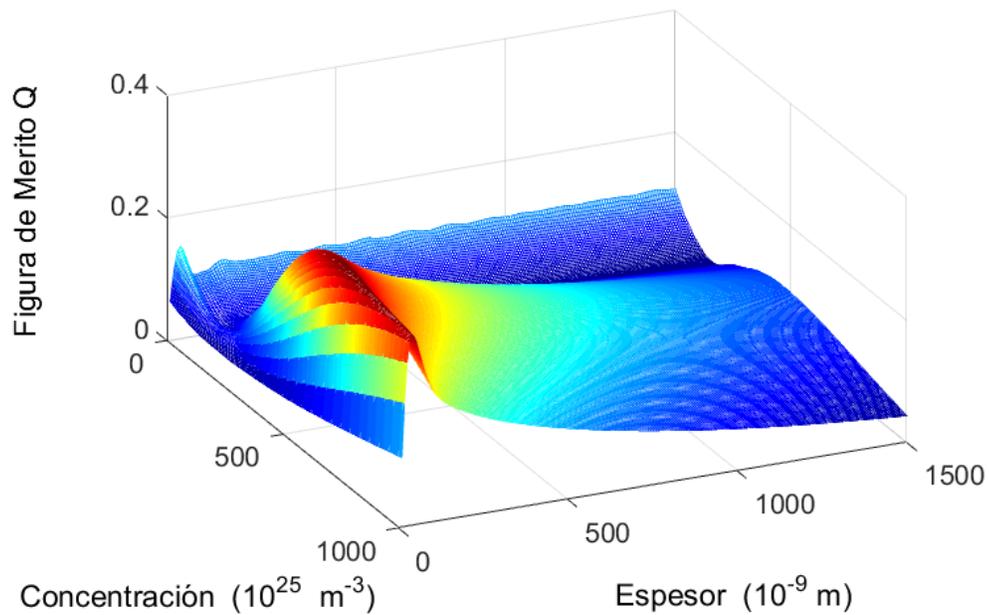


Figura 21. Representación en 3D de la figura de mérito Q en función de la concentración de portadores y el espesor del TCO

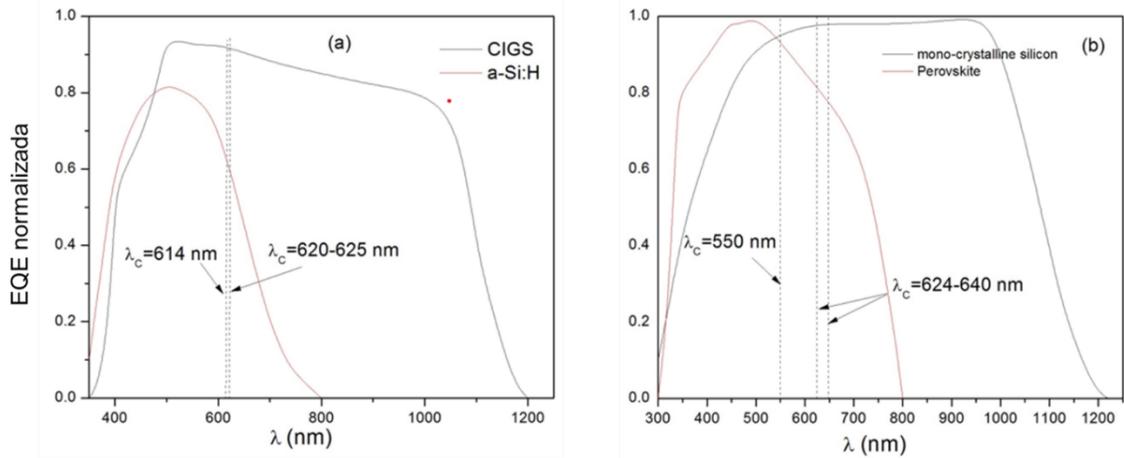


Figura 22. Eficiencias cuánticas de las celdas empleadas en la optimización del TCO: a) a-Si/CIGS y b) Perovskite/mc-Si

Tabla 1. Comparación entre las JSC de las celdas Perovskite y mc-Si en el divisor espectral empleando los TCOs y con el empleo de filtro dicróicos.

Celdas Solares	$\lambda_c$ (nm)	$JSC_{Perov.}$ ( $mA/cm^2$ )	$JSC_{mc-Si}$ ( $mA/cm^2$ )	$n_{opt}$ ( $cm^{-3}$ )	$d_{opt}$ (nm)	Ref.
Perovskite/ mc-Si	550	10.6	34.9	-	-	[45]
Perovskite/mc- Si	640	9.52	22.13	$6.52 \cdot 10^{21}$	240	Divisor (ITO)
Perovskite/mc- Si	631	9.43	21.68	$6.43 \cdot 10^{21}$	150	Divisor (AZO)
Perovskite/mc- Si	624	7.90	16.97	$2.54 \cdot 10^{21}$	100	Divisor (FTO)

Tabla 2. Comparación entre las JSC de las celdas a-Si y CIGS en el divisor espectral empleando los TCOs y con el empleo de filtro dicróicos.

Celdas Solares	$\lambda_c$ (nm)	$JSC_{Perov.}$ ( $mA/cm^2$ )	$JSC_{mc-Si}$ ( $mA/cm^2$ )	$n_{opt}$ ( $cm^{-3}$ )	$d_{opt}$ (nm)	Ref.
a-Si:H/CIGS	614	12.9	26.4	-	-	[46]
a-Si:H/CIGS	628	7.093	20.26	$6.84 \cdot 10^{21}$	230	Divisor (ITO)
a-Si:H/CIGS	620	6.93	19.76	$6.71 \cdot 10^{21}$	150	Divisor (AZO)
a-Si:H/CIGS	619	5.66	15.33	$2.60 \cdot 10^{21}$	100	Divisor (FTO)

Como puede apreciarse las  $J_{sc}$  para ambas combinaciones de celdas son menores cuando empleamos el TCO como divisor comparado con el filtro

dicróico. Esto se debe primero a la absorción por parte del TCO que es mucho mayor que en los filtros dicróicos. Segundo, la longitud de onda de corte  $\lambda_c$  es mayor para nuestro sistema por lo que la celda que recibe la luz reflejada recibirá menos radiación, diferencia que se hace más notable en el caso de la combinación de celdas Perovskite/mc-Si. Por último en los sistemas divisores de [45], [46] fueron hechas correcciones a la intensidad de la luz que hacen que se incrementen las corrientes de cortocircuito. En nuestro proceso de simulación no es posible simular esta parte. En el caso de la combinación de celdas a-Si/CIGS las longitudes de onda de corte son más parecidas y las diferencias en las corrientes de corto circuito son menos notables. De los tres TCOs el que mejor desempeño muestra es el ITO, esto se debe a un mejor acople entre las respuestas espectrales del TCO y las EQEs de las celdas empleadas.

Los resultados anteriores muestran que es posible acoplar la respuesta espectral del TCO a las EQE de las celdas, aunque en los casos aquí presentados se requiere que las concentraciones de portadores sean altas. Esto lleva a que la absorción de los portadores libres se incremente en el TCO y se pierda parte de la energía que debería llegar a las celdas. Además, está el reto desde el punto de vista experimental que esto implica.

Notar que las EQEs de las celdas empleadas en este primer cálculo tienen el inconveniente de que se superponen en el rango de 300 – 800 nm. Esto lleva a que las celdas que reciben la radiación reflejada no aprovechan una parte del espectro. Lo ideal sería contar con celdas cuyas EQEs no se solaparán. A continuación, mostramos en la Tabla 3 posibles combinaciones de celdas que pueden ser empleadas en el sistema divisor espectral.

Tabla 3. Diferentes posibles combinaciones de celdas solares para el sistema divisor espectral y el intervalo de longitudes de onda donde se produce su respuesta espectral.

Celdas solares	Intervalo (nm)
CZTS/CZTSe	300 – 900/300 – 1400
CZTS/c-Si	300 – 900/400 – 1100
CdTe/c-Si	400 – 900/400 – 1100
a-Si/c-Si	300 - 750/400 – 1100
a-Si/Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	300 - 750/450 – 1000
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	300 – 750/450 – 1000
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /c-Si	300 – 750/400 – 1100
Cu <sub>2</sub> O/ CZTSe	380 – 640/300 - 1100
Cu <sub>2</sub> O/ Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	380 – 640/400 – 1000
GaInP/GaAs	300 – 700/400 – 900
GaInP/InP	300 – 700/400 - 1100

Dentro de las celdas para tener en cuenta se encuentran las basadas en kesteritas y calcogenuros. Estas han logrado eficiencias de un poco más del 10% ( 12 % [7] y 10.7 % [8] respectivamente) por lo que son excelentes candidatos para su uso en este tipo de divisores espectrales. También incluimos celdas como las de Cu<sub>2</sub>O que tienen eficiencias no mayores al 10 % pero que recientemente lograron dar un salto significativo en términos de eficiencia al lograr un 8.4 % [47]. También se incluyen algunas celdas basadas en semiconductores III – IV las cuales han sido empleadas en las celdas tándem. En la sección siguiente se estudiarán algunas de estas combinaciones y otras que pueden hacerse con la finalidad de evaluar la eficiencia del sistema. Es importante precisar que parte de los resultados aquí mostrados fueron publicados [48].

#### 4.1.2. Evaluación numérica de la eficiencia del sistema divisor espectral

En el sistema propuesto fueron evaluados tres tipos diferentes de TCOs acoplado sus respuestas espectrales a las EQE de las celdas. Para las combinaciones de celdas empleadas los valores obtenidos de concentración de portadores libres fueron superiores a  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ; valores estos que son difíciles de obtener experimentalmente. En [49] los autores reportan valores

de concentración entre  $1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  y  $4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  para el ITO, obtenidos estos TCOs mediante las técnicas CVD y pulverización catódica respectivamente. Para el FTO en [50] se obtuvo un valor de  $3.27 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  al crecer el material mediante el rocío pirolítico ultrasónico. Teniendo en cuenta estos valores experimentales, se seleccionaron el ITO y el FTO para hacer una prueba de concepto mediante la simulación numérica. En esta se determinó la eficiencia del sistema divisor empleando como combinación de celdas a la de a-Si/CIGS. Se simularon las respuestas espectrales de dichos TCOs empleando un rango de concentraciones que incluyen los valores óptimos. Para obtener los espectros reflejados y transmitidos se superpuso la respuesta espectral de los TCOs sobre el espectro solar AM 1.5 G. La Figura 23 muestra un ejemplo de la respuesta espectral del TCO y de los espectros reflejados y transmitidos. Con estos se simuló las características J-V de las celdas empleando el software SCAPS 1-D el cual nos devuelve los resultados necesarios para el cálculo de la eficiencia de las celdas. En este primer calculo empleamos las celdas de a-Si y CIGS que trae en su biblioteca el SCAPS 1-D

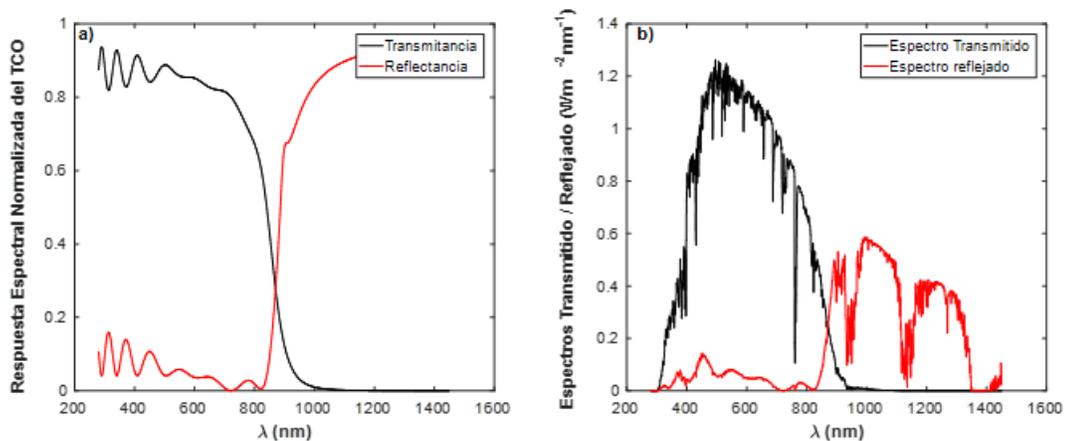


Figura 23. Transmitancia y reflectancia del TCO a) y espectro reflejado y transmitido por el TCO b)

Para evaluar la viabilidad de nuestra propuesta se definió la figura de mérito ganancia ( $G$ ) que compara la eficiencia del sistema ( $\eta_{sistema}$ ) con la eficiencia individual de cada celda ( $\eta_{celda}$ ) a 1 sol y queda determinada por la expresión:

$$G = \frac{\eta_{sistema} - \eta_{celda}}{\eta_{sistema}} \cdot 100\% \quad (74)$$

Donde la  $\eta_{sistema}$  se determina por

$$\eta_{sistema} = \eta_{celda-T} + \eta_{celda-R} \quad (75)$$

Siendo  $\eta_{celda-T}$  la eficiencia de la celda que recibe el espectro transmitido y  $\eta_{celda-R}$  la eficiencia de la que recibe el espectro reflejado. Estas se calculan con los parámetros eléctricos que nos devuelve el SCAPS mediante la expresión:

$$\eta_{celda-T/R} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{1 \text{ sol}} \cdot 100\% \quad (76)$$

Si la  $G$  es positiva para ambas celdas implica que la eficiencia del sistema es mayor que la de cada celda por separado y el sistema es viable. Una ganancia negativa en una de las celdas nos dice que no lo es. La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** resume los resultados cuando empleamos al ITO como TCO. Como se aprecia al disminuir la longitud de onda de corte, la eficiencia del sistema se incrementa, pero solo es hasta el valor de  $\lambda_c = 671 \text{ nm}$  que se obtiene un valor de  $G$  positivo. En negrita está resaltado el valor de la eficiencia para la  $\lambda_c$  que se obtiene con los valores óptimos de concentración y espesor obtenidos en la sección anterior.

Tabla 4. Resultados para diferentes espectros empleando al ITO como divisor óptico para la combinación de celdas a-Si:H/CIGS.

n ( $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ )	$\lambda_c$ (nm)	Celdas solares	Parámetros en el sistema divisor				1 sol	G (%)
			$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$\eta_{celda}$ (%)	$\eta_{sistema}$ (%)	$\eta_{celda}$ (%)	
3	870	CIGS	0.5525	8.0681	3.45	13.35	16.39	-18.55
		a-Si:H	0.9587	14.914	9.90		11.62	14.88
4	775	CIGS	0.5661	13.0911	5.80	15.48	16.39	-5.54
		a-Si:H	0.9578	14.5968	9.69		11.62	33.24

5	710	CIGS	0.5727	16.6111	7.48	16.33	16.39	-0.34
		a-Si:H	0.9537	13.358	8.85		11.62	40.57
5.75	671	CIGS	0.5768	19.1335	8.71	16.94	16.39	3.35
		a-Si:H	0.9507	12.4368	8.23		11.62	45.78
<b>6.84</b>	628	CIGS	0.5812	22.254	10.24	<b>17.31</b>	16.39	5.63
		a-Si:H	0.9445	10.7387	7.08		11.62	48.99

Este resultado puede explicarse a partir de la Figura 24 la cual muestra las EQE de las celdas simuladas y las longitudes de onda de corte  $\lambda_c = 870 \text{ nm}$   $\lambda_c = 671 \text{ nm}$ . La EQE de la celda CIGS abarca el intervalo de los 300 nm hasta los 1200 nm por lo que para  $\lambda_c = 870 \text{ nm}$  absorberá fotones en un intervalo muy pequeño siendo su  $J_{SC}$  muy pequeña. A medida que aumentamos la concentración de portadores libres en el TCO,  $\lambda_c$  se desplazará a las longitudes de onda menores. Esto lleva a que más radiación sea reflejada y más fotones sean absorbidos por la celda CIGS, aumentando su corriente de cortocircuito y mejorando su eficiencia de 3.45 % para  $\lambda_c = 870 \text{ nm}$  a 8.71 % para  $\lambda_c = 671 \text{ nm}$  (un incremento del 252 %). En el caso de la celda de a-Si la eficiencia se reduce de 9.90 % a 8.70 % , solo un 12 % debido a que su respuesta espectral es está en el rango entre los 300 y 670 nm. Finalmente, la ganancia  $G$  es positiva para ambas celdas para la  $\lambda_c = 671 \text{ nm}$  lo que significa que la eficiencia total del sistema supera la eficiencia de las dos celdas. Para la  $\lambda_c = 628 \text{ nm}$ , la cual se obtiene de los parámetros óptimos del TCO la eficiencia del sistema alcanza un 17.31 %.

