



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

**INSTITUTO DE INGENIERÍA
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**

***“ESTUDIO DE LA ABSORCIÓN DE FOTONES EN
HETEROESTRUCTURAS DE BAJA DIMENSIÓN DE CdS/CdTe
UTILIZANDO EL MÉTODO DE SELECCIÓN PARCIAL DE
MOMENTO”***

(Aplicación en celdas solares fotovoltaicas)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

JOSÉ RAMÓN VILLA ANGULO

DIRECTOR DE TESIS:

DR. CARLOS VILLA ANGULO

Mexicali, B. C.

Mayo del 2014

DEDICATORIA

A dios, por ser el creador de todo, el ser o no ser de cada persona.

A mi esposa Karina Solorio Ferrales por el amor y apoyo brindado, indispensables y propulsores para el logro de este objetivo en mi vida.

A mis hijos Katia Villa Solorio y José Ramón Villa Solorio, mi fuerza motriz.

A mi madre Bertha Alicia Angulo Angulo por el apoyo de vida brindado y haber formado en mí las fuerzas de superación, honradez y constancia en la realización de las actividades con valores verdaderos en la vida.

A mi abuela, Carlota Angulo Ritchert (†) por haber sido columna en mi formación humana.

A mis hermanos Carlos Y Rafael Villa Angulo, mis espejos.

A mi tío Abel Angulo Angulo por ser siempre un ejemplo de superación y alegría a seguir.

A mi tía Ma. Antonieta Angulo Angulo por su apoyo en momentos claves en mi vida.

A mis tíos José Angulo Angulo y Pedro Angulo Angulo (†) por su apoyo y ser personas ejemplos en mi vida.

A todas aquellas personas que de una u otra forma han estado presentes en las diferentes etapas de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Carlos Villa Angulo por su apoyo y dirección en este proyecto en mi vida. Gracias por todas sus enseñanzas, su dirección y su confianza. Por creer en mí, así como motivarme desde el principio en esta etapa que hoy está completa. Gracias hermano.

A mis colegas que he considerado mis amigos del Centro del Laboratorio de bioinformática y física aplicada: Dr. Rafael Villa Angulo, Karina Solorio Ferrales, Ricardo, Olaf, Carlos Quiroz, Nataniel Angulo, José Barraza, Nirvana, son ustedes personas de gran valor.

A las instituciones que me acogieron; la Universidad Autónoma de Baja California, El Instituto de Ingeniería, La facultad de Ingeniería, así como a sus cuerpo académicos, por permitirme un espacio y las facilidades principales necesarias para mi desarrollo en este proyecto. Gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por brindarme los apoyos laterales necesarios para permanecer de principio a fin en la realización de este proyecto.

A todos los profesores y evaluadores que me aportaron una parte de su conocimiento para formar en mí una persona con un nivel académico mayor que al principio de este proyecto. Siempre se los agradeceré.

Muchas gracias a todas aquellas personas que estuvieron conmigo de una u otra forma en las diferentes etapas para la realización de este proyecto. Se les agradece.

Muchas gracias.

RESUMEN

Hoy en día, es muy conocido y preocupante el deterioro del ecosistema terrestre debido al uso y explotación excesiva de energías no renovables. La explotación de los recursos no renovables ha producido daños irreversibles en nuestro planeta, tales como cambios climáticos y decremento de floras y faunas entre otros. Es por esto que la ciencia, ha trabajado arduamente buscando opciones alternas de uso y explotación de energías que en su mejor caso son las de carácter renovable. En la búsqueda de estas opciones de energías alternas, el hombre se ha adentrado en la exploración del comportamiento de diversos materiales en dimensiones nano-métricas. En el régimen dimensional nano-métrico de los materiales las propiedades de estos son regidas por principios de mecánica cuántica, lo que ha originado una nueva orientación de análisis y diseño. Esta nueva orientación de análisis ha llevado a encontrar excelentes oportunidades en el desempeño fotoeléctrico y foto-térmico de los materiales que de manera prometedora pueden participar, con el desarrollo de nueva tecnología de energías renovables, en los esfuerzos realizados por detener el efecto negativo y paulatinamente destructivo que se está provocando al planeta.

Dispositivos fotónicos y opto-electrónicos dedicados a la conversión de energía solar a energía eléctrica tales como detectores y celdas solares, son actualmente fabricados con materiales hetero-estructurados de baja dimensión de uno o múltiples pozos cuánticos. Los efectos cuánticos dominan el comportamiento de la hetero-estructura cuando las dimensiones alcanzan el orden de los nanómetros. Hetero-uniones de materiales semiconductores tales como GaAs/InGaAs, CdS/CdTe y GaSb/AlSb se han utilizado para la fabricación de dichos dispositivos. En especial la hetero-unión CdS/CdTe es considerada ideal para este propósito debido a que el semiconductor CdS tipo n con una banda prohibida de 2.52 eV es un excelente material ventana que permite a gran parte del espectro solar alcanzar la capa activa de la estructura absorbente. De igual manera, el semiconductor CdTe tipo p con una banda prohibida directa de 1.43 eV es un material ideal para fabricar las capas activas de absorción.

En este trabajo de tesis, el método de selección parcial de momento (K-Selection approach) se utilizó para estudiar la absorción de fotones en hetero-estructuras de CdS/CdTe de baja dimensión con enfoque en el desarrollo de celdas solares fotovoltaicas. El estudio está dividido en dos secciones, en la primera sección se estudió la dependencia del coeficiente de

absorción de fotones (α) y la eficiencia cuántica del grosor y número de capas activas de CdTe en estructuras multicapa. Los resultados encontrados muestran absorciones mayores a $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ cuando el grosor de la capa activa se aproxima a 50 \AA . Este resultado es consistente con resultados experimentales reportados previamente. De la misma manera se encontró que por cada capa activa adicional en el absorbente se obtiene un incremento en el coeficiente de absorción de $0.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, así como la posibilidad de obtener una eficiencia cuántica mayor a 0.9 cuando el coeficiente de absorción excede $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. En la segunda sección del estudio se analizó el efecto de la disparidad de las masas efectivas de los electrones y los huecos en el cálculo de los parámetros fundamentales de diseño de dispositivos nano-estructurados. Los parámetros de diseño considerados fueron los niveles estáticos de energía en los pozos cuánticos, la posición del nivel de Fermi, el valor efectivo de la banda prohibida, la longitud de onda de transición efectiva, la posición de los niveles quasi-Fermi y el coeficiente de absorción de fotones. Para el análisis se consideró la concatenación de pozos cuánticos (QW) con capa activa de 5 nm de ancho para formar estructuras multicapa o estructuras con múltiples pozos cuánticos (MQW). En la primera parte de este análisis se utilizó el mismo valor constante ($m_b^* = m_w^*$) así como diferente valor constante ($m_b^* \neq m_w^*$) en la masa de los electrones y los huecos para el cálculo de los parámetros fundamentales de diseño. En la segunda parte, la relación de las masas efectivas $R = m_b^* / m_w^*$ se varió de 0.1 a 1.8 en el cálculo de los parámetros fundamentales de diseño. Los resultados encontrados demuestran que el no considerar la diferencia de las masas efectivas de los electrones y los huecos entre los materiales que forman los pozos cuánticos puede introducir un corrimiento mayor al 30 % en la posición real de los niveles de energía en los pozos cuánticos y un corrimiento mayor del 40 % en la posición real de los quasi-Fermis. Igualmente, dependiendo del ancho de la capa activa en el pozo cuántico el coeficiente de absorción puede tener un corrimiento mayor al 12 % de su valor real.

El novedoso procedimiento propuesto en este trabajo de tesis puede ser utilizado para otros sistemas de materiales. Pero aún más importante, más allá de mejorar las técnicas existentes de diseño dispositivos nano-fotónicos pueden ser usados para explorar las siguientes generaciones de este tipo de dispositivos.

ABSTRACT

Nowadays, the well-known deterioration of terrestrial ecosystem due to the excessive use and exploitation of non-renewable energy is one of the highest human concerns. Irreversible damage generated in our planet such as climate change and fauna reductions are of the most notable examples. Different scientific groups have been worked looking for alternative methods for energy generation that in the best case is renewable energy. In pursuit of these alternative energy options, human has explored the behavior of materials at nanometer dimensions. At this material dimension the well structure properties are governed by quantum effects that have led a new approach for analysis and design. This new analysis approach has demonstrated excellent opportunities in photothermal and photoelectric performance of materials that promisingly can participate, with the development of new renewable energy technologies, in the efforts realized to stop the negative and destructive effect causing to the planet.

Photonic and optoelectronic devices for the conversion of solar energy into electrical energy are often fabricated using a single or multiple low-dimensional quantum well heterostructures. Quantum effects dominate the heterojunction behavior at the dimensions of the order of several nanometers. Semiconductor materials such as GaAs/InGaAs, CdS/CdTe and GaSb/AlSb are used to fabricate such devices. Specially, CdS/CdTe heterojunctions are considered ideal for this proposes. The unique characteristics of this heterojunction could be attributed to the fact that the n-type CdS semiconductor with a bandgap of 2.4 eV is a suitable window material that permits a large part of solar spectrum to reach the absorber. However, p-type CdTe semiconductor has a direct bandgap of 1.45 eV that makes it a nearly ideal absorber material.

In this thesis, a method based on the partial k-selection approach was used to study the photon absorption of a low-dimensional CdS/CdTe heterostructure. The study focuses on photovoltaic solar cells development. The study was divided in two sections, in the first section the photon absorption coefficient (α) and quantum efficiency dependence on the thickness and number of CdTe active layers in a multilayer structure was studied. Results show photon absorptions higher than $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ if the thickness of the CdTe active layer reaches 50 Å. In addition, a relative increment of $0.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ in absorption by each additional active layer in the complete heterostructure as well as a quantum efficiency higher than 0.9 when the absorption coefficient exceeds $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ were also predicted.

In the second section, the effect of effective mass mismatch in CdS/CdTe heterojunction on the calculation of fundamental design parameters was analyzed. The considered fundamental design parameters were the static energy levels within quantum wells, the Fermi level position, the effective band-gap, the effective transition wavelength, the quasi-Fermi level positions and the photon absorption coefficient. For the analysis, a 5 nm active layer quantum well was concatenated to form a multiple-coupled wells structure (MQW). In the first part of this section, the difference of using the same constant values ($m_b^* = m_w^*$) as well as different constant values ($m_b^* \neq m_w^*$) in electron and hole effective-mass in the calculation of fundamental design parameters is quantified. In the second part, the effective mass ratio $R = m_b^* / m_w^*$ was varied from 0.1 to 1.8 m_0 and its effect in the calculation of fundamental parameters is also quantified. Calculation results demonstrated that failure to include the position-dependence of electric charge effective-masses can give more than 30% shift from the real position of the eigenstate energy levels, also a more than 40% shift in the real position of quasi-Fermi levels. In addition, calculations demonstrated that depending on active layer QW width, the absorption coefficient value can give more than 12% shift from its real value.

The novel procedure proposed in this thesis can also be extended to other materials systems. More importantly, beyond improving the existing device design techniques, the demonstrated procedure is clearly useful in designing next-generation nanophotonics devices.