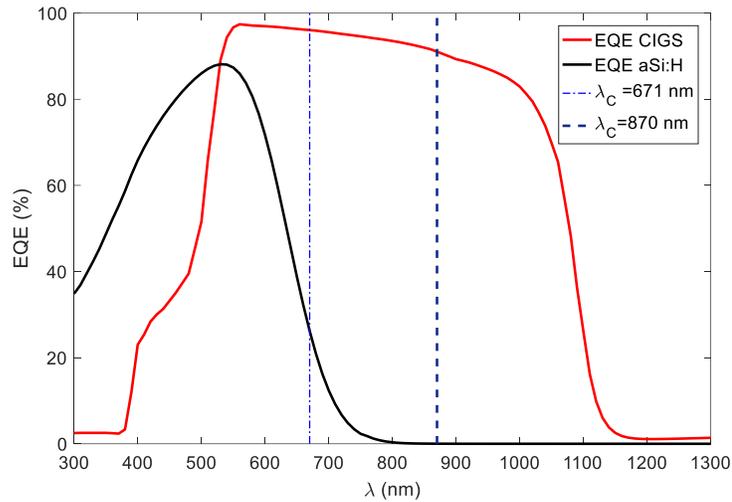


Figura 24. EQE de las celdas de a-Si y CIGS con diferentes longitudes de onda de corte ( $\lambda_c = 870 \text{ nm}$  y  $\lambda_c = 671 \text{ nm}$ ).

En la Tabla 5 muestra los resultados obtenidos cuando se emplea al FTO como divisor óptico. Es significativo aquí el hecho de que los valores de concentración empleados en la simulación están todos dentro del rango experimental reportado para este TCO. Al desplazar la longitud de onda de corte  $\lambda_c$  se mejora la eficiencia de la celda CIGS, pero en el caso de la celda de a-Si la eficiencia se ve más afectada que cuando empleamos al ITO. De hecho, ambas celdas tienen un rendimiento menor que cuando empleamos el ITO como divisor óptico. Como resultado no se logró para ninguna longitud de onda de corte valores positivos de la  $G$  con esta combinación de celdas y el FTO como divisor óptico.

La Figura 25 muestra las respuestas espectrales de ambos TCOs para  $\lambda_c = 671 \text{ nm}$ . Se escogió esta longitud de onda porque para ella en el caso del ITO ya se tiene un valor positivo de  $G$ . Se observa como es que el FTO absorbe más radiación como promedio que el ITO. Lo cual se cuantificó en la Tabla 6, donde se aprecia que el FTO absorbe prácticamente un 60 % más radiación. Este resultado no descarta al FTO como divisor, solo que no es el apropiado para la combinación de celdas. Las EQE de las celdas de a-Si y

CIGS se superponen entre los 300 y 700 nm. En este intervalo la celda CIGS tiene su máximo en la EQE y al no recibir prácticamente radiación de esas longitudes de onda se afectará la corriente de corto circuito  $J_{sc}$  y por tanto la eficiencia de la celda en el divisor. Los resultados presentados hasta aquí forman parte de una publicación [51].

Tabla 5. Resultados para diferentes espectros empleando al FTO como divisor óptico para la combinación de celdas a-Si:H/CIGS.

n ( $10^{21}cm^{-3}$ )	$\lambda_c$ (nm)	Celdas solares	Parámetros en el sistema divisor				1 sol $\eta_{celda}$ (%)	G (%)
			$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $mA/cm^2$ )	$\eta_{celda}$ (%)	$\eta_{sistema}$ (%)		
1	812	CIGS	0.5507	7.5416	3.23	12.35	16.39	-24.67
		a-Si:H	0.955	13.7642	9.12		11.62	6.25
2.2	671	CIGS	0.5688	14.420766	6.45	13.95	16.39	-14.91
		a-Si:H	0.9464	11.357667	7.49		11.62	20.03
2.6	619	CIGS	0.5749	17.846192	8.11	14.37	16.39	-12.32
		a-Si:H	0.9388	9.539896	6.26		11.62	23.67
3	574	CIGS	0.5794	20.749605	9.52	14.56	16.39	-11.16
		a-Si:H	0.9294	7.726619	5.04		11.62	25.30
3.27	550	CIGS	0.5815	22.437333	10.35	14.64	16.39	-10.70
		a-Si:H	0.9224	6.606431	4.28		11.62	25.95

Tabla 6. Valores de la irradiancia transmitida (T), reflejada (R) y absorbida (A) por los TCOs.

FTO				ITO			
$\lambda_c$ (nm)	Irradiancia ( $W/m^2$ )			$\lambda_c$ (nm)	Irradiancia ( $W/m^2$ )		
	T	R	A		T	R	A
671	334	413.91	252.09	671	333.32	517.14	149.54
619	269.47	480.41	250.12	628	283.05	576.05	140.9

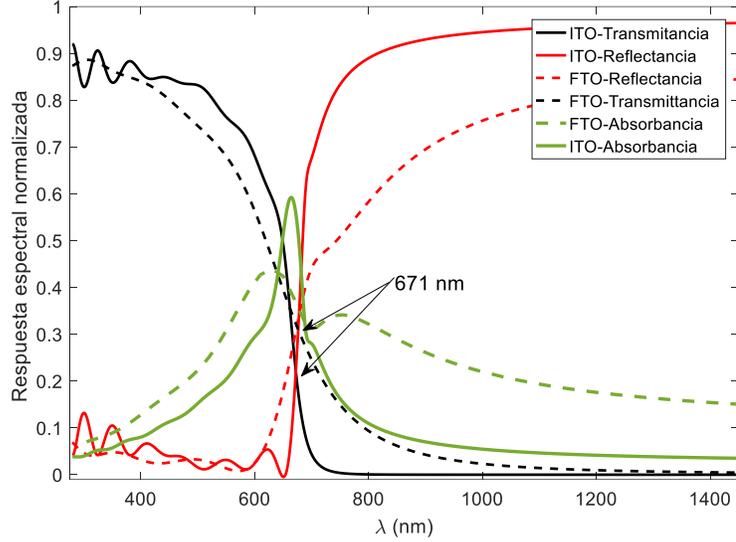


Figura 25. Respuestas espectrales del ITO y el FTO para una misma longitud de onda de corte

En la Tabla 7 se muestran los resultados de la simulación para la combinación de celdas a-Si:H/c-Si con el ITO como divisor óptico. Se puede apreciar una sustancial mejora en la ganancia para longitudes de onda de corte mayores comparadas con la combinación a-Si:H/CIGS. Esto se debe a que los máximos en las eficiencias cuánticas no se solapan (ver Figura 26) lo que al dividir el espectro nos permite un mejor aprovechamiento de la energía para ambas celdas.

Tabla 7. Resultados para diferentes espectros empleando al ITO como divisor óptico para la combinación de celdas a-Si:H/c-Si.

n ( $10^{21} \text{cm}^{-3}$ )	$\lambda_c$ (nm)	Celdas solares	Parámetros en el sistema divisor				1 sol $\eta_{celda}$ (%)	G (%)
			$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$\eta_{celda}$ (%)	$\eta_{sistema}$ (%)		
3	870	c-Si	0.6347	3.384	1.79	11.69	13.26	-11.8
		a-Si:H	0.9587	14.914	9.90		11.62	
4	775	c-Si	0.6551	7.4407	4.10	13.76	13.26	3.77

		a-Si:H	0.9578	14.597	9.69		11.62	18.42
5	710	c-Si	0.6641	10.485	5.78	14.63	13.26	10.33
		a-Si:H	0.9537	13.358	8.85		11.62	25.90
5.75	671	c-Si	0.6686	12.576	7.10	15.33	13.26	15.61
		a-Si:H	0.9507	12.4368	8.23		11.62	31.93
<b>6.84</b>	628	c-Si	0.5812	22.254	8.50	<b>15.50</b>	13.26	16.89
		a-Si:H	0.9445	10.7387	7.08		11.62	33.39

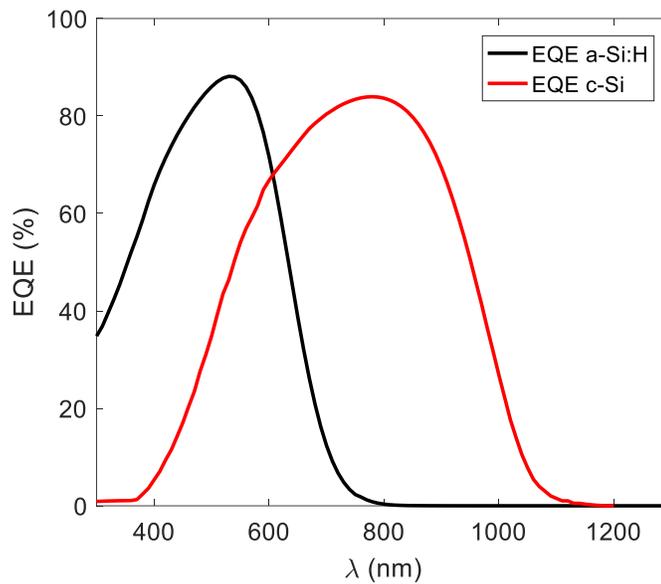


Figura 26. EQE de las celdas de a-Si y c-Si.

Como la idea es emplear celdas cuyas eficiencias no alcancen valores comerciales a continuación, se utiliza una celda de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  en estructura n-i-p con el CdS y el  $\text{Cu}_2\text{O}$  como capa transportadora de electrones y huecos respectivamente. La simulación de la celda a 1 sol da como resultado 9.24 % de eficiencia. Solo son mostrados el primer resultado con una ganancia positiva en ambas celdas y el caso de mayor eficiencia del sistema. La mayor eficiencia de sistema es de 12.48 % para una  $\lambda_c = 671 \text{ nm}$ . Este es un buen resultado considerando los esfuerzos experimentales que se llevan a cabo para lograr aumentar las eficiencias a veces en un punto porcentual o menos.

Tabla 8. Resultados para diferentes espectros empleando al ITO como divisor óptico para la combinación de celdas a-Si:H/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

n (10 <sup>21</sup> cm <sup>-3</sup> )	$\lambda_c$ (nm)	Celdas solares	Parámetros en el sistema divisor				1 sol	G (%)
			$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\eta_{celda}$ (%)	$\eta_{sistema}$ (%)	$\eta_{celda}$ (%)	
4	775	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	0.3952	9.574	2.61	12.30	9.24	33.07
		a-Si:H	0.9578	14.597	9.69		11.62	5.81
5.75	671	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	0.4085	15.21	4.25	12.48	9.24	35.07
		a-Si:H	0.9507	12.4368	8.23		11.62	7.41

#### 4.1.3. Evaluación del sistema divisor espectral con doble divisor óptico.

En esta sección se evaluará incluir otro divisor óptico para emplear una tercera celda solar. La idea es aprovechar al máximo el espectro solar con el fin de conseguir mayores eficiencias. En teoría, al dividir el espectro en varias bandas y dirigirlo a celdas cuyas EQE se acoplen a este intervalo, se puede alcanzar altas eficiencias. La Figura 27 muestra de forma esquemática el sistema con los dos divisores ópticos y la Figura 28 los espectros que le corresponderán a cada una de las celdas. Para la prueba de concepto haremos un primer cálculo de la eficiencia con las celdas a-Si/CIGS y combinándola con una celda homounión de Ge que absorberá en el infrarrojo. Posteriormente se probarán otras combinaciones de celdas.

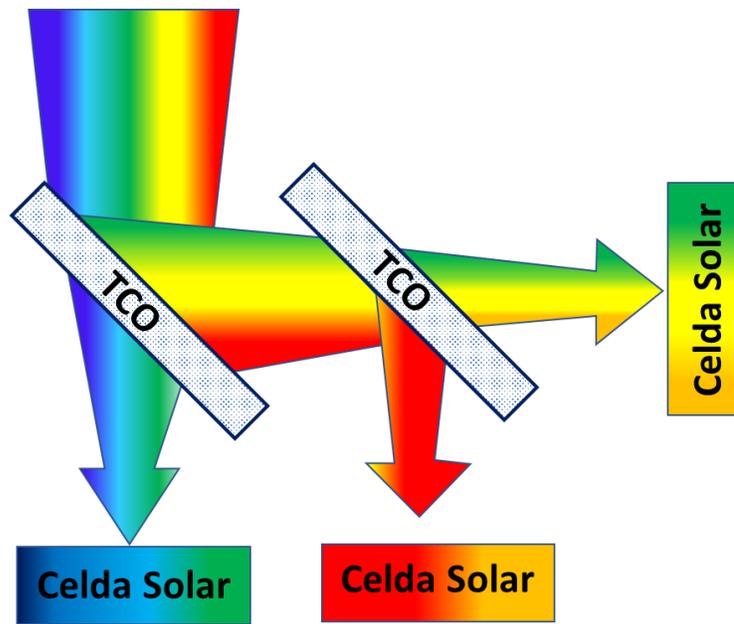


Figura 27. Sistema con doble divisor óptico y tres celdas solares acopladas

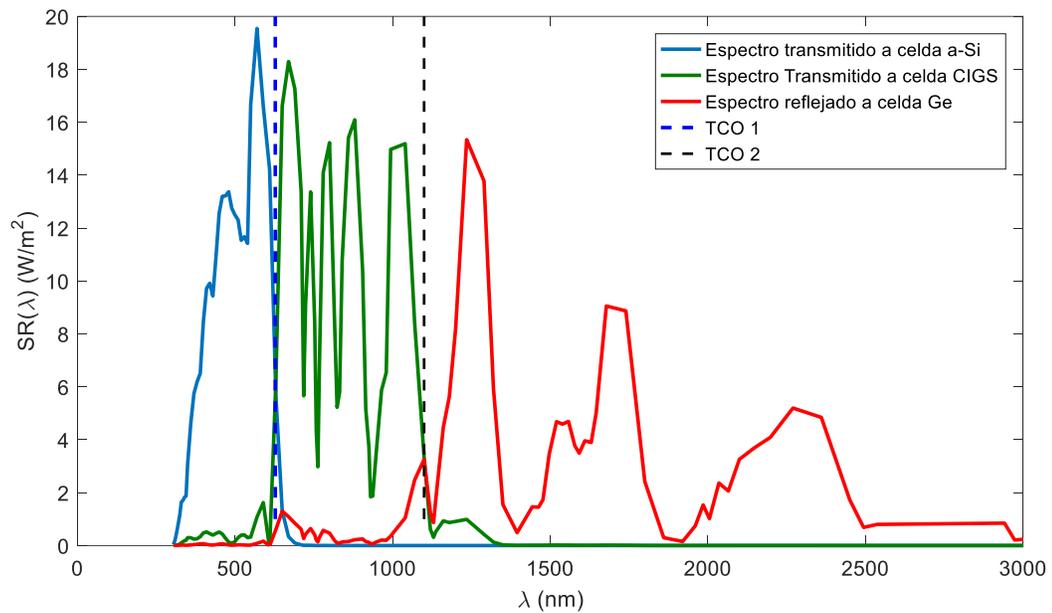


Figura 28. Espectro solar AM 1.5 global al ser dividido por el sistema con doble divisor óptico.

Los resultados de la simulación se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Resultados con el doble divisor óptico para la combinación de celdas a-Si/CIGS/Ge

Celdas solares	Parámetros en el sistema divisor				1 sol	G (%)
	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\eta_{celda}$ (%)	$\eta_{sistema}$ (%)	$\eta_{celda}$ (%)	
a-Si:H	0.9445	10.7387	7.08	16.95	11.62	45.87
CIGS	0.5744	17.4931	7.96		16.39	3.42
Ge	0.2	14.9	1.92		8.65	95.97

Al dividir varias veces el espectro solar debería alcanzarse altas eficiencias, pero en la práctica hay pérdidas por absorción y reflexión en cada interfase que se agrega lo que va en detrimento de la eficiencia. Además, el hecho de que las EQE de las celdas de a-Si:H y CIGS se solapan en sus máximos como se comentó en el epígrafe anterior. Aun así, se logra una ganancia positiva para todas las celdas con lo que se valida la geometría propuesta, pero con una eficiencia total menor que cuando solo empleamos 2 celdas.

A continuación, se muestran los resultados al sustituir la celda CIGS por la celda de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

Tabla 10. Resultados con el doble divisor óptico para la combinación de celdas a-Si/ Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/Ge

Celdas solares	Parámetros en el sistema divisor				1 sol	G (%)
	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\eta_{celda}$ (%)	$\eta_{sistema}$ (%)	$\eta_{celda}$ (%)	
a-Si:H	0.9445	10.7387	7.08	13.16	11.62	13.22
Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	0.4079	14.97	4.16		9.24	42.38
Ge	0.2	14.9	1.92		8.65	52.09

En este caso la eficiencia total es menor que la anterior sin embargo la ganancia del sistema para todas las celdas es mayor. Por lo que esta combinación es más apropiada.

## **4.2. Evaluación de la eficiencia del sistema divisor espectral en ambas geometrías con las celdas conectadas en serie**

En una celda tándem, las subceldas pueden conectarse en serie aunque o en paralelo, incluso se han estudiado otras posibilidades como arreglos serie/paralelo y con la configuración que aquí se ha empleado o sea extraer la corriente de forma independiente en cada subcelda [52]–[54], [54]–[57]. El conectarlas en serie permite incrementar considerablemente el  $V_{OC}$  pero tiene la limitante de que la  $J_{SC}$  se vea limitada por la celda de menor  $J_{SC}$ . Por lo que las celdas tengan la misma  $J_{SC}$  es fundamental además del problema de las uniones tipo túnel. Por otro lado, la resistencia en serie del dispositivo es mayor porque se suman entre. Al conectarlas en paralelo, podemos lograr altas  $J_{SC}$  pero el factor limitante es el  $V_{OC}$  y por lo general este es siempre el más afectado en las celdas solares. Además, agregar contactos entre cada subcelda para extraer la corriente de estas lo cual provoca un incremento de la resistencia en del dispositivo y un inconveniente tecnológico. Este mismo problema se observa cuando las subceldas están conectadas de forma independiente en una celda tándem. Esta última configuración tiene la ventaja de que no hay ninguna restricción en el voltaje o la corriente de la celdas.

En las secciones anteriores, se calculó la eficiencia del sistema con cada celda conectada de forma independiente. Ahora se procederá a evaluar la eficiencia del sistema con las celdas conectadas en serie para el caso de uno y dos divisores ópticos.

### **4.2.1. Conexión en serie de las celdas solares en ambas geometrías**

Como sabemos, cuando las celdas están conectadas en serie el  $V_{OC}$  total es la suma de los  $V_{OC}$  de cada una de las celdas, mientras que la corriente, está limitada por la de menor  $J_{SC}$ . Para el cálculo de la eficiencia solo resta

determinar el factor de llenado o de forma ( $FF$ ) resultante. Para ello emplearemos la expresión dada en [58] :

$$FF = \frac{v_{OC} - \ln(v_{oc} + 0.72)}{v_{oc} + 1} \cdot 100\% \quad (77)$$

Donde  $v_{OC} = \frac{V_{OC}}{nV_{th}}$ , siendo  $V_{OC}$  la suma de los voltajes a circuito abierto de cada una de las celdas  $V_{th} = \frac{k_b T}{e}$  el voltaje térmico, con  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura,  $e$  la carga del electrón; y  $n$  el factor de idealidad del diodo que en nuestro caso tomaremos igual a 2.

Empleando los resultados de la Tabla 4, Tabla 7 y la ecuación (77) se obtienen los resultados de la Tabla 11 para el caso de un solo divisor óptico y las combinaciones de celdas a-Si:H/CIGS, a-Si:H/c-Si y a-Si:H/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Solo se presentan los mejores resultados en cada caso. En la Tabla 8 no se mostraron todos los resultados para la combinación a-Si:H/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> y resulta que cuando conectamos en serie las celdas el mayor valor de eficiencia no coincidió con los casos presentados en la Tabla 8.

Tabla 11. Resultados para la eficiencia del sistema al conectar las celdas en serie.

Celdas Solares	Parámetros de cada celda en el divisor		Parámetros del sistema				1 sol	G (%)
	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$ (%)	$\eta_{celda}$ (%)	$\eta_{celda}$ (%)	
a-Si:H	0.5727	16.6111	1.55264	13.3580	85.54	17.44	11.62	50.08
CIGS	0.9537	13.358					16.39	6.41
a-Si:H	0.6686	12.576	1.6193	12.4368	86.16	17.34	11.62	49.23
c-Si	0.9507	12.4368					13.26	30.76
a-Si:H	0.4038	12.869	1.3575	12.869	0.9107	15.91	11.62	36.91
Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	0.9537	13.358					9.24	72.19

Podemos ver como esta configuración nos lleva a obtener una mejor eficiencia que cuando extraemos la potencia de cada celda de forma independiente. Este mismo resultado se obtiene para la geometría con doble divisor óptico. Para el doble divisor óptico se emplearon las  $\lambda_c$  de 628 nm y 1100 nm respectivamente. En la Tabla 12 se tienen las eficiencias para los casos de las combinaciones a-Si:H/CIGS/Ge y a-Si:H/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/Ge.

Tabla 12. resultados de la conexión en serie de las tres celdas en el doble divisor óptico

Celdas solares	Parámetros de cada celda en el divisor		Parámetros del sistema				1 sol	G (%)
	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$\eta_{celda}$ (%)	$\eta_{celda}$ (%)	
a-Si:H	0.9445	10.7387	16.95	10.7387	92.60	17.09	11.62	47.09
CIGS	0.5744	17.4931					16.39	4.29
Ge	0.2	14.9					8.65	97.61
a-Si:H	0.9445	10.7387	1.5524	10.7387	91.97	15.33	11.62	31.95
Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	0.4079	14.97					9.24	65.94
Ge	0.2	14.9					8.65	77.25

En ambas geometrías los eficiencias al conectarlas en serie es mayor que cuando se conectan cada una independiente. Notar que la eficiencia fue menor en el doble divisor óptico que cuando se emplea uno solo. Esto confirma que las pérdidas en los TCOs pueden ser factor determinante para decidir escoger una u otra geometría. No obstante, podría sustituirse la celda de Ge, que tiene un muy bajo  $V_{oc}$  por otra con una corriente de corto circuito similar, pero con un  $V_{oc}$  un poco mayor. Otra de las ventajas del divisor espectral propuesto es que cada celda puede optimizarse por separado con lo que pueden buscarse las características ideales para lograr el mejor acople de las celdas con las respuestas espectrales de los TCO y que garanticen la mayor eficiencia posible.

### 4.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En las secciones anteriores se llevó a cabo la prueba de concepto para el sistema divisor espectral mediante la simulación numérica. Los cálculos realizados muestran que es posible ganar en eficiencia con el sistema. En esta sección se presentan los resultados de una prueba experimental del dispositivo y del depósito del TCO mediante la técnica de pulverización catódica DC- magnetrón.

#### 4.3.1. Evaluación de la eficiencia del divisor óptico con un TCO comercial

Con la finalidad de evaluar la propuesta del sistema divisor espectral, se emplearon en una primera aproximación dos TCOs comerciales como divisores ópticos, conocidos como T7 y T15 del fabricante Pilkington. La Figura 29 muestra los espectros de transmitancia y reflectancia de ambos. Los TCOs también fueron caracterizados eléctricamente mediante la técnica de efecto Hall. De esta caracterización se pueden obtener las concentraciones de portadores libres y las movilidades de los TCOs que están estrechamente relacionadas con las propiedades ópticas. Se tiene para el T7 una concentración de  $n = 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  y movilidad de  $\mu = 6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , mientras que para el T15  $n = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  y  $\mu = 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Al tener el primero una mayor concentración de electrones, la longitud de onda de plasma está más desplazada hacia valores menores que en el caso del T15, lo cual está en correspondencia con el modelo de Drude y lo que se aprecia en las caracterizaciones óptica

En el caso de las celdas se escogieron dos combinaciones de celdas: una basadas en kesteritas: CZTS/CZTGSe, las cuales tienen eficiencias aún muy lejos de su límite teórico y del valor comercial; y la segunda: CdTe/c-Si. Todas crecidas en los laboratorios del IPN. En la Figura 30 se aprecian las EQE de estas celdas. En las Tabla 13 y Tabla 14 se presentan los resultados obtenidos con el dispositivo para estas combinación de celdas.

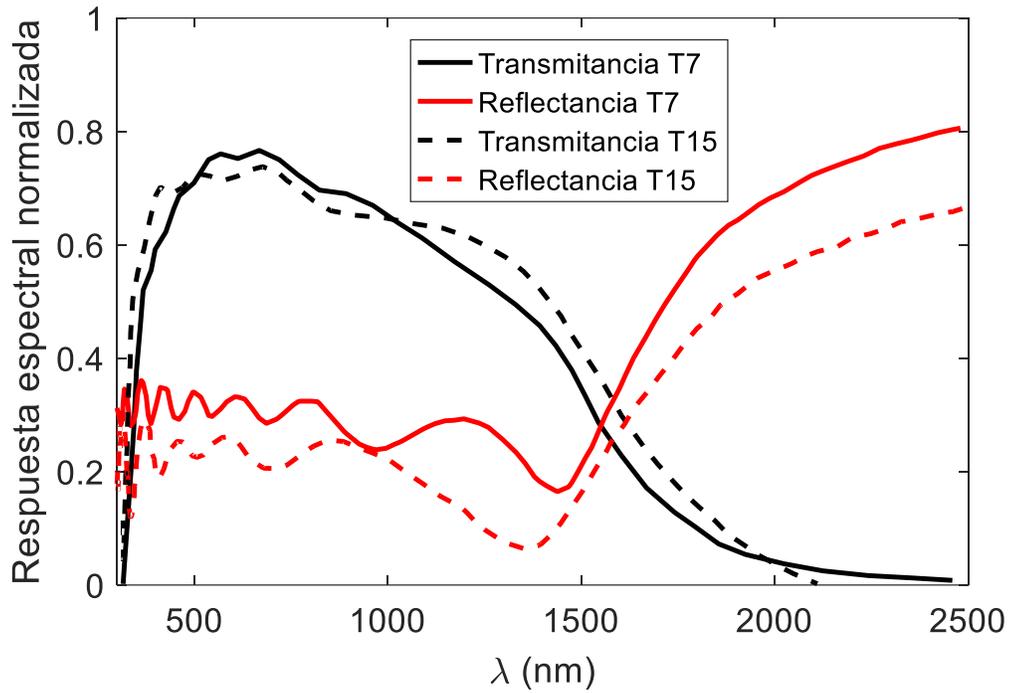


Figura 29. Respuestas espectrales de los TCOs comerciales empleados.

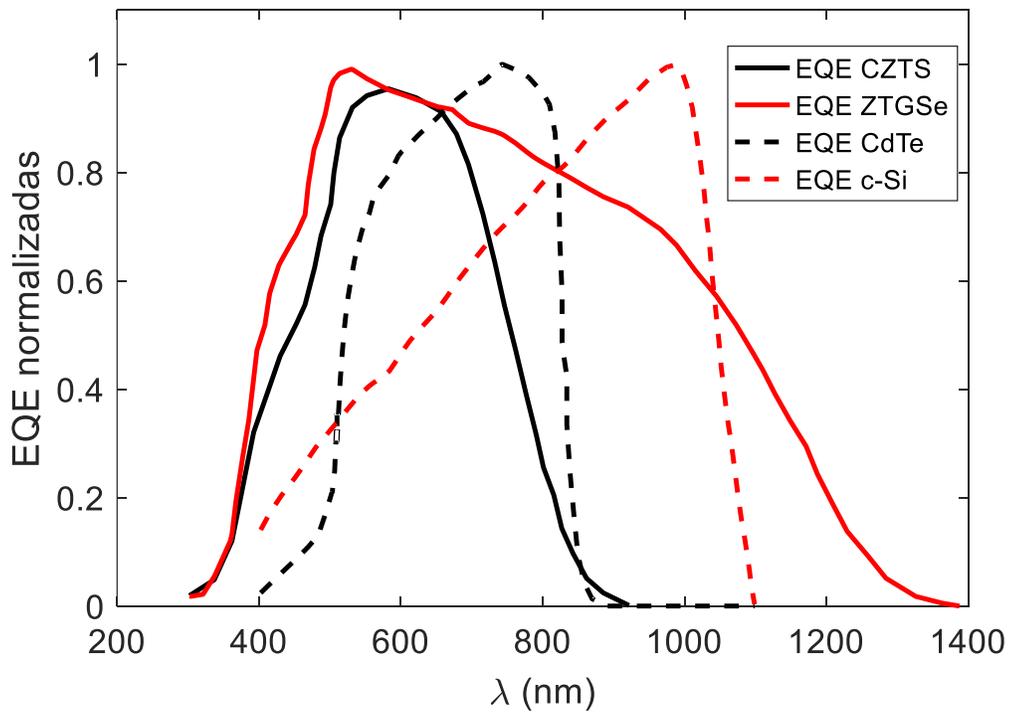


Figura 30. EQE de las celdas de kesterita empleadas en el divisor óptico

Tabla 13. Resultados experimentales para la combinación de celdas CZTS/CZTGSe

Parámetros	1 sol		Divisor TCO -T7		Divisor TCO -T15	
	CZTGSe	CZTS	CZTGSe	CZTS	CZTGSe	CZTS
$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	22.9	20.0	15.8	15.6	12.3	10
$V_{OC}$ (V)	0.44	0.71	0.42	0.67	0.41	0.57
FF (%)	66	42	66	45	66	42
$\eta$ (%)	6.7	6.0	4.4	4.7	3.3	2.4
<b>Total <math>\eta</math> (%)</b>			<b>9.1</b>		<b>5.7</b>	
<b>G (%)</b> :			<b>35.8</b>	<b>51.7</b>	- 14	- 5

Tabla 14. Resultados experimentales para la combinación CdTe/Si

Parámetros	1 sol		Divisor TCO -T7		Divisor TCO -T15	
	CdTe	Silicon	CdTe	Silicon	CdTe	Silicon
$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	23.5	19.8	18.9	17.6	11.8	9.9
$V_{OC}$ (V)	0.74	0.59	0.73	0.58	0.65	0.55
FF (%)	70	66	68	64	52	61
$\eta$ (%)	12.2	7.7	9.4	5.5	4.0	3.3
<b>Total <math>\eta</math> (%)</b>			<b>14.9</b>		<b>7.3</b>	
<b>G (%)</b>			<b>22.13</b>	<b>93.5</b>	- 40	- 5.1

Primero, notar que las respuestas espectrales de ambos TCOs no son las más apropiadas para ser el objetivo propuesto. Las longitudes de onda de plasma están corridas al infrarrojo ( $\lambda_{cT7} = 1537 \text{ nm}$  y  $\lambda_{cT15} = 1621 \text{ nm}$ ) con lo cual la luz reflejada para longitudes de onda mayores a estas no será aprovechada por ninguna de las celdas en cuestión. Esto se debe a que las EQE de las celdas empleadas están en el intervalo entre los 300 y 1400 nm (Ver Figura 30). En cuanto a la eficiencia, en ambos casos el mejor desempeño con ganancias positivas se obtuvo con el TCO T7 por presentar como promedio una mayor transmitancia y reflectancia que el T15 en el intervalo entre los 300 y 1400 nm (ver Figura 29).

Por otro lado, si conectamos en serie las celdas vemos que se puede aprovechar aún mejor el sistema (ver Tabla 15), sobre todo para la combinación CZTS/CZTGSe con ganancias arriba del 90 % en ambas celdas. En el caso de la combinación CdTe/c-Si se alcanza una eficiencia del 18 %, también con una sustancial mejora en la ganancia de las celdas. Estos resultados avalan la propuesta hecha en este trabajo y reflejan el potencial de estos dispositivos sobre todo para celdas cuyas eficiencias sean bajas en términos comerciales.

Tabla 15. Resultado del cálculo de la eficiencia conectando en serie a las celdas. Para el determinar el  $FF$  del sistema se tomó  $n = 3$ .

Celdas Solares	Parámetros de cada celda en el divisor		Parámetros del sistema				1 sol	G (%)
	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $mA/cm^2$ )	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $mA/cm^2$ )	$FF$ (%)	$\eta_{sist}$ (%)	$\eta_{celda}$ (%)	
CZTS	0.67	15.6	1.09	15.6	75.5	12.82	6	113.67
CZTGSe	0.42	15.8					6.7	91.34
CdTe	0.73	18.9	1.31	17.6	78.36	18.07	12.2	47.54
c-Si	0.58	17.6					7.7	134.67

#### 4.3.2. Resultados del depósito de las películas de óxido de Indio dopado con Estaño (ITO) y de la caracterización óptica.