CONTENIDO

	PÁG.
I. DEDICATORIA	I
II. AGRADECIMIENTOS	II
III. RESUMEN	III
IV. ABSTRACT	IV
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	
1.1. ANTECEDENTES.....	10
1.2. CELDA SOLAR TIPO PIN.....	12
1.3. CELDA SOLAR TIPO PI(MQW)N.....	14
1.4. DIAGRAMA DE ENERGÍA VS MOMENTO DE UNA CELDA SOLAR TIPO PI(MQW)N.....	14
1.5. CRITERIOS DE TRANSICIÓN DE ELECTRONES DE BANDA A BANDA.....	17
1.6. CÁLCULO DE LOS NIVELES DE ENERGÍA ESTÁTICOS EN UN POZO CUÁNTICO.....	20
1.7. COEFICIENTE DE ABSORCIÓN BASADO EN EL CRITERIO DE SELECCIÓN PARCIAL DE MOMENTO.....	22
CAPITULO 2. INTRODUCCIÓN	
2.1. JUSTIFICACIÓN.....	26
2.2. OBJETIVOS.....	29
2.2.1. OBJETIVOS GENERALES.....	29
2.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
2.3. HIPÓTESIS.....	30
CAPÍTULO 3. PRESENTACION DE LAS PUBLICACIONES REALIZADAS	
3.1. PHOTON ABSORPTION COEFFICIENT (α) FOR A LOW-DIMENSIONAL CdS/CdTe ABSORBER BY A PARTIAL K-SELECTION APPROACH.....	31
3.2. EFFECT OF EFFECTIVE MASS MISMATCH IN CdS/CdTe HETEROJUNCTION ON THE FUNDAMENTAL DESIGN PARAMETERS OF NANOPHOTONIC DEVICES.....	32
3.3. DISEÑO, FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS-SOLARES FOTOVOLTAICAS HETEROESTRUCTURADAS CON NANOPARTÍCULAS DE TELURIO DE CADMIO (CdTe) Y PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE CADMIO (CdS).....	33
CAPÍTULO 4. RESPONSABILIDAD DE CADA AUTOR EN LAS PUBLICACIONES REALIZADAS	
4.1. PUBLICACIÓN #1 " <i>Photon absorption coefficient (α) for a low-dimensional CdS/CdTe</i> "	

<i>absorber by a partial k-selection approach”</i>	35
4.2. PUBLICACIÓN #2“ <i>Effect of effective mass mismatch in CdS/CdTe heterojunction on the fundamental design parameters of nanophotonic devices”</i>	36
4.3. PUBLICACIÓN #3“ <i>Diseño, fabricación y caracterización de celdas-solares fotovoltaicas Hetero-estructuradas con nano-partículas de Telurio de Cadmio (CdTe) y películas delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS)</i>	37

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANEXOS

ANEXO 1 (*Photon absorption coefficient (α) for a low-dimensional CdS/CdTe absorber by a partial k-selection approach*)

ANEXO 2 (*Effect of effective mass mismatch in CdS/CdTe heterojunction on the fundamental design parameters of nanophotonic devices*)

ANEXO 3 (*Diseño, fabricación y caracterización de celdas-solares fotovoltaicas heteroestructuradas con nano-partículas de Telurio de Cadmio (CdTe) y películas delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS)*)

CAPÍTULO 1.

MARCO TEORICO

1.1 ANTECEDENTES

El término fotovoltaico proviene del griego phos, que significa "luz" y voltaico, que proviene del campo de la electricidad, en honor al físico italiano Alejandro Volta. El término fotovoltaico se comenzó a usar en Inglaterra desde el año 1849. El efecto fotovoltaico fue reconocido por primera vez en 1839 por el físico francés Becquerel, pero la primera celda solar no se construyó hasta 1883. Su autor fue Charles Fritts, quien recubrió una muestra de selenio con oro para formar una celda de homo-unión. Este dispositivo presentaba una eficiencia de sólo 1%. La era moderna de la tecnología de potencia solar no llegó hasta el año 1954 cuando los Laboratorios Bell, descubrieron, de manera accidental, que el semiconductor silicio dopado con ciertas impurezas, es muy sensible a la luz. Estos avances contribuyeron a la fabricación de la primera celda solar comercial con una conversión de la energía solar de, aproximadamente, el 6%.

El uso de pozos cuánticos para mejorar la eficiencia de las células solares ha sido objeto de una serie de estudios en los últimos años. Mientras que las celdas de hetero-uniones en cascada formando superredes se propusieron en 1984 [1], la mayoría de los trabajos sobre las celdas con pozo cuántico se empezaron a realizar a partir de 1990, cuando Barnham y colaboradores en el colegio Imperial de Londres comenzaron a investigar estructuras de baja dimensión y baja complejidad [2]. Poco después de su propuesta inicial, el grupo de Barnham demostró experimentalmente que la eficiencia de conversión de fotodiodos con estructura PIN iluminados con radiación de banda ancha puede mejorarse mediante la inserción de pozos cuánticos en la región intrínseca del dispositivo [3]. Esta demostración claramente estableció que la inserción de pozos cuánticos en la región intrínseca expande el espectro de absorción de fotones aumentando la generación de foto-corriente. De la misma manera, estableció que la foto-corriente adicional generada compensa la caída de tensión en las uniones de los materiales, resultante de la

recombinación de portadores atrapados en los pozos cuánticos. Estos descubrimientos provocaron desde entonces la realización de nuevas y novedosas investigaciones al respecto.

En los primeros experimentos realizados en el colegio imperial, las propiedades fotovoltaicas de fotodiodos tipo PIN compuestos de $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ con múltiples pozos cuánticos (MQW) en la región intrínseca de $GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ fueron comparadas con estructuras PIN de $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ sin pozos cuánticos. Los dispositivos MQW exhibieron corrientes de corto circuito significativamente más grandes y voltajes de circuito abierto ligeramente inferiores cuando fueron iluminados con una fuente de luz de banda ancha. Con la presencia de los pozos cuánticos se aumenta a más del doble la máxima eficiencia de conversión de energía. Trabajos realizados posteriores demostraron que el incremento en la eficiencia era menor cuando se utilizaba como fuente de iluminación solar una fuente artificial de masa de aire 1.5 (AM1.5), pero aun así la eficiencia de las celdas con pozos cuánticos era dos veces mayor que las eficiencias medidas en celdas sin pozos cuánticos [4]. Posteriormente mediciones espectrales confirmaron que el incremento de la foto-corriente es directamente debido al ensanchamiento en el espectro de absorción debido a la incorporación de los pozos cuánticos.

En estos estudios iniciales, aun cuando se utilizó un sistema de materiales actualmente de poco interés para el desarrollo de celdas solares comerciales, demostraron claramente el concepto y proporcionaron un entendimiento del comportamiento de la foto-corriente en este tipo de estructuras. Trabajos posteriores relacionados con celdas solares con pozos cuánticos se centraron en estudiar la recombinación y su efecto en las corrientes oscuras y voltajes de circuito abierto. Corkish y Green [5] incluyeron la recombinación y su efecto en el voltaje de circuito abierto en un estudio teórico de celdas solares con pozo cuántico, y concluyeron que Barnham y Duggan habían subestimado considerablemente el grado en que los pozos cuánticos podrían reducir la voltaje en circuito abierto. Su modelo también predecía mejoras en la eficiencia de celdas solares, de $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ con múltiples pozos cuánticos en la región intrínseca de $GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As$, similares a las encontradas en el colegio imperial. Corkish y Green establecieron la hipótesis de que dicha mejora debe ser más significativa para celdas en las que la banda prohibida del material huésped sea mayor que el óptimo para una celda de homo-unión

Posteriormente, Araujo y Martí mediante un análisis más detallado argumentaron que los requerimientos impuestos a la recombinación de portadores son aún más restrictivos que los impuestos por Barnham y Duggan o Corkish y Green [6, 7]. Araujo y Martí llegaron a la conclusión de que la inclusión de los pozos cuánticos en las células solares no genera eficiencias mayores que

las encontradas teóricamente para celdas solares de un solo pozo. Argumentaron que la inclusión de los pozos cuánticos puede ser de gran utilidad para lograr separaciones de banda prohibida óptimas y lograr espectros de absorción muy dirigidos. Preguntas con respecto a la validez de la aproximación del quasi-equilibrio utilizado por Araujo y Martí se abordaron posteriormente en estudio realizado por el grupo del colegio imperial. Sin embargo, se argumentó que en dicha aproximación pudo haber sobreestimación la recombinación de portadores así como las corrientes oscuras en celdas solares con pozos cuánticos [8].

De cualquier manera, resultados similares se han encontrado para celdas solares tipo PI(MQW)N utilizando el material CdS como barra con pozos cuánticos de CdTe. La inclusión de pozos cuánticos en la región intrínseca de celdas solares tipo PIN con hetero-uniones de CdS/CdTe ha sido demostrada y algunas características importantes han sido investigadas y cuantificadas con los estudios realizados. Pero es importante notar, que un gran número de aspectos cualitativos y cuantitativos de este tipo de celdas solares se requieren descifrar para tener un mayor entendimiento de los fenómenos foto-ópticos y foto-térmicos presentes en este tipo de celdas y con esto mejorar las técnicas de diseño existentes.

1.2 CELDA SOLAR TIPO PIN

La figura 1, muestra esquemáticamente la estructura de una celda solar del tipo PIN de CdS/CdTe. Regularmente el substrato es un vidrio conductor como el SnO₂:F. En su composición contiene sodio (Na) con coeficiente de expansión térmica de $9.35 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y una temperatura de fusión 800 °C. La parte conductora sobre el vidrio la proporciona el óxido de estaño impurificado con flúor (SnO₂:F), el cuál es un óxido conductor transparente conocido también como TCO (Transparent Conductive Oxide) normalmente depositado por la técnica de Rocío Químico [9]. El vidrio SnO₂ es el contacto frontal de la celda solar. El semiconductor tipo-n en la celda es sulfuro de cadmio (CdS) el cual es usado como material emisor también conocido como el semiconductor “ventana” por su banda prohibida directa. Este material es usado para establecer el campo eléctrico colector de los portadores de carga. El CdS es usualmente tipo-n debido al exceso de Cd ó a las ausencias de S provocada al momento de la preparación del compuesto (desviación estequiométrica).

El semiconductor intrínseco está formado por el compuesto CdTe puro. Este compuesto binario en su forma pura a temperatura ambiente se comporta como un aislante debido a que contiene pocos huecos y electrones libres. En el existe flujo de electrones y huecos, aunque la

corriente total resultante sea cero. Esto se debe a que por acción de la energía térmica se producen pares de electrones libres y huecos, por lo que hay tantos electrones libres como huecos lo que provoca que la corriente total sea cero. Una tensión aplicada o la incidencia de luz forzarán a los electrones libres a circular del terminal negativo de la pila al positivo y a los huecos en sentido opuesto.

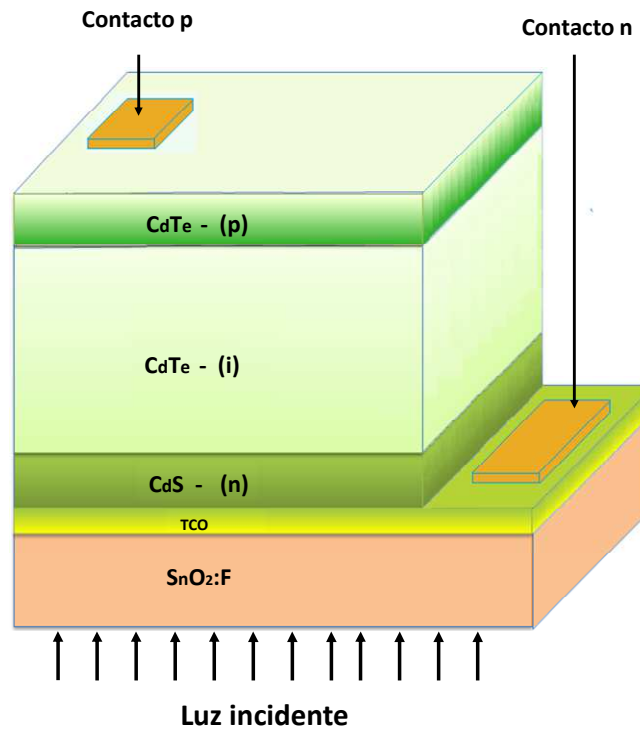


Figura 1. Diagrama esquemático de una celda solar tipo PIN de CdS/CdTe.

El semiconductor tipo-p es el telurio de cadmio (CdTe) el cual es usado como material absorbente también conocido como semiconductor “activo” por su banda prohibida directa. Dentro de sus características principales se encuentra su facilidad para depositarse a través de diversas técnicas, posee conductividad tipo-p ó tipo-n (material anfotérico), su masa efectiva en: banda de conducción es $0.1 m_0$, y en banda de valencia $m_p = 0.4 m_0$, donde m_0 es la masa del electrón. El CdTe es usualmente tipo-p debido al exceso de Te ó a las ausencias de Cd. A temperaturas altas aparece una pequeña desviación estequiométrica en forma de una pequeña carencia o ausencia de Cd. El contacto posterior es de cobre-oro (Cu-Au). Tanto el cobre (Cu), como el oro (Au) están en el grupo I-B de la tabla periódica, con estructura cristalina cúbica centrada en las caras y son utilizadas como los contactos posteriores de la celda solar debido a sus propiedades de metales conductores, entre las que se encuentran: Baja resistencia de

contacto $10 \Omega\text{-cm}^2$, contacto óhmico con resistividad de $10^{-6} \Omega\text{-cm}$, alta función de trabajo ($Au = 5 \text{ eV}$).

1.3 CELDA SOLAR TIPO PI(MQW)N

Si ahora consideramos una celda PIN idéntica a la descrita anteriormente, pero con una fracción de la región intrínseca remplazada por la concatenación alternada de películas delgadas de CdTe y CdS, donde el ancho de las películas alternadas es igual o menor a la longitud de onda de de-Broglie, en el dominio energético de la celda se origina la formación de pozos cuánticos dando origen a una celda con estructura de tipo PI(MQW)N, tal como se muestra en la figura 2. Las cargas atrapadas en los pozos cuánticos son limitadas a moverse solo en dos direcciones, lo que origina que el comportamiento de dichas cargas sean gobernadas por efectos cuánticos, los cuales son descritos y modelados por principios de mecánica cuántica.

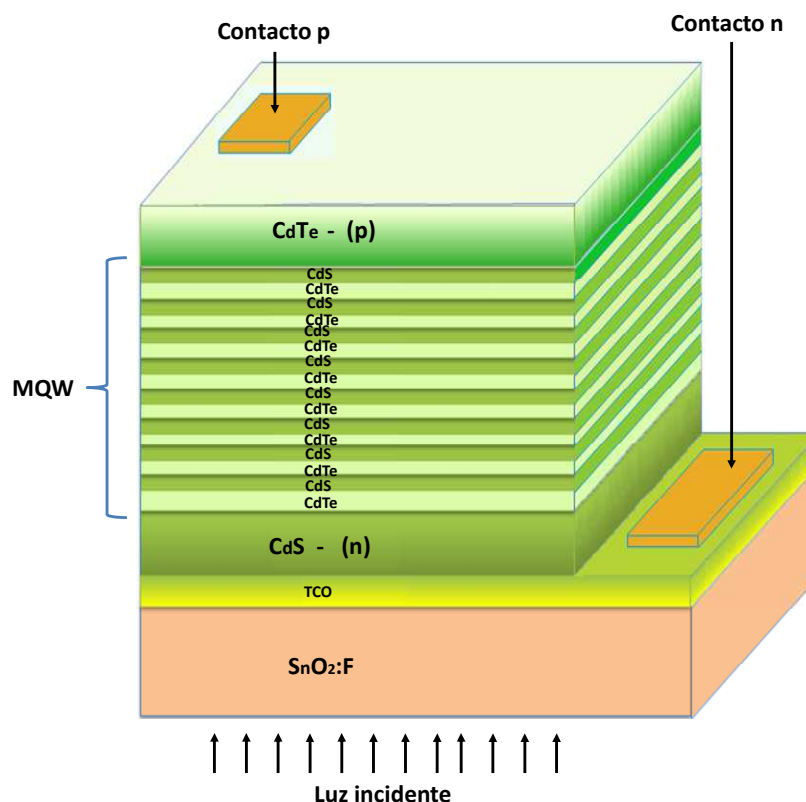


Figura 2. Diagrama esquemático de una celda solar tipo PI(MQW)N de CdS/CdTe.

1.4. DIAGRAMA DE ENERGÍA VS MOMENTO DE UNA CELDA SOLAR TIPO PI(MQW)N

Las figuras 3(a) y 4(a) muestran el diagrama esquemático de energía contra momento de una celda solar de doble pozo cuántico de CdS/CdTe en equilibrio y bajo la influencia de un campo

eléctrico, respectivamente. La estructura está formada de dos pozos cuánticos colocadas entre dos capas no dopadas de ancho d y db de CdS tipo n. El CdS tipo n con una banda prohibida de 2.4 eV es un material ventana que permite gran parte de la radiación solar llegar al absorbente. El CdTe tipo p es un semiconductor con banda prohibida directa de 1.45 eV cercana a la de un absorbente perfecto [10]. Para ilustrar los mecanismos de absorción, las figuras 4(b) y 5(b) muestran la región expandida de los pozos cuánticos. Estas figuras solo muestran con detalles el primer pozo cuántico debido a que este es el que más contribuye a los parámetros de diseño. De cualquier manera el efecto de más pozos cuánticos también es considerado en este trabajo.

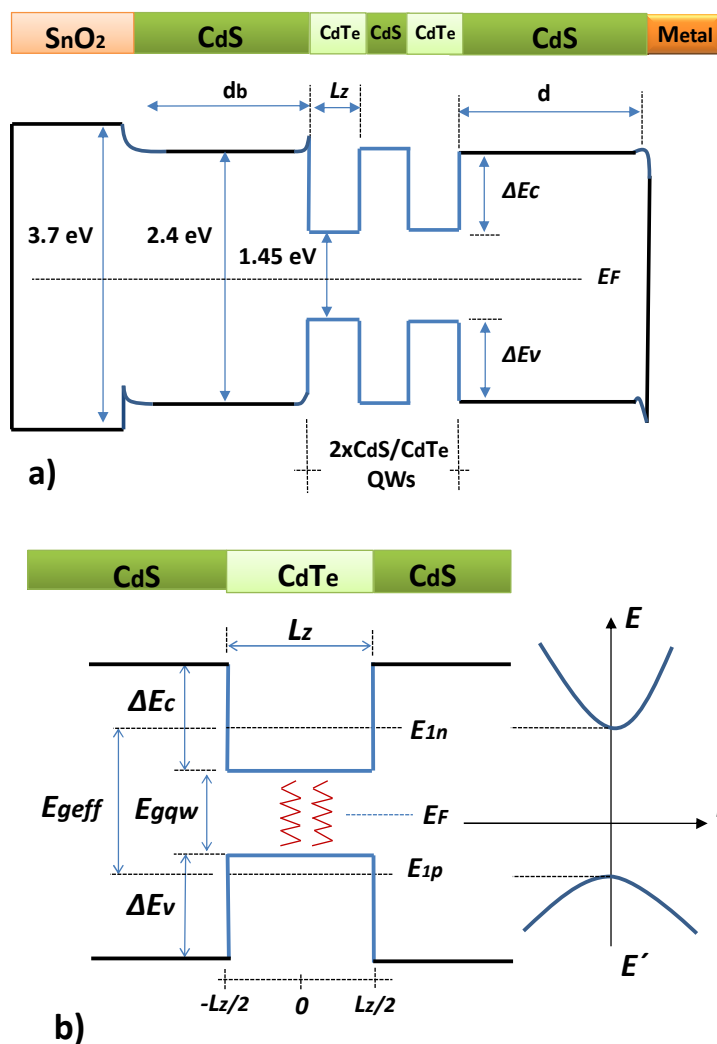


Figura 3. diagrama esquemático de energía contra momento de una celda solar de doble pozo cuántico de CdS/CdTe en equilibrio.

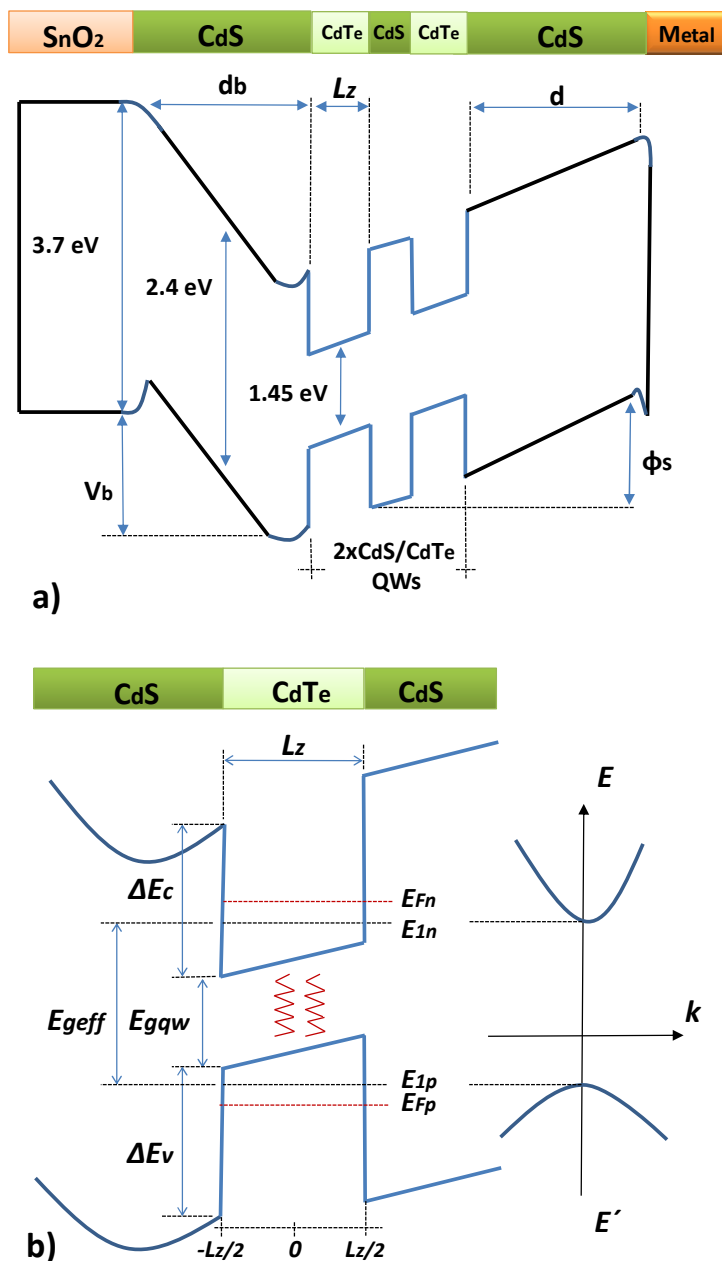


Figura 4. Diagrama esquemático de energía contra momento de una celda solar de doble pozo cuántico de CdS/CdTe bajo la influencia de un campo eléctrico.

La presencia o ausencia de cargas libres en los pozos cuánticos depende de la posición de los niveles quasi-Fermi, E_{Fn} y E_{Fp} . De la misma manera, la capacidad del material de absorber fotones depende de la disponibilidad de cargas libres. En la figura 3, se asume un nivel de energía $E' = 0$ en el borde de la banda de conducción e incrementa a medida que nos movemos hacia arriba en la banda de conducción. De la misma manera se asume un nivel de energía $E' = 0$ en el borde de la banda de valencia e incrementa a medida que se nos movemos hacia abajo en la banda de valencia. La tasa de absorción de fotones de banda a banda es la tasa a la cual los electrones con

energía E' en la banda de valencia hacen la transición a la banda de conducción con energía E absorbiendo un fotón con energía $h\nu$. Adicionalmente, en la figura 3 se muestran Δ_{EC} y Δ_{EV} que son las discontinuidades (offsets) de la banda de conducción y de valencia respectivamente. Δ_{EC} y Δ_{EV} son las energías requeridas por las cargas para escapar de los pozos cuánticos.

1.5. CRITERIOS DE TRANSICIÓN DE ELECTRONES DE BANDA A BANDA.

La absorción de fotones es el mecanismo principal de generación de pares electrón-hueco en hetero-uniones de CdS/CdTe usadas en dispositivos fotónicos y opto electrónicos, tales como celdas solares y foto detectores. La hetero-uni6n de CdS/CdTe tiene propiedades 6nicas que la hacen ideal para la conversi6n de radiaci6n solar en energa el6ctrica con eficiencias comparables a las obtenidas con tecnologa de Silicio, pero con la ventaja de requerir menor 6rea sensitiva [11, 12]. A pesar de que eficiencias cu6nticas mayores al 17% se han reportado para celdas solares tipo PIN basadas en hetero-estructuras de CdS/CdTe, las p6rdidas de recombinaci6n en las interfaces de la uni6n del CdS y CdTe son las que aun limitan el incremento de la eficiencia de las celdas. [13, 14].