Una vez realizada la prueba de concepto y experimental se procedió al depósito de las películas de ITO. Se escoge este TCO por ser el que mejor desempeño mostró en los cálculos teóricos y por la disponibilidad del blanco en el laboratorio. Además, se depositaron muestras de ITO co-dopadas con  $TiO_2$ . El objetivo era obtener un TCO con las características apropiadas para ser empleado como divisor óptico. De la teoría de Drude [59], la cual describe correctamente las excitaciones de los portadores libres en este tipo de materiales, se sabe que  $\lambda_p \sim 1/\sqrt{N}$ ; siendo  $N$  la concentración de portadores

libres. Por lo que si se modifican las propiedades eléctricas del material también lo harán sus propiedades ópticas; la meta es entonces, encontrar las condiciones de crecimiento que garanticen elevadas concentraciones ( $N > 10^{27} \text{m}^{-3}$  o  $10^{21} \text{cm}^{-3}$ ) de portadores.

Fueron depositadas en total 26 muestras de ellas 5 co-dopadas. Primero se hicieron series con muestras de poco espesor para ver bajo cuales condiciones se favorece el corrimiento a hacia el visible de la longitud de onda de plasma. Se tomó como punto de partida la muestra **ITO-5** crecida anteriormente en el laboratorio de 80 nm de espesor y se depositaron 8 películas a diferentes condiciones (ver Tabla 16) pero aproximadamente a este mismo espesor. La nomenclatura para identificarlas es **FAITO- # de la muestra** en orden de depósito. Para las condiciones de depósito  $T_d$  es la temperatura,  $DCP$  es la potencia a la que opera la fuente,  $P_{CH}$  es la presión en la cámara,  $\phi_{Ar}$  el flujo de argón y  $d$  el espesor de la muestra.

Tabla 16. Muestras depositadas a espesor de 80 nm

Sample	Condiciones de depósito.				
	$T_d$ (°C)	$DCP$ (W)	$P_{CH}$ (mbar)	$\phi_{Ar}$ (sccm)	$d$ (nm)
<b>ITO-5</b>	20	25	9.9e-4	4	80
<b>FAITO-1</b>	200	50	9.8e-4	4	80
<b>FAITO-2</b>	20	50	1.0e-3	4	80
<b>FAITO-3</b>	20	75	1.6e-3	5	80
<b>FAITO-4</b>	20	15	1.6e-3	5	80
<b>FAITO-5</b>	350	50	1.6e-3	5	80
<b>FAITO-6</b>	350	75	1.6e-3	5	80
<b>FAITO-7</b>	450	50	1.7e-3	5	80-90
<b>FAITO-8</b>	450	75	1.6e-3	5	90

Todos los depósitos se realizaron al vacío lo que favorece la presencia de vacancias de oxígeno en el material y por tanto la concentración de portadores. Una vez hecho el depósito, se procedió a la caracterización óptica, midiendo la reflectancia y transmitancia y con ello identificar la

longitud de onda de corte o de plasma. Las mediciones se hicieron en el intervalo entre los 300 nm y 2500 nm. Para facilitar la comparación se agrupan las muestras por series en función de los parámetros variados y cada serie con su caracterización óptica.

Tabla 17. Serie 1 variando potencia

Muestras Serie 1	Condiciones de depósito.				
	$T_d$ (°C)	$DCP$ (W)	$P_{CH}$ (mbar)	$\phi_{Ar}$ (sccm)	$d$ (nm)
ITO-5	20	25	9.9e-4	4	80
FAITO-2	20	50	1.0e-3	4	80
FAITO-3	20	75	1.6e-3	5	80
FAITO-4	20	15	1.6e-3	5	80

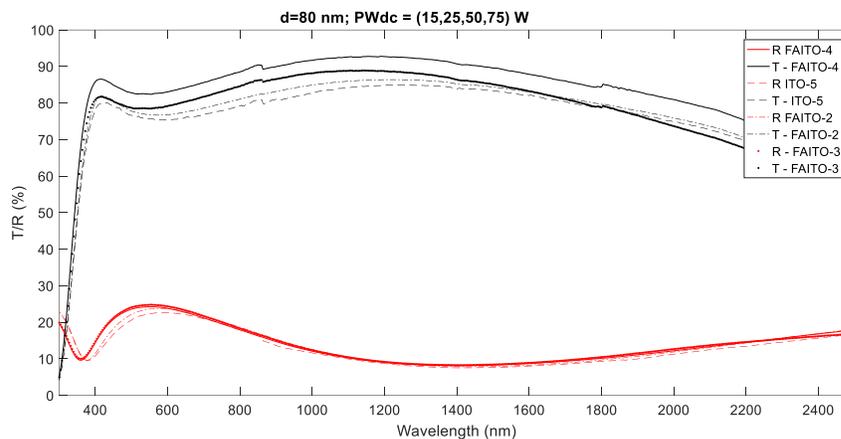


Figura 31. Caracterización óptica de muestras depositadas Serie 1

La Tabla 17 y la Figura 31 muestran las condiciones de depósito y la caracterización óptica de la de la Serie 1. Estas muestras fueron depositadas a temperatura ambiente y variando la potencia de la fuente. Al aumentar la potencia se incrementa la velocidad de depósito y se mejora la adherencia de los átomos al sustrato. Esto lleva aun mayor tamaño de grano por lo que las películas se hacen más cristalinas. También aumenta la efusión del oxígeno lo que favorece la creación de vacancias y por tanto el aumento de la concentración de portadores [60]. Esto puede apreciarse en la ligera

tendencia de las respuestas espectrales a disminuir la  $\lambda_c$  siendo la FAITO-3 con el mejor comportamiento. Esta serie depositada a temperatura ambiente fue sometida a un proceso de recosido en vacío y en aire.

Tabla 18. Muestras recocidas

Muestras recocidas	Condiciones de depósito				Recocido			
	$T_d$ (°C)	DCP (W)	$P_{CH}$ (mbar)	$\phi_{Ar}$ (sccm)	Vacío	Aire	$T$ (°C)	Tiempo
ITO-5V	20	25	9.9e-4	4	x		350	1h
ITO-5A	20	25	9.9e-4	4		x	350	1h
FAITO-2V	20	50	1.0e-3	4	x		350	1h
FAITO-2A	20	50	1.0e-3	4		x	350	1h
FAITO-3V	20	75	1.6e-3	5	x		350	1h
FAITO-4V	20	15	1.6e-3	5	x		350	1h

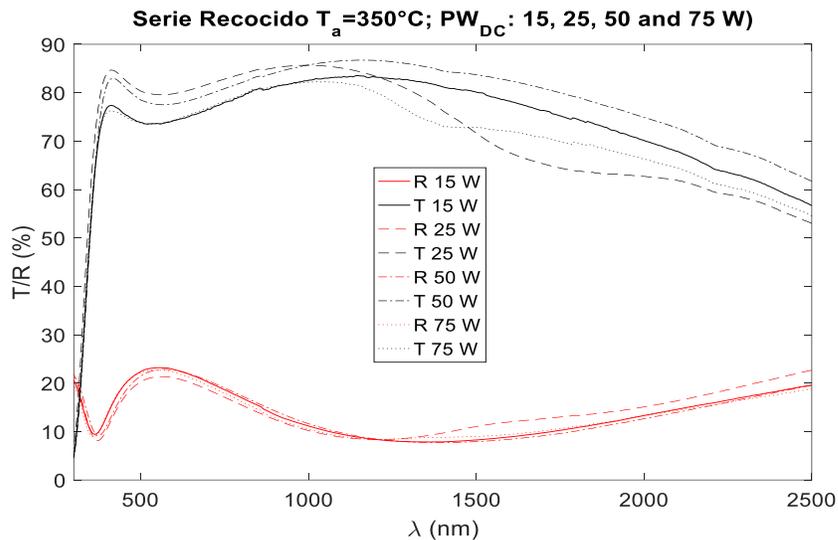


Figura 32. Caracterización óptica de muestras recocidas

El recocido contribuye a la cristalización, aumentando el tamaño de grano de la muestra mejorando su transmitancia, a la vez que mejora la conductividad al disminuir la fronteras de grano y aumentar las vacancias de oxígeno, con el consiguiente incremento de los portadores de carga. Lo que implica un corrimiento en la longitud de onda de plasma. Si se comparan las gráficas de

la Figura 31 y Figura 32 se observa como la separación entre la transmitancia y reflectancia en los 2500 nm disminuye en las muestras recocidas en un 10 %.

En [61] los autores reportan valores de concentración de portadores superiores a  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  al depositar ITO a temperaturas superiores a los 300 °C por lo que se hizo una serie variando la temperatura y una potencia de 50 W para la fuente. La idea es determinar si es mejor hacer el depósito a altas temperaturas o recocer la muestra una vez depositada.

Tabla 19 Serie 2 variando temperatura

Muestras Serie 2	Condiciones de depósito			
	$T_d$ (°C)	PW (W)	$P_{CH}$ (mbar)	$\phi_{Ar}$ (sccm)
FAITO-2	20	50	1.0e-3	5
FAITO-1	200	50	9.8e-4	5
FAITO-5	350	50	1.6e-3	5
FAITO-7	450	50	1.7e-3	5

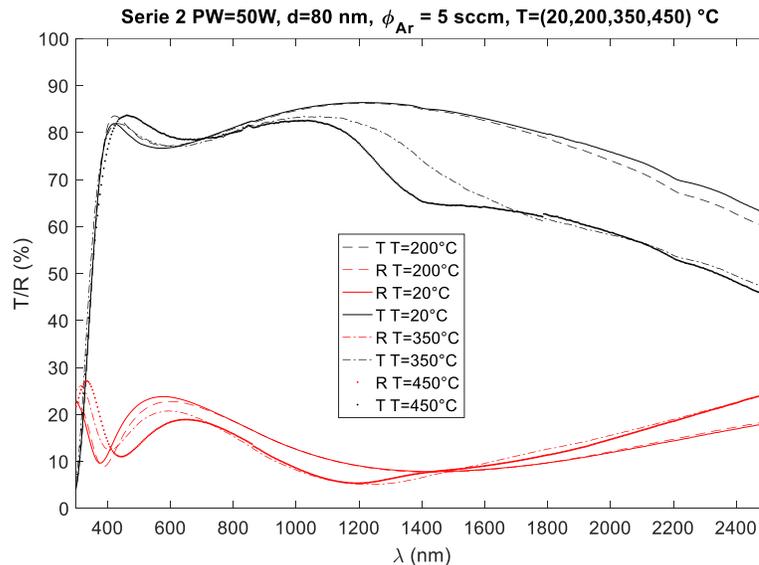


Figura 33. Caracterización óptica de las muestras de la Serie 2

El aumento de la temperatura favorece la cristalinización, también aumenta el número de vacancias de oxígeno [62]; con el relativo aumento de la concentración de portadores y el incremento de la reflectancia a longitudes de onda mayores. En las muestras FAITO-5 y FAITO-7 el decaimiento de la transmitancia tan pronunciado puede deberse también al ligero incremento del espesor en estas muestras.

En la Figura 34 se comparan la mejor muestra recocida con la muestra depositada a 350 °C y donde se confirma que es mejor realizar el depósito a altas temperaturas.

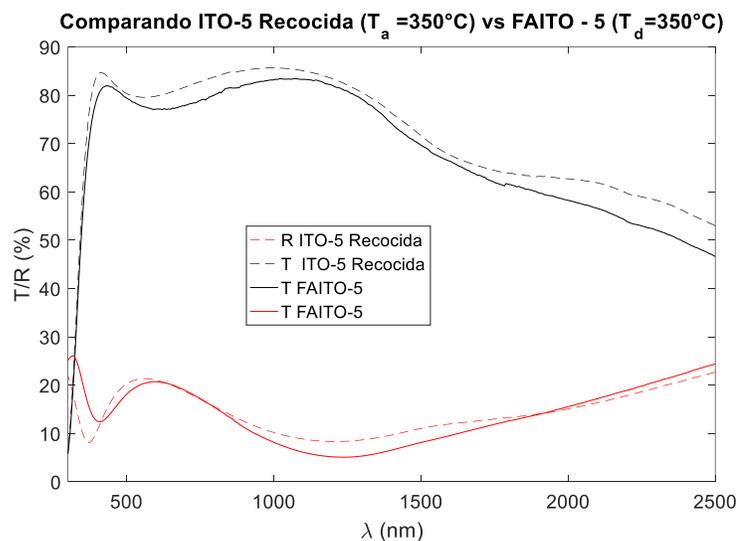


Figura 34. Caracterización óptica de las muestras ITO-5 recocida y FAITO-5

Con este resultado se procedió a depositar una muestra más a con espesor aproximado 80 nm a 450 °C y a una potencia de la fuente de 75 W (FAITO-8). Esta se comparó con la muestra FAITO-7 depositada también a esa temperatura y a 50 W de potencia de la fuente. En la Figura 35 se puede apreciar como para los 75 W ya se observa la  $\lambda_c$  en el intervalo de longitudes de onda donde se hicieron las caracterizaciones. Por lo que se procede a depositar muestras de mayor espesor cuyas caracterizaciones ópticas se muestran en la figura 36.

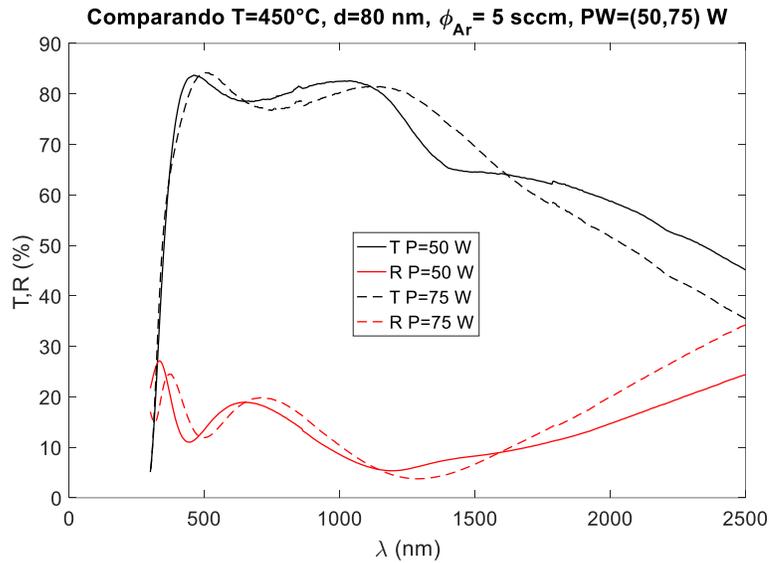


Figura 35. Caracterización óptica de las muestras FAITO-7 y FAITO-8

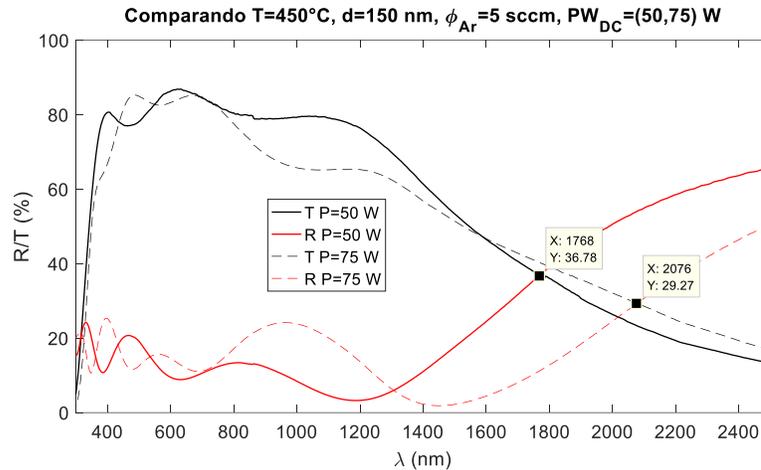


Figura 36. Caracterización óptica a dos muestras de 150 nm

Con el incremento del espesor se observa un corrimiento significativo en  $\lambda_c$  lo que va en beneficio del objetivo buscado. Vemos que, para aproximadamente un mismo espesor y temperatura, a 50 W de potencia el corrimiento es mayor. El aumento del espesor favorece la cristalización y aumenta el número de portadores y por tanto  $\lambda_c$  se desplaza a menores longitudes de onda. Se hizo entonces una serie variando el espesor de las muestras con la finalidad de encontrar el óptimo.