Hetero-estructuras de baja dimensi6n de un solo o m6ltiples pozos cu6ntico (MQW) de CdS/CdTe se han propuesto como alternativa para incrementar la eficiencia cu6ntica de dispositivos tipo PIN [15, 16]. En estas hetero-estructuras de baja dimensi6n, la determinaci6n exacta del coeficiente de absorci6n (α) es muy importante dado que las dimensiones f6sicas 6ptimas de la hetero-estructura depende de este par6metro [17]. El desarrollo de modelos te6ricos para la determinaci6n de α son aun escasos y a su vez necesarios para que los dise1adores puedan comparar resultados te6ricos con mediciones reales.

Casi todas las t6cnicas reportadas para el c6lculo del coeficiente de absorci6n en estructuras con pozos cu6nticos est6n basadas en el principio de transici6n establecido en el trabajo pionero de Lasher y Stern [18, 19]. En este trabajo pionero, el coeficiente de absorci6n es determinado considerando la ecuaci6n de la tasa de absorci6n estimulada para un modo de operaci6n simple a una frecuencia espec6fica. Posteriormente, una nueva t6cnica en donde la ecuaci6n de la tasa de absorci6n depende de la densidad espectral del flujo de fotones incidente incluyendo t6rminos de p6rdida de fotones fue reportada por G. W. Taylor [20]. En ambos casos, tres diferentes criterios para la transici6n de cargas de la banda de valencia a la de conducci6n son utilizados: Selecci6n estricta de momento (*K-selection*), sin selecci6n de momento (*no k-selection*) y selecci6n parcial de momento (*partial k-selection*).

En el criterio de selección estricta de momento, la tasa de transición neta es una suma de las transiciones de banda a banda evaluada para cada energía del fotón ($h\nu$). El coeficiente de absorción es calculado utilizando un conjunto de ecuaciones simplificadas asumiendo que el momento del electrón es significativamente mayor que el del fotón ($k_n \gg k_{photon}$). De aquí que, el momento del fotón puede ser ignorado en la transición de banda a banda. Se asume que la transición de los electrones es puramente vertical, donde el estado inicial y el final tienen el mismo momento, $k_n = k_p$ (figura 5). Algunas limitaciones de este criterio es el decrecimiento de α con el incremento de la energía y el pequeño valor de α para valores de energía por encima del valor de la banda prohibida efectiva [21].

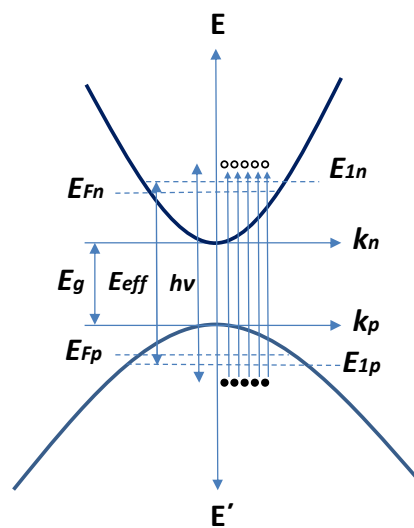


Figura 5. Diagrama de energía vs momento del proceso de transición de banda a banda para el caso de selección estricta de momento.

Un criterio que considera más estados disponibles para la transición de electrones es el criterio de no selección de momento. En este criterio, todos los estados separados por la energía del fotón están disponibles para la transición (figura 6). Esto requiere la integración de las ecuaciones de las tasas de transición, las cuales incrementan el espectro de absorción para la banda prohibida efectiva debido a la densidad de estados disponibles. De cualquier manera, este criterio arroja valores teóricos más grandes que los medidos de manera experimental [21]. Adicionalmente, el espectro muestra un incremento continuo de α por encima de la banda prohibida, lo que significa la existencia de demasiados estados disponibles para las transiciones.

En el criterio de selección parcial de momento un rango de estados separados por la energía del fotón puede participar en la transición para un rango de valores de momentos (figura 7). Esto significa la inclusión de mecanismos de colisión intra-banda que permiten la conservación del

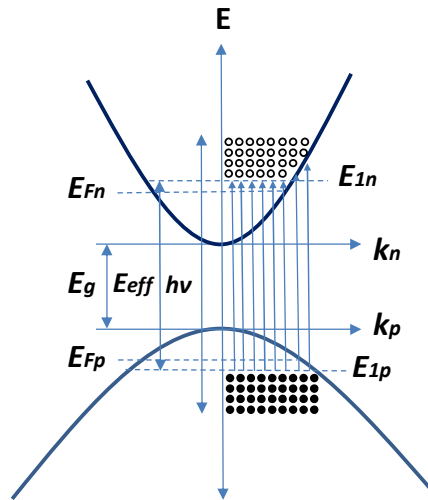


Figura 6. Diagrama de energía vs. momento del proceso de transición de banda a banda para el caso de sin selección de momento.

momento para cada transición. La colisión intra-banda creará un acotamiento en energía (colisiones inelásticas) y en momento (colisiones elásticas). Una función de peso es introducida en las ecuaciones de las tasas de transición. Esta función de peso selecciona el rango de transiciones con más probabilidad para cada energía de transición. Idealmente, la implementación del criterio de selección parcial de momento es lo más cercano a la realidad dado que este se aproxima al criterio de selección estricta de momento para un rango infinitamente delgado de transiciones disponibles, y se aproxima al criterio de sin selección de momento para un rango infinitamente ancho de transiciones disponibles.

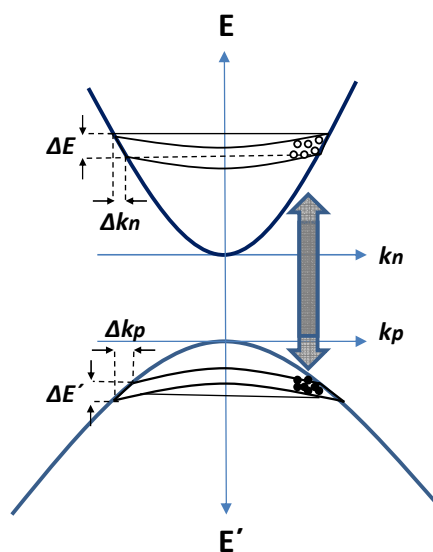


Figura 7. Diagrama de energía vs momento del proceso de transición de banda a banda para el caso de selección parcial de momento.

1.6. CÁLCULO DE LOS NIVELES DE ENERGÍA ESTÁTICOS EN UN POZO CUÁNTICO.

Una capa delgada de CdTe colocada entre dos capas de CdS forma un pozo cuántico finito, el cual usando la aproximación de la función de contorno y la masa efectiva tiene la apariencia de la figura 3. Considerando la diferencia de las masas efectivas entre los materiales que forman la hetero-unión, los niveles estáticos de energía en la banda de conducción para cada uno de los materiales del pozo pueden ser calculados usando la siguiente ecuación de Schrodinger [22]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{nb}^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \varphi(z) + V_0 \varphi(z) = E \varphi(z), \quad z \leq -\frac{L_w}{2} \quad (1)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{nw}^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \varphi(z) = E \varphi(z), \quad -\frac{L_w}{2} \leq z \leq \frac{L_w}{2} \quad (2)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{nb}^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \varphi(z) + V_0 \varphi(z) = E \varphi(z), \quad +\frac{L_w}{2} \leq z \quad (3)$$

donde m_{nw}^* y m_{nb}^* son la masa efectiva del electrón en el pozo y en la barrera respectivamente. V_0 es el potencial de confinamiento y L_w es el ancho del pozo cuántico. Debido a que el potencial de confinamiento en el pozo es simétrico, los niveles de energía resultantes también tendrán simetría definida. Considerando la mitad del pozo como el origen, las energías en el rango entre 0 y V_0 están dadas por

$$\varphi(x) = \begin{cases} Ae^{Kz} & z \leq -\frac{L_w}{2} \\ C \sin(K_{II} z) + D \cos(K_{II} z) & -\frac{L_w}{2} \leq z \leq \frac{L_w}{2} \\ Be^{-Kz} & +\frac{L_w}{2} \leq z \end{cases} \quad (4)$$

donde

$$K = \frac{\sqrt{2m_{nw}^* E}}{\hbar} \quad (5)$$

$$K_{II} = \frac{\sqrt{2m_{nb}^* (V_0 - E)}}{\hbar} \quad (6)$$

Los niveles con posición par de energía serán términos coseno, mientras que los niveles con posición impar serán términos seno. Usando las condiciones de frontera en las cuales las funciones seno y sus primeras derivadas divididas sobre la masa efectiva son continuas en la

interface entre la barrera y el pozo, esto es $\varphi(L_w^+ / 2) = \varphi(L_b^- / 2)$ Y $(1/m_{nb}^*)\varphi'(L_w^+ / 2) = (1/m_{nw}^*)\varphi'(L_b^- / 2)$, entonces en la interface $z = +L_w / 2$, obtenemos

$$A \cos\left(\frac{KL_w}{2}\right) = B \exp\left(-\frac{K_{II} L_w}{2}\right) \quad (7)$$

igualando $1/m_{nw,b}^*$ por la derivada resulta

$$-\frac{KA}{m_{nw}^*} \sin\left(\frac{KL_w}{2}\right) = -\frac{K_{II} B}{m_{nb}^*} \exp\left(-\frac{K_{II} L_w}{2}\right) \quad (8)$$

Dividiendo la ecuación (8) sobre la ecuación (7) obtenemos los valores de los niveles de energía discretos pares de la forma

$$K = \frac{m_{nb}^*}{m_{nw}^*} K_{II} \tan\left(K_{II} \frac{L_w}{2}\right) \quad (9)$$

De manera similar, para la solución impar, obtenemos los valores de los niveles de discretos de la forma

$$K = -\frac{m_{nb}^*}{m_{nw}^*} K_{II} \cot\left(K_{II} \frac{L_w}{2}\right) \quad (10)$$

Dado que K_{II} en la ecuación (6) depende de la energía, entonces las ecuaciones (9) y (10) son también dependientes de la energía. Debido a esto, los niveles de energía pueden ser encontrados gráficamente. Los puntos de intersección entre la ecuación (5) y (9) y la ecuación (5) y (10) dan los niveles discretos pares e impares de energía respectivamente.

Adicionalmente, cuando la hetero-uni3n de CdS/CdTe est1 bajo la influencia de un campo el3ctrico, la presencia o ausencia de cargas libres en el pozo cu1ntico depender1 de la posici3n de los niveles de energ1a quasi-fermi E_{Fn} y E_{Fp} , esto a su vez proveer1n la habilidad de obtener absorci3n de fotones. Una vez que los niveles est1ticos de energ1a en el pozo cu1ntico son conocidos, E_{Fn} y E_{Fp} pueden ser encontrados resolviendo num3ricamente la ecuaci3n de neutralidad de cargas (ecuaci3n 11) aplicada al pozo cu1ntico [21]

$$\left(1 + e^{E_{Fn}/kT}\right) \left(1 + e^{(E_{Fn} - \Delta E_n)/kT}\right) = \left(1 + e^{E_{Fp}/kT}\right)^Z \left(1 + e^{(E_{Fp} - \Delta E_p)/kT}\right)^Z, \quad (11)$$

donde $Z = m_{pw}^*/m_{nw}^*$; ΔE_n y ΔE_p son las separaciones entre la primera y segunda sub-banda en el pozo para electrones y huecos-pesados, respectivamente.

1.7. COEFICIENTE DE ABSORCIÓN BASADO EN EL CRITERIO DE SELECCIÓN PARCIAL DE MOMENTO.

La interacción de la luz con un semiconductor puede ser descrita a partir de un flujo arbitrario de fotones $\phi(\nu)$ con densidad espectral $F(\nu) = \phi(\nu) / v_g$, donde v_g es la velocidad de grupo que impacta una unidad de volumen del material. Una vez que el flujo de fotones, el cual tiene una densidad espectral $F_{in} = F(\nu)\delta\nu$ en un intervalo pequeño de frecuencias $\delta\nu$, a penetrado la parte frontal del material, el comportamiento de los fotones es determinado por la tasa de absorción, emisión (espontánea y estimulada) y las pérdidas. Por conservación de energía, la generación neta de fotones debe balancear la recombinación de estos por unidad de volumen del semiconductor. Esto puede ser descrito como [23, 24]:

$$v_g \frac{dF_{in}}{dx} = -R_{abs} + R_{stim} + R_{spon} - R_{loss} \quad (12)$$

La cual describe el cambio en el flujo de fotones en función de la posición, donde R_{abs} representa el volumen total de la tasa de absorción, R_{stim} representa el volumen total de la tasa de emisión estimulada, R_{spon} representa el volumen total de la tasa de emisión espontánea y R_{loss} representa el volumen total de las pérdidas de fotones del material. Aquí, el volumen de la tasa de absorción es la tasa a la cual los electrones en la banda de valencia con energía E' hacen la transición a la banda de conducción con energía E absorbiendo un fotón con energía $h\nu$. Esta tasa debe ser proporcional al número de estados llenos en la banda de Valencia y el número de estados vacíos en la banda de conducción. El número de estados electrónicos llenos en la banda de valencia es igual a la densidad de estados disponibles con energía E' , expresado como $N_v(E')$ por la distribución de probabilidades de Fermi-Dirac para la banda de Valencia, expresada como, $f_v(E')$. De manera similar, el número de estados electrónicos libres en la banda de conducción está dado por la densidad de estados disponible con energía E , expresado como $N_c(E)$, por $1 - f_c(E)$, que es la probabilidad de que un estado en la banda de conducción este vacío.

Por lo tanto, el volumen de la tasa de absorción de fotones y pérdida de fotones están dados por la ecuaciones (13) and (14), respectivamente [25]:

$$R_{abs} = N_v(E') f_v(E') N_c(E) [1 - f_c(E)] B(\nu) F(\nu) h\nu dE dE', \quad (13)$$

$$R_{loss} = \frac{F(\nu)\delta\nu}{\tau_{loss}}, \quad (14)$$

Con distribución de Fermi-Dirac dada por:

$$f_c(E) = \frac{1}{1 + \exp(E - E_{Fn}) / kT}, \quad (15)$$

y

$$1 - f_c(E) = \frac{1}{1 + \exp(E' - E_{Fp}) / kT}, \quad (16)$$

donde $B(\nu) = A_b C^3 / 8\pi\nu^2$ es el coeficiente de Einstein para la absorción de fotones con unidades de $cm^6 j^{-1}s^{-2}$, A_b es el coeficiente Einstein para la probabilidad de recombinación espontanea con unidades de $cm^3 s^{-1}$, c es la velocidad de la luz, $\tau_{loss} = \Gamma \tau(\nu)$ es una contante de tiempo que define las pérdidas de fotones, Γ es el factor de confinamiento de fotones, y $\tau(\nu)$ es el tiempo de vida de los fotones con frecuencia ν .

En el criterio de selección parcial de momento, una función de peso es introducida en la ecuación de la tasa de absorcion de fotones para seleccionar el rango de energías con mas alta probabilidad de transición. Esta función de peso es una función Lorentziana con máximo en $E = E_T$, de la forma:

$$g(E) = \frac{1}{4} \left(\frac{(h\delta\nu)^2}{(E - E_T) + (h\delta\nu/2)^2} \right), \quad (17)$$

donde $\delta\nu$ representa el ancho a la mitad del pico máximo (FWHM) de la funcion definida por $\delta(\nu) = 1/(2\pi\tau_{in})$, donde τ_{in} es el tiempo de relajación o de colisiones intra-banda. Para formular la ecuación de la tasa total de absorción de fotones que considere todas las transiciones posibles para una energía de fotón dada así como todas las frecuencias posibles donde las transiciones pueden ocurrir, es necesario integrar la tasa de absorción de fotones dada por la ecuación (13) en todas las energías de la banda de conducción y valencia e igualmente integrar en todo el rango de frecuencias del flujo incidente de fotones (de ν_1 to ν_2), considerando la función de peso $g(E)$:

$$R_{abs} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} B(\nu)F(\nu)h\nu \int_0^{h\nu} N_v(E')f_v(E')N_c(E)[1 - f_c(E)]g(E)dEdE', \quad (18)$$

$$R_{loss} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{F(\nu) - F_{eq}(\nu)}{\tau_{loss}(\nu)} d\nu, \quad (19)$$

donde $E' = h\nu - E_g - E \equiv h\bar{\nu} - E$ es obtenida de la figura 3b y nos permite escribir $dE' = d(h\nu)$, E_g es la banda prohibida efectiva del material, $\delta\nu$ es re-emplazado por $d\nu$, y $F_{eq}(\nu)$ es la densidad espectral de fotones en equilibrio térmico, la cual debe ser incluida en la ecuación 19 para las pérdidas cuando no existe flujo incidente de fotones. Utilizando las ecuaciones (15), (16), (17) y (18) tenemos:

$$R_{abs} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} B(\nu)F(\nu)h\nu \int_0^{h\bar{\nu}} \frac{D_{1n}(E)}{L_z} \frac{D_{1p}(h\bar{\nu} - E)}{L_z} \frac{1}{1 + \exp[(E_{Fn} - E)/kT]} \frac{1}{1 + \exp[(E_{Fp} - h\bar{\nu} + E)/kT]} \times \frac{1}{4} \frac{[h\delta\nu(E_{Fn})]^2}{[E - E_T(E_{Fn})]^2 + [h\delta\nu(E_{Fn})/2]^2} dE \quad (20)$$

Tomando como

$$T_{AB}(E) = \int_0^{h\bar{\nu}} \frac{D_{1n}(E)}{L_z} \frac{D_{1p}(h\bar{\nu} - E)}{L_z} \frac{1}{1 + \exp[(E_{Fn} - E)/kT]} \frac{1}{1 + \exp[(E_{Fp} - h\bar{\nu} + E)/kT]} \times \frac{1}{4} \frac{[h\delta\nu(E_{Fn})]^2}{[E - E_T(E_{Fn})]^2 + [h\delta\nu(E_{Fn})/2]^2} dE \quad (21)$$

e integrando en todo el rango de frecuencias del flujo de fotones incidente tenemos:

$$R_{abs} = T_{AB}(E)\bar{B}(\nu)F(\nu)\delta\nu. \quad (22)$$

Si los niveles quasi-Fermi E_{Fn} y E_{Fp} están por debajo de los bordes de sus respectivas bandas E_{1n} y E_{1p} , entonces la tasa de absorción es mucho más grande que la tasa de emisión. Esta consideración nos permite tomar las funciones de Fermi dadas en las ecuaciones (15) y (16) iguales a uno para todas las energías mayores al valor efectivo de la banda prohibida de los pozos cuánticos. Entonces, $R_{stim} = R_{spont} = 0$. Entonces, debido a que las funciones de Fermi son cero para valores de energía por encima del valor efectivo de la banda prohibida, y de igual manera las densidades de estados son cero para energías por debajo del valor efectivo de la banda prohibida, entonces podemos escribir la ecuación (12) como:

$$\nu_g \frac{dF_{in}}{dx} = -(R_{abs} + R_{loss})$$

dado que $F_{in} = F(\nu)\delta\nu$, entonces:

$$\frac{dF_{in}}{F_{in}} = -\frac{1}{\nu_g} \left[\bar{B}(\nu)hT_{AB}(E) + \frac{1}{\tau_{loss}} \right] dx \quad (23)$$

Aquí, el término del lado izquierdo de la ecuación es el cambio relativo en el flujo de fotones el cual está relacionado con el coeficiente de absorción $\alpha(\nu)$, a través de la relación

$d\phi(\nu)/\phi(\nu) = -\alpha(\nu)dx$ donde $\alpha(\nu)$ es la fracción de cambio en $\phi(\nu)$ por unidad de longitud. Por lo tanto el coeficiente de absorción en el pozo cuántico está dado por:

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{v_g} \left[\bar{B}(\nu) h T_{AB}(E) + \frac{1}{\tau_{loss}} \right], \quad (24)$$

con unidades de cm^{-1} .

La diferencia de aplicar la ecuación (24) a una estructura absorbente de pozo cuántico único o una estructura de múltiples pozos cuánticos está principalmente el tiempo que define las pérdidas de fotones o vida efectiva de los fotones dada por [26]:

$$\tau_{loss} = \Gamma_m \tau_p = \left\{ v_g \left[\frac{1}{\Gamma_m L} \ln\left(\frac{1}{R}\right) + \alpha_m \right] \right\}^{-1}, \quad (25)$$

donde

$$\Gamma_m = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{m L_z}{W_0}, \quad (26)$$

donde, Γ_m es el factor de confinamiento para m pozos cuánticos, R es la reflectividad, α_m es un término de pérdida de fotones que incluye colisiones libres y colisiones de absorción, W_0 y L el ancho y lo largo, respectivamente, de la hetero-estructura completa. De la ecuación (26) se puede observar que el volumen efectivo de la región activa de absorbancia varía con el número de pozos cuánticos. De aquí que, la ecuación (26) es una buena aproximación para ilustrar el incremento en el factor de confinamiento y absorción de fotones cuando el número de pozos incrementa.

CAPITULO 2.

INTRODUCCCIÓN

2.1 JUSTIFICACIÓN

Una celda solar convencional tipo PIN con energía de band-gap E_B puede ser descrita usando la ecuación de Shockley para un diodo ideal (ecuación 27). En esta ecuación las corrientes de generación y recombinación en la región intrínseca debido a la incidencia de luz son sumadas al comportamiento de una unión PN ideal

$$J(V) = J_0[\exp(qV/kT) - 1] - J_G + J_R \quad (27)$$

donde k es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta, q la carga del electrón, J_0 la corriente de saturación inversa, y J_G y J_R las densidades de corriente adheridas debidas a la generación y recombinación en la región intrínseca, respectivamente. La ecuación 28 y ecuación 29 son las expresiones para J_G y J_R respectivamente. Estas expresiones son las reportadas previamente por Anderson [27].

$$J_G = qW[G_{B(opt)} + G_{B(th)} + A_B n_{iB}] \quad (28)$$

$$J_R = qWB_B n_{iB}^2 [\exp(qV/kT)] \quad (29)$$

donde W es el ancho de la región intrínseca, $G_{B(opt)}$, $G_{B(th)}$ son las tazas promedio de generación de pares electrón-hueco debido a la absorción de fotones y efectos térmicos en la región intrínseca, A_B es el coeficiente no radiactivo y n_{iB} la concentración de cargas en equilibrio en la región intrínseca y B_B es el coeficiente de recombinación en la barrera. Sustituyendo la ecuación 28 y 29 en la ecuación 27 y considerando que $qWG_{B(opt)} = q\Phi_B$, donde Φ_B es el flujo neto de fotones incidentes con energía mayor o igual a la energía de la banda prohibida de la celda, se puede obtener la densidad de corriente $J(V)$ de la celda solar con estructura PIN de la siguiente manera

$$J(V) = J_0(1 + \beta)[\exp(qV/kT) - 1] + J_1[\exp(qV/2kT) - 1] - q\Phi_B \quad (30)$$

donde

$$\beta = \frac{qWB_B n_{iB}^2}{J_0} \quad \text{y} \quad J_1 = qWA_B n_{iB}$$

en esta ecuación, β es la razón de la corriente requerida para obtener radiación en la región intrínseca en equilibrio y la corriente de deriva resultante de la extracción de cargas minoritarias [27] y J_1 es la corriente no radiactiva de Auger. El incremento de β y J_1 provoca reducción en voltaje de circuito abierto de la celda.