Tabla 20. Serie 3 variando espesor de las muestras

Muestras Serie 3	Condiciones de depósito				
	$T_d$ (°C)	$PW$ (W)	$P_{CH}$ (mbar)	$\phi_{Ar}$ (sccm)	$d$ (nm)
FAITO-11	450	50	1.0e-3	5	50
FAITO-7	450	50	9.8e-4	5	80
FAITO-9	450	50	1.6e-3	5	150
FAITO-10	450	50	1.7e-3	5	180
FAITO-12	450	50	1.63e-3	5	220

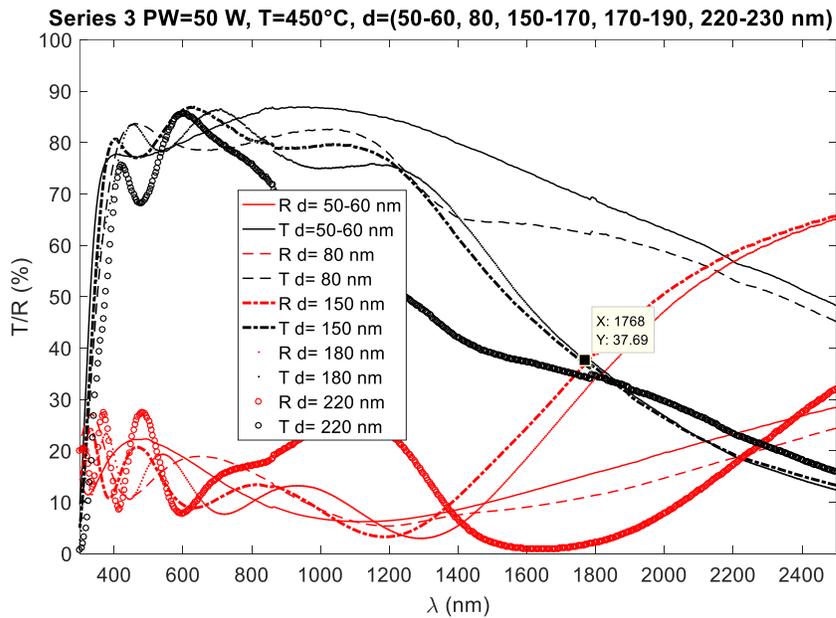


Figura 37. Caracterización óptica de la Serie 3.

De la caracterización óptica vemos que el espesor óptimo en estas condiciones se da para 150 nm. Ahora fijando este espesor se varió la temperatura en para observar el comportamiento de  $\lambda_c$ . La Tabla 21 resume las condiciones de depósito y la Figura 38 muestra las caracterizaciones ópticas de las de la serie.

Tabla 21. Serie 4 variando temperatura en muestras de espesor de 150 nm

Muestras Serie 4	Condiciones de depósito				
	$T_d$ (°C)	$PW$ (W)	$P_{CH}$ (mbar)	$\phi_{Ar}$ (sccm)	$d$ (nm)
FAITO-16	20	50	1.0e-3	5	150
FAITO-14	200	50	9.8e-4	5	150
FAITO-15	350	50	1.6e-3	5	150
FAITO-9	450	50	1.7e-3	5	150

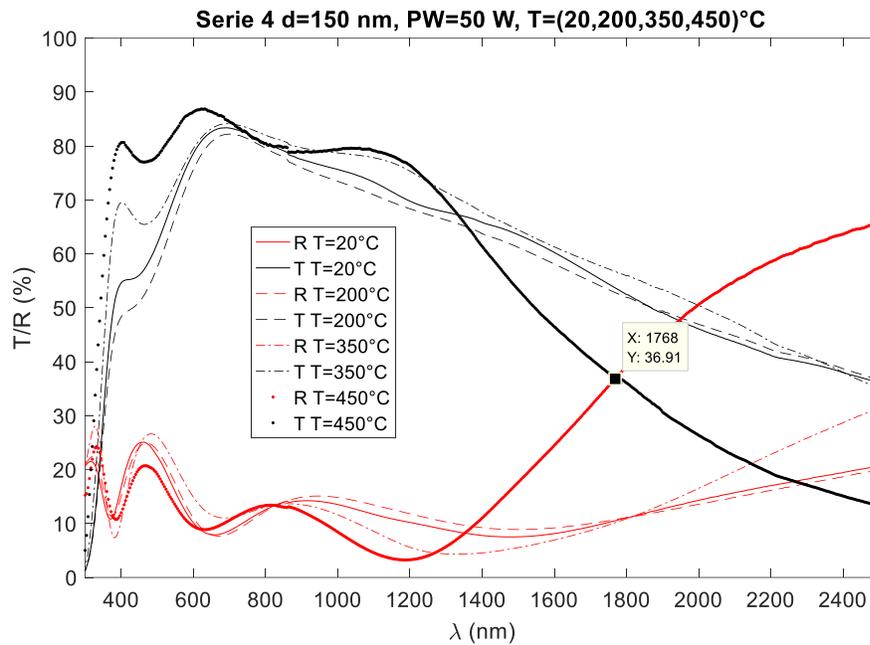


Figura 38. Caracterización óptica de la Serie 4.

Se puede ver que efectivamente  $T = 450^\circ\text{C}$  sigue teniendo la longitud de onda de corte menor. Se procede a variar el flujo de Ar y con ello la presión en la cámara (ver Tabla 22). El aumento de la presión en la cámara hace que aumenten las colisiones entre las partículas que componen el plasma, disminuyendo la energía cinética de los iones que alcanzan el sustrato, haciendo que los granos crezcan orientados aleatoriamente y disminuyen las vacancias de oxígeno [63].

Cuando se aumentó el flujo a 10 sccm hubo un corrimiento en  $\lambda_c$  hacia menores longitudes de onda (ver Figura 39 Caracterización óptica de la Serie

5Figura 39), pero el posterior aumento de esta llevó efectivamente al aumento de  $\lambda_c$  lo que es consistente con la disminución de portadores libres debido a la disminución de las vacancias de oxígeno.

Tabla 22. Serie 5 variando el flujo de Ar

Muestras Serie 5	Condiciones de depósito				
	$T_d$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$PW$ ( $W$ )	$P_{CH}$ ( $mbar$ )	$\phi_{Ar}$ ( $sccm$ )	$d$ ( $nm$ )
FAITO-9	450	50	1.0e-3	5	150
FAITO-17	450	50	4.4e-3	10	<150
FAITO-18	450	50	7e-3	20	<150
FAITO-19	450	50	9,5e-3	30	~150

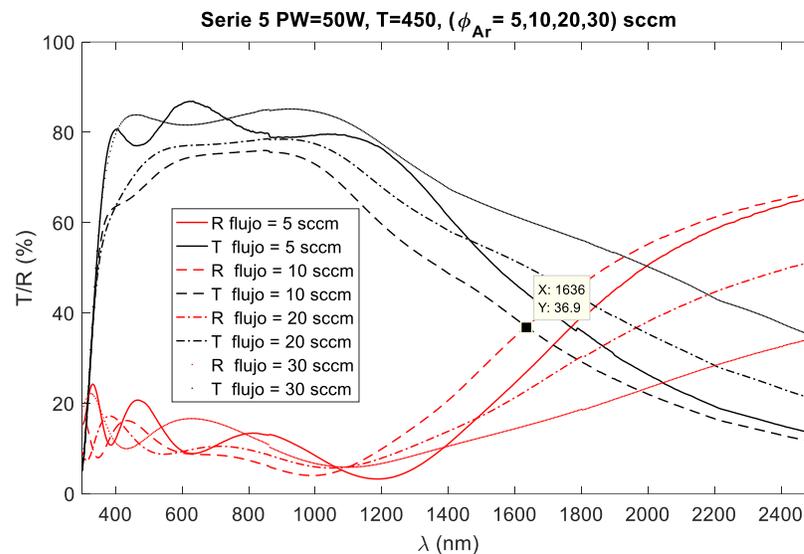


Figura 39 Caracterización óptica de la Serie 5

Con este valor de flujo de Ar se varió la potencia de la fuente buscando mejorar el valor de  $\lambda_c$  resultando en  $\lambda_c = 1472\text{ nm}$  para una potencia de 75 W (Tabla 23 y Figura 40)

Tabla 23. Serie 6 variando potencia de la fuente para flujo de 10 sccm

Muestras Serie 6	Condiciones de depósito				
	$T_d$ (°C)	$PW$ (W)	$P_{CH}$ (mbar)	$\phi_{Ar}$ (sccm)	$d$ (nm)
FAITO-17	450	50	4.4e-3	10	<150
FAITO-20	450	75	4,5e-3	10	–
FAITO-23	450	100	4,5e-3	10	–

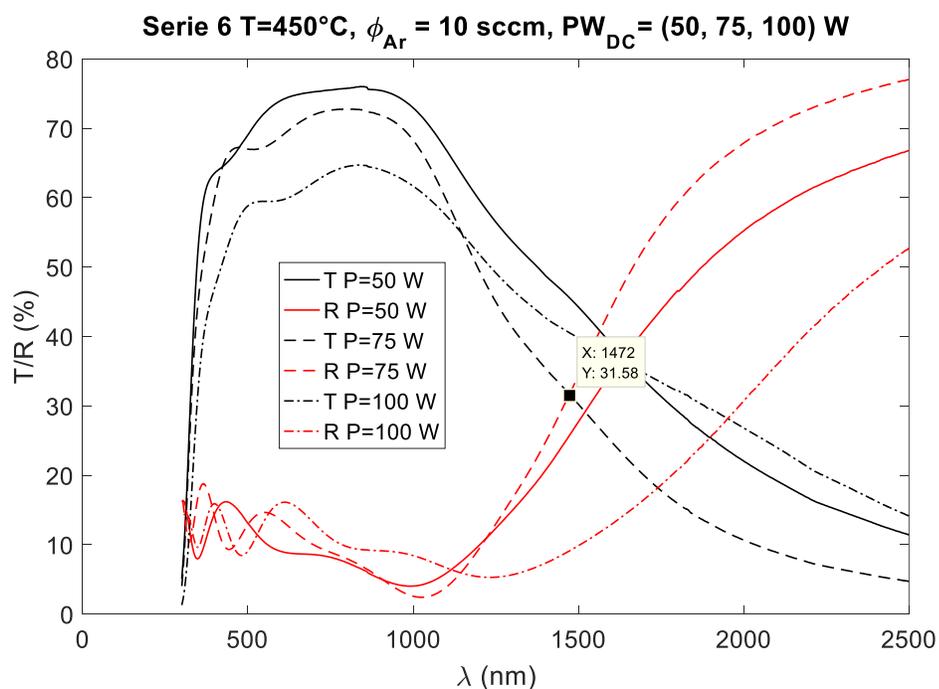


Figura 40. Caracterización óptica de la Serie 6

Como se comentó, también se depositó una serie de muestras co-dopadas con  $\text{TiO}_2$ . Se optó por mantener la temperatura de  $450^\circ\text{C}$  porque a esta temperatura se tiene un material cristalino además de que el emplear al Ti como dopante favorece el proceso de cristalización por tener un tamaño atómico menor al del Sn y al In y la presencia Ti en la composición también aumenta la concentración de portadores [64]. La Tabla 24 y la Figura 41 muestran las condiciones de depósito y la caracterización óptica para esta serie.

Tabla 24. Serie 7 muestras co-dopadas con TiO<sub>2</sub>/Nb205 1%

Muestras Serie 7	Condiciones de depósito				
	$T_d$ (°C)	$PW_{DC}/PW_{RF}$ (W)	$P_{CH}$ (mbar)	$\phi_{Ar}$ (sccm)	$t_d$ (min)
FAITO-21	450	50/25	4,5e-3	10	20'30"
FAITO-25	450	50/25	4,5E-3	10	41'
FAITO-24	450	75/25	4,5E-3	10	42'30"
FAITO-26	450	75/25	4.5E-3	10	60'
FAITO-22	450	50/50	4,5e-3	10	15'30"

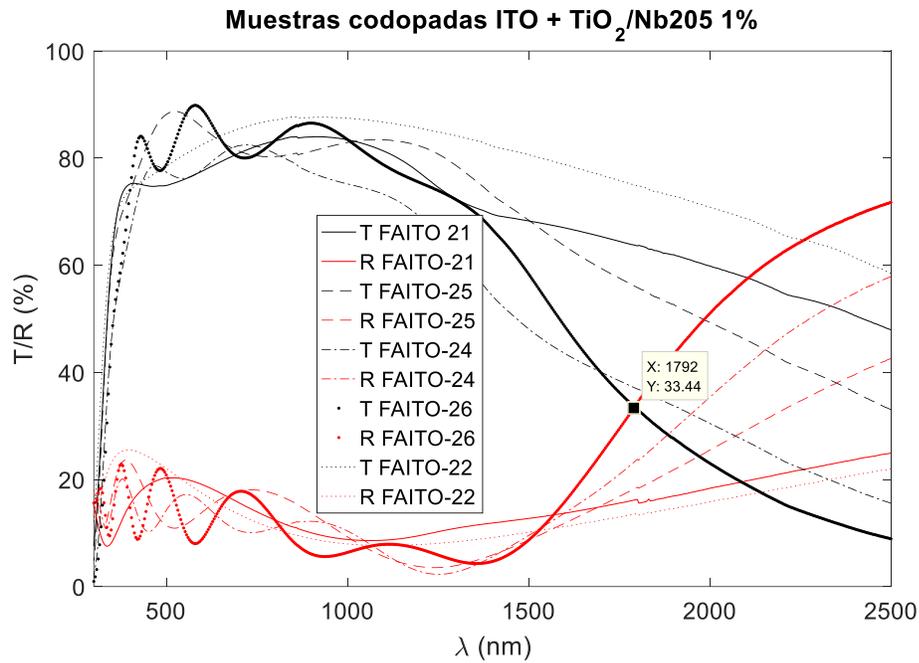


Figura 41. Caracterización óptica de la Serie 7

El blanco de TiO<sub>2</sub>/Nb205 1% estaba conectado a una fuente de RF. Se observa que la mejor muestra en términos de  $\lambda_c$  es la FAITO-26 con una  $\lambda_c = 1792 \text{ nm}$ . Se probó disminuir la potencia de dc a 50 W y aumentar la de RF para el blanco de TiO<sub>2</sub>/Nb205 1% pero esto llevó a un desplazamiento de banda hacia longitudes de onda mayores. Esto puede ser producto de la disminución en las vacancias de oxígeno por el aumento de la concentración aportada por el blanco de TiO<sub>2</sub>.

La Tabla 25 presenta las mejores muestras obtenidas en función del objetivo propuesto. Los valores de concentración se estiman mediante el modelo de Drude:

$$N = \frac{4\pi^2 c^2 \varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}{\lambda_p^2 e^2} \quad (78)$$

Donde se asume a  $\varepsilon_\infty = 4$ ,  $m^* = 0.4m_e$  [65]

Aunque lejos aún de la meta propuesta, los resultados obtenidos demuestran que es posible la mediante la manipulación de los parámetros de crecimiento, modificar las propiedades eléctricas y ópticas del TCO. De esta forma puede llegar a obtener un divisor espectral acorde a las necesidades del sistema propuesto. Si se tiene en cuenta que se han obtenido valores de concentración por encima de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$

Tabla 25. Mejores muestras obtenidas en los depósitos.

Muestras	$\lambda_p$ (nm)	$N$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
FAITO-8	2412	$3.07 \cdot 10^{20}$
FAITO-9	1768	$5.71 \cdot 10^{20}$
FAITO-17	1634	$6.68 \cdot 10^{20}$
<b>FAITO-20</b>	<b>1472</b>	<b><math>8.23 \cdot 10^{20}</math></b>
FAITO-26	1792	$5.56 \cdot 10^{20}$

**NOTA:**

Con esta serie se concluyeron los depósitos en el laboratorio del CIEMAT en Madrid, España. La estancia fue interrumpida por la pandemia del COVID-19.

## Capítulo 5. Conclusiones y trabajo futuro:

En este trabajo se realizó el estudio de la propuesta de un sistema divisor espectral para la combinación de celdas solares. En el mismo se empleó como divisor óptico a los TCOs en sustitución de los tradicionales divisores dicróicos. Estos últimos son más eficientes en su función de divisor por la poca absorción, pero más complejos tecnológicamente de fabricar que los TCOs y por ende más costosos.

Con el empleo del modelo de Drude se obtuvo la respuesta espectral de los TCOs. Mediante el empleo del método de Hooke – Jeeves modificado y como figura de mérito la corriente de corto circuito de las celdas, se obtuvieron las propiedades óptimas del TCO que mejor acoplaban su respuesta espectral a diferentes combinaciones de celdas.

Haciendo uso del software SCAPS, se pudo modelar las características J-V de las celdas y con ello obtener la eficiencia del sistema divisor para poder evaluarlo teóricamente basándonos en la figura de mérito ganancia ( $G$ ). Se probó el sistema con un solo divisor óptico y con doble divisor óptico. Ambas geometrías dieron ganancias positivas en términos de eficiencia, sin embargo, el agregar otra interfaz hace más complejo el dispositivo y las pérdidas de energía por la absorción no permiten una ganancia significativa en el doble divisor que justifique su implementación. Se comprobó además que conectar las celdas en serie es la mejor forma de aprovechar la potencia entregada por las celdas. Los resultados de la simulación validan la propuesta al obtenerse ganancias positivas para las diferentes combinaciones de celdas en al menos uno de los TCOs estudiados.