Si ahora consideramos una celda PIN idéntica a la descrita anteriormente, pero con una fracción f_w de la región intrínseca reemplazada por pozos cuánticos de materiales con band-gap E_A (with $E_A < E_B$) resulta en una estructura PI(MQW)N. Modificando la ecuación (27) incluyendo la corriente de generación en el pozo y la barrera resulta

$$J_{QW}(V) = J_0[\exp(qV/kT) - 1] - J_{Gw} - J_{GB} + J_{Rw} + J_{RB} \quad (31)$$

donde los últimos cuatro términos del lado derecho representan las corrientes de generación y recombinación del pozo y la barrera en la región intrínseca. Definiendo las tasas de generación y recombinación como G_w y R_w para el pozo cuántico, tenemos

$$J_{QW}(V) = J_0[\exp(qV/kT) - 1] + qW[f_w(R_w - G_w) + (1 - f_w)(R_B - G_B)] \quad (32)$$

Considerando la generación y recombinación en el pozo y la barrera como si fuera una celda con estructura PIN, y definiendo los parámetros

$$\gamma_B = B_w/B_B, \text{ "factor de ensanchamiento de oscilador"} \quad (33)$$

$$\gamma_{DOS} = g_w/g_B \text{ "factor de ensanchamiento de la densidad de estados"} \quad (34)$$

donde g_w y g_B son la densidad de estados efectiva del pozo y la barrea

$$B_w = \gamma_B B_B \quad (35)$$

$$n_{iw}^2 = n_{iB}^2 \gamma_{DOS}^2 \exp(\Delta E/kT) \quad (36)$$

$$\Delta E = E_B - E_A \quad (37)$$

incluyendo la corriente de recombinación superficial $J_s = 2Nqn_{iB}v_s\gamma_{DOS}\exp(\Delta E/kT)$, donde v_s es la tasa de recombinación superficial. La densidad de corriente $J(V)$ para la celda solar PIN con pozos cuánticos PI(MQW)N queda

$$J_{MQW}(V) = J_0[1 + r_R\beta][\exp(qV/kT) - 1] + (J_1r_{NR} + J_s)x[\exp(qV/2kT) - 1] - qW\phi \quad (38)$$

las tasas de ensanchamiento radiactivo está dada por

$$r_R = 1 + f_w [\gamma_B \gamma_{DOS}^2 \exp(\Delta E/kT) - 1] \quad (39)$$

$$r_{NR} = 1 + f_w [\gamma_A \gamma_{DOS}^2 \exp(\Delta E/2kT) - 1] \quad (40)$$

El término \emptyset es el flujo incidente de fotones absorbidos por la celdas de pozos cuánticos, el cual está representado por

$$\emptyset = \emptyset_B - N\emptyset_w \quad (41)$$

donde \emptyset_B es el flujo incidente de fotones absorbidos por el material de la barrera, \emptyset_w es el flujo incidente de fotones absorbidos por el material de los pozos y N el número de pozos en el material intrínseco.

Es evidente tanto en la ecuación (30) como en la ecuación (38) las cuales representan la densidad de corriente entregada por una celda tipo PIN y PI(MQW)N respectivamente, que el factor determinante en la corriente suministrada por ambas es la corriente generada por la absorción de fotones (foto-corriente), dada por los términos \emptyset_B y \emptyset respectivamente. Debido a esto, la parte más importante en este tipo de celdas es el diseño de la capa absorbente, la cual provee la capacidad de generar foto-corriente y determina la eficiencia de operación de la misma. Por tal motivo, la justificación de este trabajo esta centrada en la necesidad de realizar estudios detallados de la dependencia del coeficiente de absorción de fotones (α) y la eficiencia cuántica del grosor y número de capas activas en estructuras absorbentes multicapa. De la misma manera, realizar un análisis detallado del efecto de la disparidad de las masas efectivas de los electrones y los huecos, en los materiales que forman los pozos cuánticos, en el cálculo de los parámetros fundamentales de diseño de absorbentes nano-estructurados. Estos estudios y análisis, son de vital importancia dado que proveerá al diseñador de conocimiento técnico fundamental para el diseño de celdas solares tipo PIN con pozos cuánticos en la región intrínseca. Los parámetros de diseño fundamentales son los niveles estáticos de energía en los pozos cuánticos, la posición del nivel de Fermi, el valor de la banda prohibida efectiva, la longitud de onda de transición efectiva, la posición de los niveles quasi-Fermi y el coeficiente de absorción de fotones. Esto es debido a que el ancho y grosor de las capas del absorbente dependen de estos parámetros fundamentales.

2.3 OBJETIVOS

2.3.1 OBJETIVO GENERAL.

El objetivo general de este trabajo de tesis es utilizar el método de selección parcial de momento (k-Selection approach) para estudiar la absorción de fotones en hetero-estructuras de CdS/CdTe de baja dimensión con enfoque en el desarrollo celdas solares fotovoltaicas. Específicamente, considerar la concatenación de pozos cuánticos (QW) con capa activa de 5 nm de ancho para formar estructuras multicapa o estructuras con múltiples pozos cuánticos (MQW) y estudiar la dependencia del coeficiente de absorción de fotones (α) y la eficiencia cuántica del grosor y número de capas activas de CdTe en dichas estructuras. De la misma manera estudiar el efecto de la disparidad de las masas efectivas de los electrones y los huecos en el cálculo de los parámetros fundamentales de diseño de dispositivos nano-estructurados. Para dicho estudio, los parámetros de diseño a considerar son los niveles estáticos de energía en los pozos cuánticos, la posición del nivel de Fermi, el valor efectivo de la banda prohibida, la longitud de onda de transición efectiva, la posición de los niveles quasi-Fermi y el coeficiente de absorción de fotones.

2.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

Para el logro del objetivo general de este trabajo de tesis se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Proponer un material absorbente de fotones basado en hetero-estructuras de CdS/CdTe para aplicaciones en celdas solares fotovoltaicas.
- Desarrollar el modelado matemático de los fenómenos de absorción de fotones en el absorbente propuesto.
- Desarrollar criterios de dimensionamiento físico para el absorbente propuesto.
- Realizar un estudio comparativo de la absorción de fotones en el absorbente propuesto utilizando diferentes criterios de selección de momento.
- Definir el dimensionamiento óptimo del absorbente propuesto, para obtener un máximo de absorción de fotones basado en el espectro de irradiación solar.
- Estudiar el efecto de la consideración de masas efectivas diferentes en las cargas electrónicas del CdS y CdTe en el cálculo de los parámetros fundamentales:
 - Niveles estáticos de energía en los pozos cuánticos
 - Posición del nivel de Fermi

- Banda prohibida efectiva
- Longitud de onda de transición efectiva
- Posición de los niveles quasi-Fermi
- Coeficiente de absorción de fotones

2.4 HIPÓTESIS

Debido a que el criterio de selección parcial de momento, a través de la incorporación de una función de peso, incluye mecanismos de colisión intra-banda que permiten la conservación del momento para cada transición en un rango de estados separados por la energía del fotón, representa lo más cercano a los fenómenos reales de absorción de fotones en películas delgadas de material semiconductor. Este criterio se aproxima al establecido para selección estricta de momento en un rango infinitamente delgado de transiciones disponibles, y se aproxima al criterio de sin selección de momento para un rango infinitamente ancho de transiciones disponibles.

Por tal motivo, la hipótesis de este trabajo de tesis se establece de la siguiente manera; utilizando el método de selección parcial de momento (K-Selection approach) se puede cuantificar la dependencia del coeficiente de absorción de fotones (α) y la eficiencia cuántica del grosor y número de capas activas de CdTe en estructuras multicapa. De la misma manera se puede cuantificar el efecto de la disparidad de las masas efectivas de los electrones y los huecos en el cálculo de los parámetros fundamentales de diseño, tales como; los niveles estáticos de energía en los cajas cuánticas, la posición del nivel de Fermi, el valor efectivo de la banda prohibida, la longitud de onda de transición efectiva, la posición de los niveles quasi-Fermi y el coeficiente de absorción de fotones, de dispositivos nano-estructurados.

CAPÍTULO 3.

PRESENTACIÓN DE LAS PUBLICACIONES REALIZADAS

Los métodos, resultados y conclusiones de los diferentes artículos científicos publicados en este trabajo, pueden ser consultados en los anexos correspondientes. En el anexo uno se encuentra el artículo titulado “Photon absorption coefficient (α) for a low-dimensional CdS/CdTe absorber by a partial k-selection approach”, en el anexo dos se encuentra el artículo titulado “Effect of effective mass mismatch in CdS/CdTe heterojunction on the fundamental design parameters of nanophotonics devices” ambos publicados en el Journal of Nanophotonics de la asociación internacional del óptica y fotónica (SPIE), y en el anexo tres el artículo titulado “Diseño, fabricación y caracterización de celdas-solares fotovoltaicas hetero-estructurada con nanopartículas de Telurio de Cadmio (CdTe) y películas delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS) publicado en la memoria del 2do Congreso Nacional de Estudiantes de Posgrado del Instituto de Ingeniería – UABC. En este tercer capítulo se presenta cada uno de ellos y se resumen las contribuciones más importantes.

3.1 PHOTON ABSORPTION COEFFICIENTE (α) FOR A LOW-DIMENSIONAL CdS/CdTe ABSORBER BY A PARTIAL k-SELECTION APPROACH

Coeficiente de absorción de fotones (α) para un absorbente de bajas dimensiones de CdS/CdTe utilizando el método de selección parcial del momento k.

En este artículo se utilizó la consideración de selección parcial del momento para determinar la dependencia del coeficiente de absorción de fotones (α) y la eficiencia cuántica del grosor y número de capas activas de CdTe en estructuras multicapa de CdS/CdTe. Los resultados encontrados muestran absorciones mayores a $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ si el grosor de la capa activa se aproxima a 50 Å. También se encontró que se presenta un incremento en absorción de $0.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ por el incremento de cada capa activa de 50 Å. La ecuación fundamental para el cálculo del coeficiente de absorción está basada en la introducción de una función de peso en la ecuación de la tasa de absorción de fotones. Esta función de peso selecciona el rango de energías con mayor probabilidad de transición. La introducción de la función de peso produce una forma Lorentziana en el dominio de la frecuencia que tiene un máximo en la energía de transición y en el valor medio del ancho máximo (FWHM) determinada por el tiempo de dispersión entre bandas.

También la relación entre la eficiencia cuántica foto-eléctrica con la absorción fotónica y el número de capas activas ha sido discutida. La mayor eficiencia cuántica se obtuvo cuando la longitud de difusión es igual al grosor de la capa activa de CdTe. Como se esperaba, la eficiencia cuántica aumenta cuando el número de capas activas incrementa. Similarmente, eficiencias mayores de 0.9 son obtenidas cuando el coeficiente de absorción sobrepasa los $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

3.2 EFFECT OF EFFECTIVE MASS MISMATCH IN CdS/CdTe HETEROJUNCTION ON THE FUNDAMENTAL DESIGN PARAMETERS OF NANOPHOTONICS DEVICES

Efecto de considerar masa efectiva diferente en hetero-uniones de CdS/CdTe en los Parámetros fundamentales de diseño de dispositivo nano-fotónicos.

Dispositivos nano-fotónicos, fabricados utilizando estructura de caja cuántica simple o estructura de múltiple cajas cuánticas, tales como celdas solares y foto detectores son generalmente fabricados concatenando películas delgadas de diferentes materiales semiconductores. Cuando la dimensión de las películas es del orden de los nanómetros, el comportamiento de las cargas electrónicas en la caja cuántica es dominado por efectos de confinamiento cuántico. En este régimen dimensional nano-métrico pequeñas variaciones en las propiedades fundamentales de los materiales tales como: el band-gap, la constante dieléctrica, la constante de red, la masa efectiva de los materiales etc. puede provocar errores en la determinación de los parámetros fundamentales de diseño.

En este artículo se presenta una metodología acompañada de modelos matemáticos, para calcular el efecto de considerar diferentes masas efectiva de los electrones y huecos en hetero-estructuras CdS/CdTe. Los cálculos fueron desarrollados asumiendo dos casos. En el primer caso, se cuantificó el efecto de usar el mismo valor constante de masa efectiva, $m_w = m_b$, así como diferente valor constante en las masas efectivas $m_w \neq m_b$ de electrones y huecos, en los parámetros de diseño. En el segundo caso, la razón de las masas efectivas $R = m_b^*/m_w^*$ fue variada desde 0.1 hasta 1.8, y su efecto en el cálculo de parámetros fundamentales de diseño fue cuantificado.

En el primer caso, debido a que la masa efectiva en el CdS es mayor que la masa efectiva en el CdTe todos los niveles de energía calculados en el pozo cuántico usando $m_w \neq m_b$ son menores que los niveles calculados usando $m_w = m_b$. Como consecuencia un cambio de energía en el "band gap" efectivo de los 2 modelos fue observado. Este cambio de energía en el "band gap"

efectivo representa un cambio en la longitud de onda efectiva de transición. El tamaño de éste cambio de longitud de onda depende del ancho de la caja cuántica. Adicionalmente, La diferencia calculada en el coeficiente de absorción ($\Delta\alpha$), se consideran masas efectivas iguales y diferentes, disminuye con el incremento del nivel de Fermi. Esto es debido al efecto causado por la distribución Fermi-Dirac como resultado del incremento del nivel de Fermi. También fue encontrado que ($\Delta\alpha$) aumenta con el incremento del ancho de la caja cuántica en el absorbente. El incremento en ($\Delta\alpha$) es debido al incremento en α , como la absorción en la región activa incrementa con el incremento de número de cajas cuánticas.

En el segundo caso se observó que el no incluir la diferencia de masas efectivas de las cargas electrónicas de los materiales puede resultar en una desviación mayor al 30% de la posición real de los estados electrónicos estáticos, y una desviación mayor al 40% de la posición real de los niveles quasi-Fermi, De la misma manera, dependiendo del ancho de la caja cuántica, el valor del coeficiente de absorción puede tener una desviación mayor al 12% de su valor real.

Este estudio realizado para el sistema de material CdS/CdTe, también puede ser usado para otros sistema de materiales.

3.3 DISEÑO, FABRICACIÓN Y CARATERIZACIÓN DE CELDAS-SOLARES FOTOVOLTAICAS HETERO-ESTRUCTURADAS CON NANOPARTÍCULAS DE TELURIO DE CADMIO (CdTe) Y PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE CADMIO (CdS)

Este artículo describe las partes principales del protocolo del proyecto de investigación: “Diseño, fabricación y caracterización de celdas-solares fotovoltaicas hetero-estructuradas con nanopartículas de Telurio de Cadmio (CdTe) y películas delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS)”. Principios de física cuántica y teoría de semiconductores se propone ser utilizados para el desarrollo de un marco teórico basado en el modelado de la interacción entre las películas delgadas que forman una celda-solar. La celda-solar propuesta generara un arreglo de bandas de energía capaz de absorber parte del espectro de radiación solar. Estas bandas de energía recibirán un semiconductor nano-estructurado huésped (depositado entre las películas de CdTe), generando mini-bandas intermedias que modificarán el espectro de absorción y acelerarán el proceso generativo opto-eléctrico. Utilizará un sustrato de vidrio-SnO₂:F vidrio conductor, donde el SnO₂ será el contacto frontal de la celda-solar. El CdS se usará como un material emisor o semiconductor ventana por su “band-gap” directo, estableciendo el campo eléctrico colector de

los portadores de carga. El CdTe será usado como material absorbente o semiconductor activo por su “band-gap” cercano al óptimo teórico. Oro y cobre serán utilizados como contactos posteriores de la celda-solar, por sus propiedades conductivas como baja resistencia de contacto, buen contacto óhmico y alta función de trabajo.

CAPÍTULO 4.

RESPONSABILIDADES DE CADA AUTOR EN LAS PUBLICACIONES REALIZADAS

Para la obtención de los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, así como la elaboración de los artículos publicados, se contó con la colaboración de otros investigadores. Los artículos científicos elaborados fueron sometidos a procesos de revisión arbitrada ante los comités de evaluación y edición de las revistas correspondientes. En esta sección se presentan para cada artículo generado el nombre de los autores participantes y las contribuciones realizadas por cada uno de ellos:

4.1 PUBLICACIÓN #1: “Photon Absorption Coefficient (α) for a low dimensional CdS/CdTe Absorber by Partial k-Selection Approach”

Revista: Journal of Nanophotonics

Editorial: SPIE, International Society for Optics and Photonics

SPIE (E-ISSN: 1934-2608)

AUTOR	RESPONSABILIDAD
José Ramón Villa Angulo	Planteamiento de los modelos matemáticos, análisis de los mismos e implementación en computadora para simulación de desempeño, interpretación de resultados y redacción del artículo.
Carlos Villa Angulo	Director de tesis, asesoría en el planteamiento de los modelos matemáticos del sistema de absorción fotónica y revisión del contenido de la publicación.
Rafael Villa Angulo	Apoyo en el planteamiento de los modelos de implementación por computadora de los mismos, asesoría en el manejo de las diferentes técnicas de análisis así como revisión de análisis de información.

4.2 PUBLICACIÓN #2: “Effect of effective mass mismatch in CdS/CdTe heterojunctions on the fundamental design parameters of nanophotonic devices”

Revista: Journal of Nanophotonics

Editorial: SPIE, International Society for Optics and Photonics

SPIE (E-ISSN: 1934-2608)

AUTOR	RESPONSABILIDAD
José Ramón Villa Angulo	Planteamiento de los modelos matemáticos, análisis de los mismos e implementación en computadora para simulación de desempeño, interpretación de resultados y redacción del artículo.
Carlos Villa Angulo	Director de tesis, asesoría en el planteamiento del modelo matemático del sistema de absorción fotónica, apoyo en el desarrollo del contenido de la publicación.
Rafael Villa Angulo	Apoyo en el planteamiento del modelo matemático del absorbente, asesoría en el manejo de las diferentes técnicas de análisis así como revisión de análisis de información.
Silvia E. Ahumada Valdez	Asesoría en el manejo de las diferentes técnicas de análisis así como revisión de artículo.
Karina Solorio Ferrales	Apoyo en el planteamiento del modelo matemático del absorbente y revisión de análisis de información.

4.3 PUBLICACIÓN #3: “Diseño, fabricación y caracterización de celdas-solares fotovoltaicas hetero-estructuradas con nano-partículas de Telurio de Cadmio (CdTe) y películas delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS)”

Memoria: 2do Congreso Nacional de Estudiantes de Posgrado del Instituto de Ingeniería,

Editorial: Instituto de Ingeniería – UABC, Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

ISBN: 978-07-7753-90-2

AUTOR	RESPONSABILIDAD
José Ramón Villa Angulo	Planteamiento de la estructura y uso de las técnicas descritas en el artículo. Redacción y presentación del mismo en el congreso.
Carlos Villa Angulo	Asesoría en la selección de las técnicas descritas así como apoyo en el desarrollo del contenido de la publicación.
Rafael Villa Angulo	Asesoría en el manejo de las diferentes técnicas de análisis así como revisión de análisis de información.
Silvia E. Ahumada Valdez	Análisis de la información y manejo de las diferentes técnicas de análisis así como revisión de análisis de información.

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

En este trabajo de tesis, fue utilizado el método de selección parcial de momento para estudiar la absorción de fotones en hetero-estructuras de CdS/CdTe de baja dimensión con enfoque en el desarrollo de celdas solares fotovoltaicas tipo PI(MQW)N. El estudio se dividió en dos secciones, en la primera sección se cuantificó la dependencia del coeficiente de absorción de fotones (α) y la eficiencia cuántica del grosor y número de capas activas de CdTe en estructuras multicapa. Los resultados encontrados muestran absorciones mayores a $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ cuando el grosor de la capa activa se aproxima a 50 \AA . Este resultado es consistente con resultados experimentales reportados previamente. De la misma manera se encontró que por cada capa activa adicional en el absorbente se obtiene un incremento en el coeficiente de absorción de $0.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, así como la posibilidad de obtener una eficiencia cuántica mayor a 0.9 cuando el coeficiente de absorción excede $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. En la segunda sección del estudio se analizó el efecto de la disparidad de las masas efectivas de los electrones y los huecos en el cálculo de los parámetros fundamentales de diseño de dispositivos nano-estructurados. Los parámetros de diseño considerados fueron los niveles estáticos de energía en los pozos cuánticos, la posición del nivel de Fermi, el valor efectivo de la banda prohibida, la longitud de onda de transición efectiva, la posición de los niveles quasi-Fermi y el coeficiente de absorción de fotones. Para el análisis se consideró la concatenación de pozos cuánticos (QW) con capa activa de 5 nm de ancho para formar estructuras multicapa o estructuras con múltiples pozos cuánticos (MQW). En la primera parte de este análisis se utilizó el mismo valor constante ($m_b^* = m_w^*$) así como diferente valor constante ($m_b^* \neq m_w^*$) en la masa de los electrones y los huecos para el cálculo de los parámetros fundamentales de diseño. En la segunda parte, la relación de las masas efectivas $R = m_b^* / m_w^*$ se varió de 0.1 a 1.8 en el cálculo de los parámetros fundamentales de diseño. Los resultados encontrados demuestran que el no considerar la diferencia de las masas efectivas de los electrones y los huecos entre los materiales que forman los pozos cuánticos puede introducir un corrimiento mayor al 30 % en la posición real de los niveles de energía en los pozos cuánticos y un corrimiento mayor del 40 % en la posición real de los quasi-Fermis. Igualmente, dependiendo del ancho de la capa activa en el pozo cuántico el coeficiente de absorción puede tener un corrimiento mayor al 12 % de su valor real.

Aun cuando los resultados numéricos de este trabajo de tesis son para el sistema de materiales CdS/CdTe, el novedoso procedimiento propuesto en este trabajo puede ser utilizado para otros sistemas de materiales. Pero aún más importante, más allá de mejorar las técnicas existentes de diseño de dispositivos nano-fotónicos puede ser usado para explorar las siguientes generaciones de este tipo de dispositivos.

Debido a que este trabajo de tesis se concentró en el análisis de la absorción de fotones en hetero-estructuras de CdS/CdTe de baja dimensión, aun no se ha cuantificado la dependencia de la densidad de corriente generada por la celda tipo PI(MQW)N, la corriente de corto-circuito y el voltaje de circuito abierto, del coeficiente de absorción de fotones (α) así como del grosor y número de capas activas de CdTe en el absorbente multicapa. Por lo que esta cuantificación se propone como trabajo futuro. De la misma manera es necesario cuantificar el efecto en la densidad de corriente, la corriente de corto-circuito y el voltaje de circuito abierto celda tipo PI(MQW)N de la disparidad de las masas efectivas de los electrones y los huecos en el cálculo de los parámetros fundamentales de diseño de dispositivos nano-estructurados. Por lo que esta cuantificación también se propone como trabajo futuro. Finalmente la utilización del procedimiento propuesto para cuantificar los parámetros de diseño de sistemas de materiales diferentes al utilizado es un trabajo futuro que validará la funcionalidad del mismo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. J. Chaffin, G. C Osboum, L. R. Dawson, and R. M. Biefeld, Proceedings of the 17th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1984, pp. 743-746.
- [2] K. W. J. Barnham and G. Duggan, J. Appl. Phys. 67, 3490 (1990).
- [3] K. W. J. Barnham, B. Braun, J. Nelson, and M. Paxman, Appl. Phys. Lett. 59, 135 (1991).
- [4] K. W. J. Barnham, J. Barnes, and G. Haarpaintner, MRS Bull. 28, 51 (1993), and private communication with K. W. J. Barnham.
- [5] R. Cork&h and M. A. Green, Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaics Specialists Conference, 1993, pp. 675-680.
- [6] G. L. Araujo ;uld A. Marti, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 33, 213 (1994).
- [7] G. L. Araujo, A. Marti, F. W. Ragay, and J. H. Wolter, Proceedings of the 12th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, April 11-15 1994, p. 1429.
- [8] J. Nelson, K. Barnham, J. Connolly, G. Haarpaintner, C. Button, and J. Roberts, Proceedings of the 12th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, April 11-15 1994, p. 1370.
- [9] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, et al., Solar Energy Materials 58, (1999), 209-218, A. highly efficient and stable CdTe/CdS thin film solar cell.
- [10] L. Jian, C. Jie, M. N. Sestak and R. W. Collins, "Optics of CdS/CdTe Thin-Film Photovoltaics", IEEE Journal of Photovoltaics, Vol. 1, No. 2, pp. 187-193, (2011).
- [11] J. G. Werthem, A. L. Fahrenburch, A. L. Bube and J. C. Zesch, "Surface Preparation Effects on Efficient Indium-tin-Oxide-CdTe and CdS-CdTe Heterojunction Solar Cells", Journal of Applied Physics, Vol. 54, pp. 2750-2756, (1983).
- [12] M. Wimbor, A Romeo and M. Igalson, "Electrical characterization of CdS/CdTe Photovoltaic Devices", Opto Electronics Review, Vol. 8, pp. 375-377, (2000).
- [13] S. H. Demtsu and J. R. Sites, "Quantification of Losses in Thin-Film CdS/CdTe Solar Cells", IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 347-350 (2005).
- [14] A. Rios-Flores, O. Ares, Juan M. Camacho, V. Rejon, and J. L. Pena, "Procedure to obtain higher than 14% efficient thin film CdS/CdTe solar cells activated with HCF₂Cl gas", Solar Energy, Vol. 86, pp.780-785 (2011).
- [15] T Potlog, J. Sites, P. Gashin, and L. Ghimpu, "Thickness Dependent Properties of CdS/CdTe Hetero-photo-element" IEEE CAS proceedings Intern., Vol. 1, pp. 223-226, (2002).
- [16] R. Kapadia, Z. Fan and A. Javey, "Design constraints and guidelines for CdS/CdTe nanopillar based photovoltaics", Applied Physics Letters, Vol. 96, Art. No. 103116, (2010).