En la prueba experimental realizada con TCOs comerciales se lograron ganancias positivas para las combinaciones de celdas de entre un 40 % y hasta un 130 %; con una eficiencia de un 18 % para una de las

combinaciones de celdas. Estas ganancias positivas implican que la eficiencia del conjunto supera a las de las celdas por separado y por tanto muestran la viabilidad del sistema. El aumentar la eficiencia de una celda en un punto porcentual puede ser complicado en términos experimentales por lo que una ganancia de un 40 % e incluso más discreta es un excelente resultado, dada la sencillez del dispositivo propuesto.

Aunque las longitudes de onda de corte de los TCOs depositados aún están lejos de lo que se buscaba; quedó demostrado que es posible mediante la manipulación de los parámetros de crecimiento, obtener las características ópticas que se requieren para el sistema divisor espectral.

El sistema propuesto permite rescatar las celdas solares cuyas eficiencias aún no son competitivas a nivel comercial. Tanto en la simulación numérica, como en la prueba experimental se emplearon celdas con eficiencias por debajo de las comerciales que están actualmente por encima de un 16%. Mediante la combinación de estas celdas en el sistema propuesto se pudo obtener eficiencias de hasta un 18 %.

Finalmente, lo expuesto hasta aquí, responde a la pregunta científica que dio origen a esta investigación: los TCOs son un sustituto viable a los filtros dicróicos en sistemas divisores espectrales, siendo el sistema propuesto un aporte más al aprovechamiento de la energía solar en la conversión fotovoltaica.

Como trabajo futuro queda pendiente el obtener el TCO con las características deseadas. Puede ser con la misma técnica que se empleó aquí o probando otras y con otros tipos de TCOs como el AZO o el FTO.

Por la parte teórica se puede probar implementar un modelo diferente al de Drude entre los mencionados en este trabajo para describir mejor la función dieléctrica de los TCOs sobre todo en las transiciones banda – banda. Lo

cual no está en contradicción con el hecho de haber seleccionado el modelo de Drude para este trabajo, porque como bien se expuso, este describe correctamente las respuestas espectrales de los TCOs en el intervalo de longitudes de onda que se aprovecha para la conversión fotovoltaica. Un modelo más completo implicaría más parámetros a obtener y por tanto puede que sea necesario emplear una técnica de optimización diferente o combinaciones de ellas. Estos ajustes son importantes porque permiten obtener parámetros del material a partir de las caracterizaciones ópticas, como la movilidad y la concentración de portadores libres.

## Referencias:

- [1] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, *Renewables 2020 Global Status Report*. 2020.
- [2] IEA-Pvps, "Snapshot of Global PV Markets 2020," *Www.Iea-Pvps.Org*, pp. 1–16, 2020, [Online]. Available: [http://www.iaepvps.org/fileadmin/dam/public/report/technical/PVPS\\_report\\_-\\_A\\_Snapshot\\_of\\_Global\\_PV\\_-\\_1992-2014.pdf](http://www.iaepvps.org/fileadmin/dam/public/report/technical/PVPS_report_-_A_Snapshot_of_Global_PV_-_1992-2014.pdf).
- [3] S. Saha, "A Status Review on Cu<sub>2</sub>ZnSn(S, Se)<sub>4</sub>-Based Thin-Film Solar Cells," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2020. Hindawi Limited, 2020, doi: 10.1155/2020/3036413.
- [4] A. Mavlonov *et al.*, "A review of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> photovoltaic absorber materials and thin-film solar cells," *Sol. Energy*, vol. 201, no. March, pp. 227–246, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.03.009.
- [5] M. Courel, T. Jiménez, A. Arce-Plaza, D. Seuret-Jiménez, J. P. Morán-Lázaro, and F. J. Sánchez-Rodríguez, "A theoretical study on Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solar cells: The path to overcome the efficiency barrier of 8%," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 201, no. September, p. 110123, 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.110123.
- [6] V. Rondán-Gómez *et al.*, "Recent advances in dye-sensitized solar cells," *Appl. Phys. A*, vol. 125, no. 12, p. 836, Dec. 2019, doi: 10.1007/s00339-019-3116-5.
- [7] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and X. Hao, "Solar cell efficiency tables (version 56)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 28, no. 7, pp. 629–638, 2020, doi: 10.1002/pip.3303.
- [8] R. Tang *et al.*, "Hydrothermal deposition of antimony selenosulfide thin

- films enables solar cells with 10% efficiency,” *Nat. Energy*, vol. 5, no. 8, pp. 587–595, 2020, doi: 10.1038/s41560-020-0652-3.
- [9] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and A. W. Y. Ho-Baillie, “Solar cell efficiency tables (Version 55),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 28, no. 1, pp. 3–15, 2020, doi: 10.1002/pip.3228.
- [10] C. Tablero, P. Palacios, J. J. Fernández, and P. Wahnón, “Properties of intermediate band materials,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 87, no. 1–4, pp. 323–331, 2005, doi: 10.1016/j.solmat.2004.06.016.
- [11] J. F. Geisz *et al.*, “Building a Six-Junction Inverted Metamorphic Concentrator Solar Cell,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 8, no. 2, pp. 626–632, 2018, doi: 10.1109/JPHOTOV.2017.2778567.
- [12] A. Barnett *et al.*, “Very high efficiency solar cell modules,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 17, pp. 75–83, 2009, doi: 10.1002/pip.852.
- [13] A. Mojiri, R. Taylor, E. Thomsen, and G. Rosengarten, “Spectral beam splitting for efficient conversion of solar energy-A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 28, pp. 654–663, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.08.026.
- [14] O. Vigil, C. M. Ruiz, D. Seuret, V. Bermúdez, and E. Diéguez, “Transparent conducting oxides as selective filters in thermophotovoltaic devices,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, pp. 6377–6384, 2005, doi: 10.1088/0953-8984/17/41/008.
- [15] “File:Solar spectrum ita.svg - Wikimedia Commons.” [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar\\_spectrum\\_ita.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_spectrum_ita.svg) (accessed Dec. 04, 2020).
- [16] “Reference Air Mass 1.5 Spectra | Grid Modernization | NREL.”

<https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html> (accessed Dec. 04, 2020).

- [17] R. Kopecek and J. Libal, "Towards large-scale deployment of bifacial photovoltaics," *Nat. Energy*, vol. 3, no. 6, pp. 443–446, 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0178-0.
- [18] S. M. Sze, *SEMICONDUCTOR DEVICES. Physics and Technology*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc.
- [19] D. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices*. 2020.
- [20] D. A. B. Miller, *Quantum Mechanics for Scientists and Engineers*. Cambridge University Press 2008.
- [21] K.-D. Jäger, *Solar energy: fundamentals, technology and systems*. Cambridge : UIT Cambridge, 2016., 2016.
- [22] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films," *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, Oct. 1991, doi: 10.1038/353737a0.
- [23] Z. Shi and A. H. Jayatissa, "Perovskites-based solar cells: A review of recent progress, materials and processing methods," *Materials*. 2018, doi: 10.3390/ma11050729.
- [24] W. Shockley, "The Theory of *p-n* Junctions in Semiconductors and *p-n* Junction Transistors," *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 28, no. 3, pp. 435–489, Jul. 1949, doi: 10.1002/j.1538-7305.1949.tb03645.x.
- [25] M. B. Prince, "Silicon solar energy converters," *J. Appl. Phys.*, vol. 26, no. 5, pp. 534–540, 1955, doi: 10.1063/1.1722034.
- [26] M. Wolf, G. T. Noel, and R. J. Stirn, "Investigation of the Double Exponential in the Current-Voltage Characteristics of Silicon Solar Cells," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-24, no. 4, pp. 419–428,

1977, doi: 10.1109/T-ED.1977.18750.

- [27] M. Courel and O. Vigil-Galán, “Different approaches for thin film solar cell simulation,” in *Advanced Ceramic and Metallic Coating and Thin Film Materials for Energy and Environmental Applications*, Springer International Publishing, 2017, pp. 245–286.
- [28] K. Badeker, “Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Effektivität einiger Schwermetalle,” *Ann. Phys.*, vol. 22, pp. 749–766, 1907.
- [29] R. A. Afre, N. Sharma, M. Sharon, and M. Sharon, “Transparent conducting oxide films for various applications: A review,” *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 53, no. 1. Institute of Problems of Mechanical Engineering, pp. 79–89, 2018.
- [30] T. J. Coutts, J. D. Perkins, D. S. Ginley, and T. O. Mason, “Transparent Conducting Oxides: Status and Opportunities in Basic Research,” 1999, [Online]. Available: <http://www.doe.gov/bridge/home.html>.
- [31] K. Subba Ramaiah *et al.*, “Intrinsic limit of electrical properties of transparent conductive oxide films,” *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 33, pp. 2538–2548, 2000, [Online]. Available: <http://iopscience.iop.org/0022-3727/33/20/304>.
- [32] E. Burstein, “Anomalous optical absorption limit in InSb [4],” *Physical Review*, vol. 93, no. 3, pp. 632–633, 1954, doi: 10.1103/PhysRev.93.632.
- [33] P. Drude, “Zur Elektronentheorie der Metalle,” *Ann. Phys.*, vol. 306, no. 3, pp. 566–613, 1900, doi: 10.1002/andp.19003060312.
- [34] H. Fujiwara, *SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY. Principles and Applications*, Japanese. Maruzen Co. Ltd, Tokyo, Japan, 2003.

- [35] G. E. Jellison and F. A. Modine, "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 3, pp. 371–373, 1996, doi: 10.1063/1.118064.
- [36] H. Fujiwara and R. W. Collins, *Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics Volume 1: Fundamental Principles and Solar Cell Characterization*, vol. 1. 2018.
- [37] A. H. Simon, "Sputter Processing," in *Handbook of Thin Film Deposition*, Elsevier, 2012, pp. 55–88.
- [38] E. D. Jackson, "Areas for improvement of the semiconductor solar energy converter," *Trans.Intern.Conf. Use Sol. Energy-The Sci. Basis*, vol. 5, no. 122, 1955.
- [39] R. ~L. Moon, L. ~W. James, H. ~A. Vander Plas, T. ~O. Yep, G. ~A. Antypas, and Y. Chai, "Multigap solar cell requirements and the performance of AlGaAs and Si cells in concentrated sunlight," in *13th Photovoltaic Specialists Conference*, Jan. 1978, pp. 859–867.
- [40] A. Macleod, *Optical Thin Films*, Third Edit. Elsevier Inc., 2012.
- [41] Y. Zhao *et al.*, "A solar photovoltaic system with ideal efficiency close to the theoretical limit," *Opt. Express*, vol. 20, no. S1, p. A28, 2012, doi: 10.1364/oe.20.000a28.
- [42] R. Hooke and T. A. Jeeves, "' Direct Search' Solution of Numerical and Statistical Problems," *J. ACM*, vol. 8, no. 2, pp. 212–229, 1961, doi: 10.1145/321062.321069.
- [43] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degraeve, "Modelling polycrystalline semiconductor solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 527–532, 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00825-1.
- [44] "Sitio Web del Software SCAPS 1-D." <https://scaps.elis.ugent.be/>

(accessed Jun. 03, 2021).

- [45] H. Uzu *et al.*, “High efficiency solar cells combining a perovskite and a silicon heterojunction solar cells via an optical splitting system,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, p. 13506, 2015, doi: 10.1063/1.4905177.
- [46] S. Kim, S. Kasashima, P. Sichanugrist, T. Kobayashi, T. Nakada, and M. Konagai, “Development of thin-film solar cells using solar spectrum splitting technique,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 119, pp. 214–218, 2013, doi: 10.1016/j.solmat.2013.07.011.
- [47] S. Shibasaki *et al.*, “Highly transparent Cu<sub>2</sub>O absorbing layer for thin film solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 119, no. 24, pp. 0–5, 2021, doi: 10.1063/5.0072310.
- [48] F. Ayala-Mató, D. Seuret-Jiménez, O. Vigil-Galán, and J. J. Escobedo Alatorre, “Use of TCO as splitter in the optical splitting system for solar cells combination: a simulation study,” *Mater. Res. Express*, vol. 4, p. 105503, 2017, doi: 10.1088/2053-1591/aa8b8a.
- [49] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, “Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties,” *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 5, p. 2631, 1998, doi: 10.1063/1.367025.
- [50] G. FloresCarrasco, S. Alcantara-Iniesta, A. Sierra-Fernandez, L. . Gomez Villalba, M. . Rabanal, and O. Milosevic, “Superficies y vacío,” *Superf. y vacío*, vol. 27, no. 4, pp. 126–132, 2014, Accessed: Dec. 13, 2018. [Online]. Available: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94235742004>.
- [51] F. Ayala-Mató, D. Seuret-Jiménez, O. Vigil-Galán, J. J. Escobedo-Alatorre, and M. Courel, “Numerical evaluation of the optical-splitter system efficiency using a TCO as optical splitter,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, p. 045903, 2019, doi: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aafb3e>.

- [52] L. Zhang, M. Chen, S. Luo, and G. G. Qin, "Efficiency evaluation for triple-junction solar cells in five tandem configurations," *Renew. Energy*, vol. 129, pp. 317–327, 2018, doi: 10.1016/j.renene.2018.05.046.
- [53] Y. Ji *et al.*, "Transmissive spectrum splitting multi-junction solar module for hybrid CPV/CSP system," *2015 IEEE 42nd Photovolt. Spec. Conf. PVSC 2015*, 2015, doi: 10.1109/PVSC.2015.7355766.
- [54] I. Mathews, D. O'Mahony, B. Corbett, and A. P. Morrison, "Theoretical performance of multi-junction solar cells combining III-V and Si materials," *Opt. Express*, vol. 20, no. S5, p. A754, 2012, doi: 10.1364/oe.20.00a754.
- [55] Y. Ahn, Y. H. Kim, and S. Il Kim, "Detailed balance calculation of a novel triple-junction solar cell structure," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 3, no. 4, pp. 1403–1408, 2013, doi: 10.1109/JPHOTOV.2013.2262373.
- [56] T. Trupke and P. Würfel, "Improved spectral robustness of triple tandem solar cells by combined series/parallel interconnection," *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 4, pp. 2347–2351, 2004, doi: 10.1063/1.1766091.
- [57] G. jiang Lin, J. Bi, M. Song, J. Liu, W. Xiong, and M. Huang, "III-V Multi-Junction Solar Cells," in *Optoelectronics*, S. L. Pyshkin and J. M. Ballato, Eds. Rijeka: IntechOpen, 2013.
- [58] M. A. Green, "Solar cell fill factors: General graph and empirical expressions," *Solid State Electron.*, vol. 24, no. 8, pp. 788–789, 1981, doi: 10.1016/0038-1101(81)90062-9.
- [59] P. Drude, "Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte," *Ann. Phys.*, vol. 308, no. 11, pp. 369–402, 1900, doi: 10.1002/andp.19003081102.
- [60] A. Kosarian, M. Shakiba, and E. Farshidi, "Role of sputtering power on the microstructural and electro-optical properties of ITO thin films

- deposited using DC sputtering technique," *IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng.*, vol. 13, no. 1, pp. 27–31, 2018, doi: 10.1002/tee.22494.
- [61] O. Tuna, Y. Selamet, G. Aygun, and L. Ozyuzer, "High quality ITO thin films grown by dc and RF sputtering without oxygen," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 5, 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/5/055402.
- [62] M. Nisha, S. Anusha, A. Antony, R. Manoj, and M. K. Jayaraj, "Effect of substrate temperature on the growth of ITO thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 5, pp. 1430–1435, 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.02.115.
- [63] M. Shakiba, A. Kosarian, and E. Farshidi, "Effects of processing parameters on crystalline structure and optoelectronic behavior of DC sputtered ITO thin film," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 1, pp. 787–797, 2017, doi: 10.1007/s10854-016-5591-1.
- [64] S. M. Chung, J. H. Shin, W. S. Cheong, C. S. Hwang, K. I. Cho, and Y. J. Kim, "Characteristics of Ti-doped ITO films grown by DC magnetron sputtering," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. SUPPL. 1, pp. S617–S621, 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.05.110.
- [65] J. J. Lin and Z. Q. Li, "Electronic conduction properties of indium tin oxide: Single-particle and many-body transport," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, no. 34, 2014, doi: 10.1088/0953-8984/26/34/343201.
- [66] C. Chen *et al.*, "Characterization of basic physical properties of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and its relevance for photovoltaics," *Front. Optoelectron.*, vol. 10, no. 1, pp. 18–30, 2017, doi: 10.1007/s12200-017-0702-z.
- [67] C. Malerba, F. Biccari, C. Leonor Azanza Ricardo, M. D'Incau, P. Scardi, and A. Mittiga, "Absorption coefficient of bulk and thin film Cu<sub>2</sub>O," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 10, pp. 2848–2854, 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2011.05.047.

- [68] S. Adachi, *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors Data, Numerical Information, Graphical*. Springer, Boston, MA, 1999.

## Apéndices:

### A. Parámetros para la simulación de las celdas solares

Tabla 26. Parámetros de la celda de SbSe

Parámetros	AZO	CdS	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Cu <sub>2</sub> O
$d(\mu\text{m})$	0.2	0.05	0.5 – 2	0.05
$E_g(\text{eV})$	3.3	2.44	1.20	2.1
$X_e(\text{eV})$	4.5	4.5	4.15	3.2
$\epsilon_r$	9	10	14.38	7
$N_c(\text{cm}^{-3})$	$2.2 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{20}$
$N_v(\text{cm}^{-3})$	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{20}$	$5.5 \cdot 10^{19}$
$v_{th,e}(\text{cm/s})$	$10^7$	$10^7$	$10^7$	$10^7$
$v_{th,h}(\text{cm/s})$	$10^7$	$10^7$	$10^7$	$10^7$
$\mu_e(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$	50	100	17	3
$\mu_h(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$	25	25	2.6	10
$N_D(\text{cm}^{-3})$	$10^{20}$	$10^{17}$	-	-
$N_A(\text{cm}^{-3})$	-	-	$10^{13}$	$10^{16}$
$N_t(\text{cm}^{-3}) *$	$10^{17}$	$10^{16}$	$10^{15}$	$10^{16}$
Abs. coef.	SCAPS	SCAP	Ref. [66]	Ref. [67]

Tabla 27. Parámetros de la celda de c-Si

Parámetros	ZnO	n-Si	p-Si
$d(\mu\text{m})$	0.05	2	100
$E_g(\text{eV})$	3.3	1.12	1.12
$X_e(\text{eV})$	4.4	4.05	4.05
$\epsilon_r$	9	10	10
$N_c(\text{cm}^{-3})$	$3.3 \cdot 10^{18}$	$2.8 \cdot 10^{19}$	$2.8 \cdot 10^{19}$
$N_v(\text{cm}^{-3})$	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{17}$
$v_{th,e}(\text{cm/s})$	$10^7$	$10^7$	$10^7$
$v_{th,h}(\text{cm/s})$	$10^7$	$10^7$	$10^7$
$\mu_e(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$	10	1500	1500
$\mu_h(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$	31	450	450
$N_D(\text{cm}^{-3})$	$10^{20}$	$10^{17}$	-
$N_A(\text{cm}^{-3})$	-	-	$10^{16}$
$N_t(\text{cm}^{-3}) *$	$10^{16}$	$10^{14}$	$10^{14}$
Abs. coef.	SCAPS	SCAPS	SCAPS

Tabla 28. Parámetros celda de Germanio

Parámetros	n-Ge	p-Ge
$d(\mu\text{m})$	1	300
$E_g(\text{eV})$	0.664	0.664
$X_e(\text{eV})$	4.0	4.0
$\epsilon_r$	16	16
$N_c(\text{cm}^{-3})$	$1.04 \cdot 10^{19}$	$1.04 \cdot 10^{19}$
$N_v(\text{cm}^{-3})$	$6 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^{18}$
$v_{th,e}(\text{cm/s})$	$10^7$	$10^7$
$v_{th,h}(\text{cm/s})$	$10^7$	$10^7$
$\mu_e(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$	3900	1500
$\mu_h(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$	1900	450
$N_D(\text{cm}^{-3})$	$10^{18}$	-
$N_A(\text{cm}^{-3})$	-	$4 \cdot 10^{17}$
$N_t(\text{cm}^{-3}) *$	$10^{14}$	$10^{14}$
Abs. coef.	[68]	[68]

## Anexo 1:

### PUBLICACIONES EN REVISTAS INDEXADAS DEL TRABAJO DE TESIS:

- F Ayala-Mató, D Seuret-Jiménez, O Vigil-Galán and J J Escobedo Alatorre. Use of TCO as splitter in the optical splitting system for solar cells combination: a simulation study. 2017 *Mater. Res. Express* **4** 105503 DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa8b8a>
- F Ayala-Mató, D Seuret-Jiménez, O Vigil-Galán, J J Escobedo-Alatorre and Maykel Courel. Numerical evaluation of the optical-splitter system efficiency using a TCO as optical splitter. 2019 *Mater. Res. Express* **6** 045903 DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aafb3e>

### PARTICIPACIONES EN CONGRESOS Y ESTANCIAS:

- X Taller de Física de la Materia Condensada y Molecular 2017. IICBA, UAEM, México. Ponencia: “*Aprovechamiento máximo del espectro solar*” Fernando Ayala Mató, Diego Seuret Jiménez, Osvaldo Vigil Galán.
- XIV Taller de Física de la Materia Condensada y Molecular. Ponencia: “*Evaluación del  $Cd_{1-x}Zn_xS$  como capa transportadora de electrones para estructuras n-i-p en celdas de  $Sb_2Se_3$* ”. Fernando Ayala Mató, Osvaldo Vigil Galán.
- Estancia de investigación CIEMAT, Madrid España (2019-2020)

## Anexo 2:

### ARTÍCULOS ADICIONALES PUBLICADOS:

- F. Ayala-Mató, D. Seuret-Jiménez, J. J. Escobedo-Alatorre, O. Vigil-Galán, and Maykel Courel. A hybrid method for solar cell parameter estimation. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 9, 063504 (2017) DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4985953>
- Rondán-Gómez, V., Montoya De Los Santos, I., Seuret-Jiménez, F. Ayala-Mató, A. Zamudio-Lara, T. Robles-Bonilla, Maykel Courel. Recent advances in dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. A* **125**, 836 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3116-5>
- Rondan-Gómez, V., Ayala-Mató, F., Seuret-Jiménez, D. *et al.* New architecture in dye sensitized solar cells: a SCAPS-1D simulation study. *Opt Quant Electron* **52**, 324 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02437-y>
- Evaluation of  $Cd_{1-x}Zn_xS$  as electron transport layer in superstrate and inverted configurations of  $Sb_2Se_3$  solar cells with n-i-p structure. F Ayala-Mató, O Vigil Galán, D Seurey-Jiménez, Maykel Courel and Susana Fernández. *Semiconductor Science and Technology*, Volume 36, Number 1. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/abc7d0>
- F. Ayala-Mató, O. Vigil-Galán, M. M. Nicolás-Marín and Maykel Courel. Study of loss mechanisms on  $Sb_2(S_{1-x}Se_x)_3$  solar cell with n-i-p structure: Toward an efficiency promotion. *Appl. Phys. Lett.* **118**, 073903 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0032867>
- Nicolás-Marín, M. M., Ayala-Mato, F., Vigil-Galán, O., & Courel, M. (2021). *Simulation analysis of  $Cd_{1-x}Zn_xS/Sb_2(Se_{1-x}S_x)_3$  solar cells with n-i-p structure.* *Solar Energy*, 224, 245–252. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.05.092>
- Nicolás-Marín, M.M., Vigil-Galán, O., Ayala-Mato, F., Piedrahita, M.C.: Analysis of HTL and ETL materials in the efficiency improvement of  $Sb_2(Se_{1-x}S_x)_3$  solar cell. *Phys. status solidi.* (2022). <https://doi.org/10.1002/PSSB.202200342>
- S. Ramírez-Velasco, J. R. González-Castillo, F. Ayala-Mató, V. Hernández-Calderón, D. Jiménez-Olarte, and O. Vigil-Galán, “Back contact modification in  $Sb_2Se_3$  solar cells: The effect of a thin layer of  $MoSe_2$ ,” *Thin Solid Films*, vol. 751, p. 139227, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.TSF.2022.139227.

## Anexo 3:

### PRIMERA HOJA DE ALGUNOS DE LOS ARTÍCULOS PUBLICADOS:

JOURNAL OF RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY 9, 063504 (2017)



#### A hybrid method for solar cell parameter estimation

F. Ayala-Mat6,1,\* D. Seuret-Jim6nez,1 J. J. Escobedo-Alatorre,1  
O. Vigil-Gal6n,2 and Maykel Courel2,3,\*

<sup>1</sup>Centro de Investigaciones en Ingenieria y Ciencias Aplicadas (IICBA), Universidad Aut6noma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, 62209 Cuernavaca, Morelos, Mexico

<sup>2</sup>Escuela Superior de F6sica y Matem6ticas, Instituto Politécnico Nacional, UPALM, Edif. 9, C.P. 07738 M6xico, DF, Mexico

<sup>3</sup>Instituto de Energias Renovables, Universidad Nacional Aut6noma de M6xico, Tem6xico, Morelos 62580, Mexico

(Received 30 May 2017; accepted 28 October 2017; published online 22 November 2017)

This work reports the results obtained from applying a non-linear optimization method to the I-V characteristic of a GaAlP/GaAlAs/Ge solar cell. Modifications done to the Hooke-Jeeves method are reported. Later, this method was combined with a semi-analytical approach. This provides the starting conditions for the modified Hooke-Jeeves method. Our proposal was validated by comparing its results to the ones obtained by other methods. When minimizing the difference between the experimental measurements of the I-V characteristic and a theoretical model of the solar cell, good agreements are found, and this is reflected in a reduced relative error, under 2%. In this way, the parameters forming the theoretical model are estimated. Published by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.4985953>

#### I. INTRODUCTION

In 2015, a record in solar power production with a 50 GW (Ref. 1) increase in installed capacity was established. At research labs, this trend was manifested with the introduction of new materials and technologies to manufacture new solar cells. Under these circumstances, it has become extremely important to evaluate the functioning of these cells. Based on the volt-ampere characteristic (I-V) and the model used for its description, we may estimate parameters which characterize them. These parameters are useful not only to evaluate their functioning but also for the design and manufacturing of the cells, as well as for quality control purposes. The most common model reported in the literature for the reproduction of the I-V characteristic is the single diode model (SDM)<sup>2</sup> where the set of parameters describing the behavior of the device includes the photocurrent, the saturation current, the series resistance, the parallel shunt resistance, and the ideality factor. These five parameters generate a penta-dimensional space that will be our search space. The estimation of these parameters is not an easy task since the I-V characteristic is non-linear and implicit with respect to the voltage and current.

Over the years, numerous techniques have been developed that are analytical as well as numerical for the estimation of solar cell parameters.<sup>3</sup> Among the analytical methods, some authors use the Lambert function to transform the model function into an explicit function and then proceed to extract parameters.<sup>4-7</sup> Laudani *et al.* present a method in which they reduce the search space from five to two dimensions, starting from certain mathematical considerations.<sup>8</sup> In Ref. 9, Bouzidi *et al.*, based on the form of the I-V characteristic, proposed approximations in the regions of small and high voltages that lead to a system of equations whose solution allows us to estimate the five parameters involved in the SDM. Other analytical methods only use some points of the I-V characteristic to estimate parameters.<sup>10</sup> Those methods have the

\*Authors to whom correspondence should be addressed: fayal@40425@gmail.com and maykelcourel@gmail.com

## Materials Research Express



## PAPER

## Use of TCO as splitter in the optical splitting system for solar cells combination: a simulation study

RECEIVED

5 July 2017

REVISED

29 August 2017

ACCEPTED FOR PUBLICATION

11 September 2017

PUBLISHED

16 October 2017

F Ayala-Mat6, D Seuret-Jim6nez<sup>1</sup>, O Vigil-Gal6n<sup>2</sup> and J J Escobedo Alatorre<sup>1</sup><sup>1</sup> Centro de Investigaciones en Ingenieria y Ciencias Aplicadas, Universidad Aut6noma del Estado de Morelos, Morelos, C.P.62200, Mexico<sup>2</sup> Escuela Superior de F6sica y Matem6tica-Instituto Polit6cnico Nacional (IPN), C.P.07738, Mexico DF, MexicoE-mail: [fyayla@40425@gmail.com](mailto:fyayla@40425@gmail.com)

Keywords: transparent conducting oxides, optical splitter, optical properties, Drude model

## Abstract

Transparent conducting oxides (TCOs) are evaluated as optical splitters in combined single thin film solar cells by using theoretical considerations. The optical properties of TCOs (transmittance and reflectance) are calculated using the Drude theory for free carriers. To improve the overall efficiency of the combined solar cells, the optical properties of the TCOs are studied as a function of the electron concentration and thickness, to obtain the best fit with the external quantum efficiency (EQE) of the solar cells in each case. The optimum values of the above parameters are obtained by applying a modified version of the Hooke-Jeeves method. To validate the proposal of the use of a TCO as the splitter, the short circuit current is calculated for several combined solar cell systems and the results are compared with those obtained using more sophisticated and expensive splitters, reported in the literature. The experimental results using a commercial TCO are presented, to verify the validity and feasibility of the novel concept.

## 1. Introduction

The technology of solar cells, including the technology related to the processing of polycrystalline solar cells thin films, shows a wide range of compounds with different values of record efficiencies reported. Cells based on CuInGaSe (CIGS) compounds have been processed with an efficiency of 21.7%, those based on CdTe with an efficiency of 21%, a perovskite efficiency of 20.1%, and those based on kesterite with an efficiency of 12.6% [1]. None of these solar cells has reached its theoretical limit, and in particular, the record efficiencies achieved in kesterite cells are much lower than those reported for chalcopyrite compounds. To increase the final efficiency of the solar cells, various configurations have been proposed, such as tandem solar cells [2, 3] and intermediate band solar cells [4, 5]. In both proposals, increasing the spectral response in the infrared region of the solar spectrum is the fundamental objective. In the case of tandem systems, the difficulties are that the current is limited by the lower current cell, the technological complexities, and the cost of manufacture. In the case of intermediate band cells proposals, the development of efficient cells has not been achieved in practice, as was expected, and despite the well-established conceptual two-photon absorption process. Barnett *et al* [6–8] have reported the concept of an optical splitting system to replace the concept of tandem cells. The most-used optical splitters are the interference filters of waves (also called dichroic). They are generally made of alternating layers of materials creating step changes in the refractive index in film structures. Depending on the number of layers deposited, the accuracy of their optical thicknesses, and low absorption, a large flexibility in optical filtration is achievable. The production method of these filters is mainly physical vapor deposition (PVD) vacuum-like sputtering. This is a mature technology and the theory underlying the process has been well developed. However, for accurate spectral splitting, based on dichroic filters, its performance is proportional to the number of constituent layers, and therefore many layers are required. These aspects increase the cost and complexity of the filter production, and therefore the accuracy in the spectral response of the filter is generally compromised by cost. To overcome the high cost associated with dichroic filters, TCO thin films, designed with electrical parameters (such as carrier concentration) and suitable thicknesses, can be used to ensure an optical coupling of their transmittance and reflectance with the spectral responses of the solar cells to be used in the splitting system. Considering the above

ACCEPTED MANUSCRIPT

## Numerical evaluation of the optical-splitter system efficiency using a TCO as optical splitter

To cite this article before publication: Fernando Ayala-Mat6 et al 2018 *Mater. Res. Express* In press <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aafb3e>

### Manuscript version: Accepted Manuscript

Accepted Manuscript is "the version of the article accepted for publication including all changes made as a result of the peer review process, and which may also include the addition to the article by IOP Publishing of a header, an article ID, a cover sheet and/or an 'Accepted Manuscript' watermark, but excluding any other editing, typesetting or other changes made by IOP Publishing and/or its licensors"

This Accepted Manuscript is © 2019 IOP Publishing Ltd.

During the embargo period (the 12 month period from the publication of the Version of Record of this article), the Accepted Manuscript is fully protected by copyright and cannot be reused or reposted elsewhere. As the Version of Record of this article is going to be / has been published on a subscription basis, this Accepted Manuscript is available for reuse under a CC BY-NC-ND 3.0 licence after the 12 month embargo period.

After the embargo period, everyone is permitted to use copy and redistribute this article for non-commercial purposes only, provided that they adhere to all the terms of the licence <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0>

Although reasonable endeavours have been taken to obtain all necessary permissions from third parties to include their copyrighted content within this article, their full citation and copyright line may not be present in this Accepted Manuscript version. Before using any content from this article, please refer to the Version of Record on IOPscience once published for full citation and copyright details, as permissions will likely be required. All third party content is fully copyright protected, unless specifically stated otherwise in the figure caption in the Version of Record.

View the [article online](#) for updates and enhancements.

This content was downloaded from IP address 35.176.47.6 on 01/01/2019 at 19:15



## Recent advances in dye-sensitized solar cells

V. Rondán-Gómez<sup>1</sup> · I. Montoya De Los Santos<sup>1,2</sup> · D. Seuret-Jiménez<sup>1</sup> · F. Ayala-Mató<sup>1</sup> · A. Zamudio-Lara<sup>1</sup> · T. Robles-Bonilla<sup>1</sup> · Maykel Courel<sup>3</sup>

Received: 20 September 2019 / Accepted: 29 October 2019  
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

### Abstract

Currently, different types of materials are being used for solar cell applications, these vary according to the device's requirements. In recent years, the main purposes in Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs) study are, to obtain a longer useful lifetime and high conversion efficiencies, compared to existing devices in solar cell market. Consequently, this paper provides a status review on DSSCs general information, such as physic-chemical characteristics, modeling, simulation studies, text mining and applications. At the same time, this review deals with operation principles and manufacturing issues, because these are aspects affecting both the performance and device stability. In addition, the last challenges developed in each layer of DSSCs are shown, which have been presented to try covering the necessary requirements that will allow the competitiveness and commercialization of these types of devices. Finally, some industrial applications achieved in obtaining energy through DSSCs are described, as well as the types of companies today have used and improved them.

### 1 Introduction

With the boom of semiconductor materials, at first half of the twentieth century, Germanium and monocrystalline Silicon were the most used materials. In 1949, Schockley developed the theory of p-n junction, which will replace the vacuum diode [1]. From that moment, the development of electronics reaches unexpected levels. Many applications of p-n junction appeared, such as tunnel diodes, varactors, junction transistors and solar cells. Due to the growing demand for energy, the finite character and the environmental impact of current sources, solar cells are one of the most promising renewable alternatives. Research in this field has contributed to increase efficiency and reduce costs, through the development of new technologies and materials.

Actually, the highest efficiency of commercial silicon solar cells is 26.1% [2], although there are also other materials, such as dual-junction gallium arsenide, which achieve an efficiency of 32.6% [3]. DSSCs consist of a layer of nanocrystalline (mesoporous)  $\text{TiO}_2$  particles on a transparent conducting oxide (TCO) substrate with an adsorbed Ru based dye as a sensitizer, a counter electrode and an electrolyte redox couple. DSSCs devices are easy to fabricate since they are stables to environment contaminants and processable at ambient temperature.

The first DSSC was created by O'Regan and Grätzel in 1991 [4]. Since then, the advantages of DSSCs give the way for intensive research interest. Figure 1, shows the publications numbers in the last two decades. The DSSCs efficiencies have increased through improvements in cell components, particularly the redox couple and the dye  $\text{Co}^{2+/3+}$  based redox couples have increased the open-circuit voltage above those that have used  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ , and donor  $\pi$  acceptor dyes absorb much more strongly than the original ruthenium-based complex [5]. In 2011, an efficiency of 12.3% was obtained for DSSCs under standard test conditions (STC), and increases to 13.1% under low light intensity [6]. This performance under low light, coupled with the fact that cell materials do not need to be rigorously purified, has increased commercial interest in DSSCs. Today, the world record was registered by Zhang et al. [7] with a 13.6% by minimizing energy losses of the excited states. However,

I. Montoya De Los Santos  
isaacms88@gmail.com

<sup>1</sup> Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Ave. Universidad 100, C.P. 62210, Cuernavaca, Morelos, Mexico

<sup>2</sup> Instituto de Estudios de la Energía, Universidad del Istmo, Ave. Ciudad Universitaria S/N, C.P. 70760 Santo Domingo Tehuantepec, Oaxaca, Mexico

<sup>3</sup> Centro Universitario de los Valles, Universidad de Guadalajara, Carretera Guadalajara, A meca Km 45.5, C.P. 46600, Ameca, Jalisco, Mexico



## New architecture in dye sensitized solar cells: a SCAPS-1D simulation study

Viridiana Rondan-Gómez<sup>1</sup> · F. Ayala-Mató<sup>1</sup> · D. Seuret-Jiménez<sup>1</sup> ·  
G. Santana-Rodríguez<sup>3</sup> · A. Zamudio-Lara<sup>1</sup> · I. Montoya De Los Santos<sup>4</sup> ·  
H. Y. Seuret-Hernández<sup>2</sup>

Received: 5 November 2019 / Accepted: 4 June 2020  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020

### Abstract

In this paper, we present the performance of two solid-state dye sensitized solar cells (ssDSSCs) through SCAPS-1D simulation. The five layers of proposed structures are in solid-state. Recombination reactions and defects in materials were not considered to obtain maximum efficiency. The conjugated polymer BEHP-co-MEH PPV (poly{[2-[2',5'-bis(2'-ethylhexyloxy)phenyl]-1,4phenylenevin-ylene]-co-[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevin-ylene]}) and MoO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> are studied by first time in a ssDSSCs using SCAPS-1D program. The current–voltage characteristic (I–V or J–V) and Quantum Efficiency behavior is analyzed and compared. The efficiencies achieved with BEHP-co-MEH PPV/MoO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> and BEHP-co-MEH PPV/PEDOT:PSS are 8.42% and 7.95%, respectively. A solar cell with these characteristics can be included in a manufacturing workflow allowing its large-scale production.

**Keywords** Solid-state dye sensitized solar cells · Solid-state dye BEHP-co-MEH PPV · Solid-state electrolyte MoO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> · Solid-state electrolyte PEDOT:PSS · SCAPS-1D software

✉ F. Ayala-Mató  
fayala840425@gmail.com

<sup>1</sup> Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Ave. Universidad 100, C.P. 62210 Cuernavaca, Morelos, Mexico

<sup>2</sup> Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Ave. Universidad 100, C.P. 62210 Cuernavaca, Morelos, Mexico

<sup>3</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, C.P. 04510 Coyoacán, Ciudad de México, Mexico

<sup>4</sup> Instituto de Estudios de la Energía, Universidad del Istmo, Ave. Ciudad Universitaria S/N, Santo Domingo Tehuantepec, C.P. 70760 Oaxaca, Mexico

ACCEPTED MANUSCRIPT

## Evaluation of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ as electron transport layer in superstrate and inverted configurations of $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ solar cells with n-i-p structure

To cite this article before publication: Fernando Ayala-Mat6 et al 2020 *Semicond. Sci. Technol.* in press <https://doi.org/10.1088/1361-6641/abc7d0>

### Manuscript version: Accepted Manuscript

Accepted Manuscript is "the version of the article accepted for publication including all changes made as a result of the peer review process, and which may also include the addition to the article by IOP Publishing of a header, an article ID, a cover sheet and/or an 'Accepted Manuscript' watermark, but excluding any other editing, typesetting or other changes made by IOP Publishing and/or its licensors"

This Accepted Manuscript is © 2020 IOP Publishing Ltd.

During the embargo period (the 12 month period from the publication of the Version of Record of this article), the Accepted Manuscript is fully protected by copyright and cannot be reused or reposted elsewhere.  
As the Version of Record of this article is going to be / has been published on a subscription basis, this Accepted Manuscript is available for reuse under a CC BY-NC-ND 3.0 licence after the 12 month embargo period.

After the embargo period, everyone is permitted to use copy and redistribute this article for non-commercial purposes only, provided that they adhere to all the terms of the licence <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0>

Although reasonable endeavours have been taken to obtain all necessary permissions from third parties to include their copyrighted content within this article, their full citation and copyright line may not be present in this Accepted Manuscript version. Before using any content from this article, please refer to the Version of Record on IOPscience once published for full citation and copyright details, as permissions will likely be required. All third party content is fully copyright protected, unless specifically stated otherwise in the figure caption in the Version of Record.

View the [article online](#) for updates and enhancements.

# Study of loss mechanisms on $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ solar cell with n-i-p structure: Toward an efficiency promotion

Cite as: Appl. Phys. Lett. 118, 073903 (2021); doi: 10.1063/5.0032867  
 Submitted: 12 October 2020 · Accepted: 21 January 2021 ·  
 Published Online: 18 February 2021



F. Ayala-Mat6,<sup>1</sup> O. Vigil-Gal6n,<sup>2</sup> M. M. Nicol6s-Mar6n,<sup>2</sup> and Maykel Courel<sup>2,4</sup>

## AFFILIATIONS

<sup>1</sup>Centro de Investigaciones en Ingenieria y Ciencias Aplicadas, Universidad Aut6noma del Estado de Morelos, C.P. 62209 Morelos, Mexico

<sup>2</sup>Escuela Superior de F6sica y Matem6ticas-Instituto Polit6cnico Nacional (IPN), C.P. 07758 Mexico DF, Mexico

<sup>3</sup>Centro Universitario de los Valles (CUValles), Universidad de Guadalajara, Carretera Guadalajara-Ameca Km. 4.5.5, C.P. 46600 Ameca, Jalisco, Mexico

<sup>4</sup>Author to whom correspondence should be addressed: maykel.courel@academicos.udg.mx

## ABSTRACT

In this work, a theoretical study on the impact of loss mechanisms on  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  solar cells with a 10% certified world record efficiency is presented. In particular, it is found that  $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  interface recombination is the main loss mechanism, giving rise to a  $V_{oc}$  deficit of almost 50% and a reduction in the efficiency of 45% compared to results obtained under the ideal radiative regimen. Under this mechanism, experimental observations, such as the J-V curve, efficiency, short-circuit current density, open-circuit voltage, fill factor, and external quantum efficiency, are reproduced. Finally, a discussion on the path to further promote device efficiency is presented and discussed.

Published under license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/5.0032867>

$\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{3-x})_3$  compounds have emerged as a potential material for solar cell applications. They have been characterized by a p-type conductivity, a bandgap in the range of 1.1–1.7 eV, a high absorption coefficient ( $>10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), low melting points, and high vapor pressure, which allow the synthesis of high-quality films at temperatures lower than 200 °C. However, the best  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{3-x})_3$  solar cell efficiency achieved at the laboratory level is about 10%,<sup>1</sup> which is far lower than the theoretical efficiency expected for these absorber compounds in solar cells.<sup>2</sup> The efficiencies in these types of solar cells are largely limited by the low  $V_{oc}$  value. According to the detailed balance principle, the  $V_{oc}$  deficit, defined as  $E_G/q - V_{oc}$  where  $E_G$  is the bandgap value, is approximately 0.24–0.28 V when the  $E_G$  value varies from 1.0 to 1.7 eV.<sup>3</sup> In antimony chalcogenide solar cells, the value of the  $V_{oc}$  deficit is greater than 0.7 V.<sup>4,6</sup> The  $V_{oc}$  deficit depends on some factors including bulk and interface (IF) recombination and band alignment. In this sense, a detailed study on the effect of the different transport mechanisms on the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{3-x})_3$  solar cell is required to understand the reason behind the high  $V_{oc}$  deficit in this type of solar cell. The adequate knowledge of the role of the different transport mechanisms in  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{3-x})_3$  solar cells can help to achieve further promotion in this technology. So far, there is no report on a detailed study about the impact of transport mechanisms

such as bulk and interface defects on  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{3-x})_3$  solar cell behavior. Therefore, a complete understanding of transport mechanisms limiting the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{3-x})_3$  solar cell is far from clear. In this work, a theoretical study on the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{3-x})_3$  solar cell with certified world record efficiency is presented to find the main limiting factor concerning this technology.

An  $\text{SnO}_2/\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{3-x})_3/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$  solar cell configuration is modeled as reported for the device with the maximum efficiency.<sup>1</sup> The SCAPS-1D<sup>7</sup> software is used to simulate the J-V characteristic of solar cells. This software calculates the main characteristics and properties of the solar cell performance [J-V, efficiency, open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ), short-circuit current density ( $J_{sc}$ ), fill factor (FF), and external quantum efficiency (EQE)] by numerically solving the semiconductor transport equations,

$$\frac{d}{dx} \left( x \frac{d\phi}{dx} \right) = \frac{q}{\epsilon_0} (-n + p - N_a^- + N_d^+ + N_i^+ - N_i^-), \quad (1)$$

$$- \frac{dJ_n}{dx} + G - R_n(n, p) = \frac{\partial n}{\partial t}, \quad (2)$$

$$- \frac{dJ_p}{dx} + G - R_p(n, p) = \frac{\partial p}{\partial t}, \quad (3)$$



## Simulation analysis of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3$ solar cells with n-i-p structure

M.M. Nicolás-Marín<sup>a</sup>, F. Ayala-Mato<sup>b</sup>, O. Vigil-Galán<sup>a</sup>, Maykel Courel<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Escuela Superior de Física y Matemáticas-Instituto Politécnico Nacional (IPN), C.P. 07730 México DF, México

<sup>b</sup> Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Morelos C.P.62209, México

<sup>c</sup> Centro Universitario de los Valles (CIVValles), Universidad de Guadalajara, Carretera Guadalajara - Ameca Km. 45.5, C.P. 46500 Ameca, Jalisco, México

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

$\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3$  solar cells  
 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  compound  
 solar cell modeling  
 SCAPS

### ABSTRACT

In this work, the use of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  ternary compound as an alternative ETL layer to CdS in solar cells with  $\text{FTO}/\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Au}$  structure is evaluated for the first time. Numerical calculations on  $\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3$  solar cells with CdS and  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  as ETL layers are performed for comparison. Experimental data reported for  $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3$  solar cell are reproduced with good agreement, thereby validating our model. A solar cell efficiency enhancement from 10.0% to 13.3% is found with the use of a  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  layer with a Zn concentration of 0.4 and a thickness of 70 nm. The impact of defects at  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3$  and  $\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3/\text{spiro-OMeTAD}$  interfaces and  $\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3$  bulk on solar cell behavior is evaluated. In particular, we found that defects at  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3$  interface stand as the main limiting factor of this technology. Finally, an efficiency of 14.8% is demonstrated with the reduction of interface defects to values of about  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Under this condition, more attention should be paid to reducing the effect of series and shunt resistances in order to increase solar cell efficiency from 14.8% to 17.4%.

### 1. Introduction

It has been established by the international scientific community that other materials than traditional CIGS and CdTe compounds are required in thin film technology to achieve photovoltaic tera-watts. Solar cells with CIGS and CdTe as absorbers have been the main leaders, reaching efficiencies of 23.35 and 22.1% respectively at the laboratory scale and 18.6% and 19.2% at the module level (M. A. Green, 2020). However, the Cd toxicity and the shortage of Ga and Te are limitations for the massive use of these technologies in the future. Taking into account the above, some alternative absorbers have been studied. Halide perovskites are in the development phase, with a sustained increase in the efficiency values reported in both single junction and tandem structures. Nevertheless, they must overcome the problems concerning the use of lead and stability (Wang, 2019). Chalcogenide compounds such as Kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$  (W. Wang, 2014), and  $\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3$  (Li et al., 2019; Zhao, 2019) are other options. In the case of Kesterite, some problems related to the formation of secondary phases and bulk defects have limited the achievement of the efficiency required for industrial applications. The  $\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3$  ternary compound stands out for its properties: continuously tunable band gap in the range of 1.1–1.7 eV ( $0 \leq x \leq$

1) (C. Chen, 2017; T. Fukumoto, 2013), non-toxic compound, earth-abundant components, p-type conductivity, reasonable high electron and hole mobilities (15 and  $42 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , respectively) (K. Zeng, 2016; Y. H. Kwon, 2015) and a high value of the absorption coefficient ( $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) (C. E. Patrick, 2011; Y. C. Choi, 2014). Despite the advances in improving the efficiencies in these devices (from 5% in 2018 to 10% in 2020) (R. Tang, 2020), further efforts are still necessary to increase the efficiency value. In this context, the properties of the absorber related to morphology, favorable orientation of the ribbons  $(\text{Sb}_4\text{X}_6)_n$  ( $X = \text{Se}, \text{S}$ ) in 1D structure (Y. Zhou, 2015), a  $\text{Se}/(\text{S} + \text{Se})$  ratio producing adequate band gap interval with an effective reduction of the bulk and interface defects deserve special attention. Satisfying all these requirements implies an adequate selection of materials, structures of the devices, and synthesis technique of the different layers involved. In this last aspect, the deposition of  $\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3$  absorber by the low-temperature hydrothermal reactive deposition method has proven to be a suitable technique in the processing of solar cells with an efficiency of 10% reported in the n-i-p structure, where the CdS has been used as ETL and spiro-OMeTAD as HTL (R. Tang, 2020). After this work, an efficiency of 10.5% was reported through the use of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as a strong coordination additive capable of controlling the

\* Corresponding author.

E-mail address: [maykel.courel@academicos.udg.mx](mailto:maykel.courel@academicos.udg.mx) (M. Courel).

<https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.05.092>

Received 24 December 2020; Received in revised form 21 May 2021; Accepted 31 May 2021

Available online 15 June 2021

0038-092X/© 2021 International Solar Energy Society. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.