- [17] O. Vigil-Galan, E. Martín, J-Sastre Hernández, E. Saucedo, C. M. Ruiz, G. Contreras-Puente and A. Calderón, "A study of the optical absorption in CdTe by photoacoustic spectroscopy", *Journal of Material Sciences*, Vol. 42, No. 3, pp. 7176-7179, (2007).
- [18] G. Lasher and F. Stern, "Spontaneous and stimulated recombination radiation in semiconductors", *Physics Review A*, Vol. 133, pp. 553-563, (1964).
- [19] J. Yao, W. Zheng, H. Opper, J. Cai, and G. W. Taylor, "Intersubband absorption in modulation doped heterostructures", *Journal of Applied Physics*, Vol. 108, pp. 013104, (2010).
- [20] G. W. Taylor, "Theory of operation of a quantum well laser without k-selection", *Journal of Applied Physics*, Vol. 70, No. 5, pp. 2508-2535, (1991).
- [21] G. W. Taylor, "A new theoretical approach for the quantum well semiconductor laser", *Prog, Quantum Electr*, Vol. 16, pp. 73-133, (1992).
- [22] P. Harrison, *Quantum well, wires and dots*, 2nd ed., Wiley, Chichester England (2005).
- [23] L. A. Colden and S. W. Corzine, "Diode laser and photonics integrated circuits", John Wiley & Sons, Inc., New York NY, (1995).
- [24] P. S. Zory, "Quantum well lasers", Academic Press. Inc., San Diego, Ca, (1993).
- [25] G. W. Taylor, "The use of Einstein's coefficient to predict the theory of operation of a semiconductor laser", *Journal of Applied Physics*, Vol. 68, pp. 3122-3139, (1990).
- [26] L. A. Kosyachenco, E. V. Grushko, O. L. Maslyanchuk and X. Mathew, "Effect of absorber layer parameters on charge collection in thin-film CdS/CdTe solar cell", *IEEE Photovoltaic Specialist Conferences*, pp. 1-4, (2008).
- [27] N. G. Anderson, "Ideal theory of quantum well solar cell", *J. Appl. Phys.* 78 (3) (1995) 1850-1861.

ANEXO 1

(Photon absorption coefficient (α) for a low-dimensional CdS/CdTe absorber by a partial k-selection approach)

Photon Absorption Coefficient (α) for a low dimensional *CdS/CdTe* Absorber by Partial *k*-Selection Approach

José R. Villa-Angulo^{1,*}, Rafael Villa-Angulo² and Carlos Villa-Angulo³

¹*Institute of Engineering, Autonomous University of Baja California, s/n De la Normal Avenue, Insurgentes, Mexicali, B.C. 21280, Mexico*

*Corresponding author: villac@uabc.edu.mx

Abstract— In this paper the dependence of photon absorption of a low dimensional *CdS/CdTe* heterostructured absorber on the thickness and number of *CdTe* active layers have been determined and discussed. The used photon absorption coefficient (α) equation is based on partial momentum (*k*)-selection approach. Theoretical results show that absorption higher than $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ are obtained if the thickness of the active layer reaches the 50 \AA . Similarly, by each *CdTe* active layer of increment in the heterostructured absorber a relative increase of $0.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ in photon absorption can be achieved. Also, the relation of photoelectric quantum efficiency with photon absorption and number of *CdTe* active layers has been discussed.

Keywords- Low dimensional *CdS/CdTe* absorbers, *partial k-selection* approach, quantum wells.

I. INTRODUCTION

Photon absorption is the principal mechanism for hole-electron pair generation in *CdS/CdTe* heterojunctions used in optoelectronic devices such as detectors and solar cells fabricated on glass substrates. The unique physical properties of *CdS/CdTe* heterojunctions make them ideal for converting light and solar energy into useful electricity with efficiency comparable to Silicon technologies with the advantage of using a significantly reduced sensitive area [1, 2]. Even

thought, quantum efficiencies higher than 17% have been reported for bulk $CdS/CdTe$ devices, recombination losses at the $CdS/CdTe$ interface and the back surface of the $CdTe$ absorber layer still limit increasing performance [3, 4]. Low dimensional heterostructures of a single quantum well (QW) and multiple QWs of $CdS/CdTe$ have been reported as alternatives to increase devices quantum efficiency compared to bulk structure devices [5, 6]. In these low dimensional heterostructures the exact determination of the photon absorption coefficient (α) is very important, since the optimum absorber layers thickness in the QWs for high efficiency depends on this parameter [7]. Theoretical models for a precise determination of α in low dimensional QW absorbers as function of design parameters is still a challenge that must be satisfied for designers to compare theoretical results with practical measurements.

Almost, all theoretical reported approaches to determine α in QWs heterostructures are based in the energy-band transitions principle established in the pioneering work reported by Lasher and Stern [8, 9]. In this pioneering work the absorption coefficient is determined considering the rate equation of stimulated absorption on the basis of a single mode at a particular frequency. Further after, a new approach were the absorption rate equations written in general form in terms of the spectral density of the incident flux of photon which include the photon loss term was reported by G. W. Taylor [10]. In both of the above approaches three different assumptions for charges transition from valence to conduction band have been used; *Strict momentum (k)-selection*, *No k-selection* and *Partial k-selection*. In *Strict k-selection* the net transition rate is a summation of the band-to-band transitions evaluated only at each photon energy ($h\nu$). The photon absorption coefficient is calculated from a simplified set of transition rate equations assuming the electron momentum is significantly greater than photon momentum, $k_n \gg k_{photon}$. Hence, the photon momentum can be neglected in the band-to-band charge transition. The

electron transitions are assumed purely vertical as the initial and final states have equal momentum, $k_n = k_p$ (Fig. 1(a)). Some limitations of using this assumption are the decay of α with energy and the small values of α above the effective band gap (E_{eff}) that make this approach no applicable for real rates of transitions [11]. An assumption that considers more available states for electron transition is *No k-selection*. In this assumption all states separated by the photon energy are available for transitions conserving momentum (Fig. 1(b)). This requires the integration of the rate transition equations that increases the absorption spectra at the effective band gap due to the available density of states. However, using this assumption a theoretical value greater than a measured value is obtained [11]. Also, the spectra show a continual increase in α above the band gap which means too many states are available for each transition. In the assumption of *Partial k-selection* a range of states separated by a photon of a fixed energy can participate in transitions over a range of momentum values (Fig. 1(c)). This implies the inclusion of intraband scattering mechanisms that provide momentum conservation for each transition. The intraband scattering will create a broadening in both energy (inelastic scattering) and momentum (elastic scattering). A weighting function is introduced to the transition rates equations. This weighting function selects the range of transitions that are most probable for each transition energy. Ideally the implementation of *partial k-selection* is a most realistic description since it should approach strict *k-selection* for an infinitely narrow range of allowed transitions and should approach *no k-selection* for an infinitely wide range of allowed transitions.

In this paper a *partial k-selection* approach based equation is used to determine the photon absorption dependence of a low dimensional *CdS/CdTe* heterostructured absorber on the thickness and number of *CdTe* active layers. Also, it is shown that by active layer of increment in the complete heterostructure a relative increment of $0.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ in absorption can be achieved.

Similarly, the relation of photoelectric quantum efficiency with photon absorption and number of active layers has been discussed.

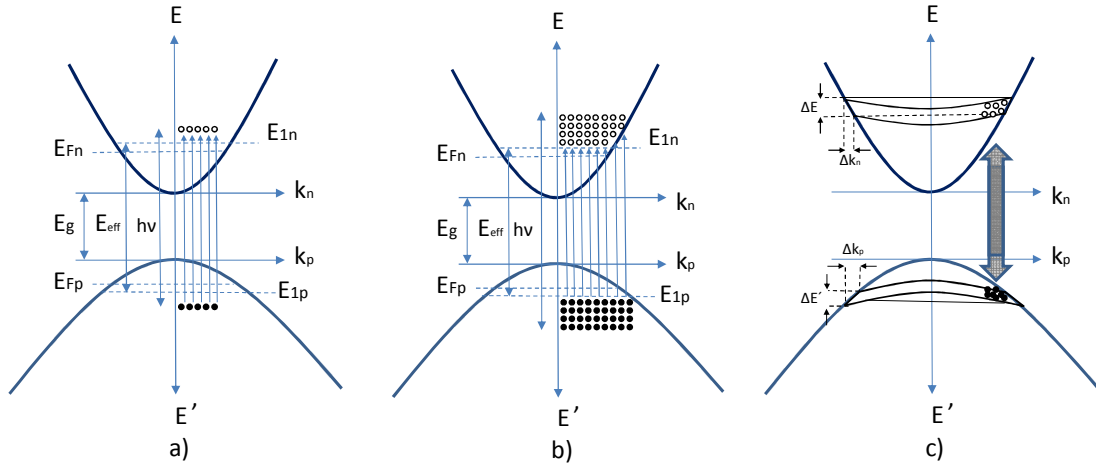


Fig. 1 Energy vs momentum diagram for the first sub-band levels of a semiconductor heterojunction. a) Strict k -selection, b) no k -selection and c) partial k -selection.

II. ENERGY DIAGRAM OF A SINGLE AND MULTIPLE LOW DIMENSIONAL $CdS/CdTe$ ABSORBER.

Fig. 2(a) and 2(c) show a schematic energy-momentum diagram of a double $CdS/CdTe$ -QW absorber grown in SnO_2 substrate, in equilibrium and under the influence of an applied electric field, respectively. The structure consists of two $CdS/CdTe$ -QWs surrounded by undoped layers d and db of n-type CdS . The n-type CdS with a band gap of 2.4eV is a suitable window material that permits a large part of solar spectrum to reach the absorber. On the other hand, p-type $CdTe$ has a direct band gap of 1.45eV that is near an ideal absorber material [12]. To illustrate the absorption mechanism, the QW region is expanded in Fig. 2(b) and 2(d). These diagrams show only the first QW since for most parameters it is the principal contributor. However the effects of more QWs may become involved as we discuss later. The presence or absence of free carriers in the QW will depend in the position of the quasi-Fermi level energy E_{Fn} and E_{Fp} , therefore, the ability to obtain an absorption response. The energy E is taken as zero at the conduction band

edge and to increase as we move up into the conduction band, and the energy E' is taken as zero at the valence band edge and to increase as we move down into the valence band. The rate of band-to-band absorption is the rate at which electrons in the valence band at energy E' make the transition to the conduction band at energy E by absorbing a photon with energy $h\nu$. Also ΔE_{Ec} and ΔE_{Ev} that show the discontinuities (offsets) of the conduction and valence bands, respectively, are shown in Fig. 2(b) and 2(d). ΔE_{Ec} and ΔE_{Ev} are the energy required for the carriers to escape from the QW.

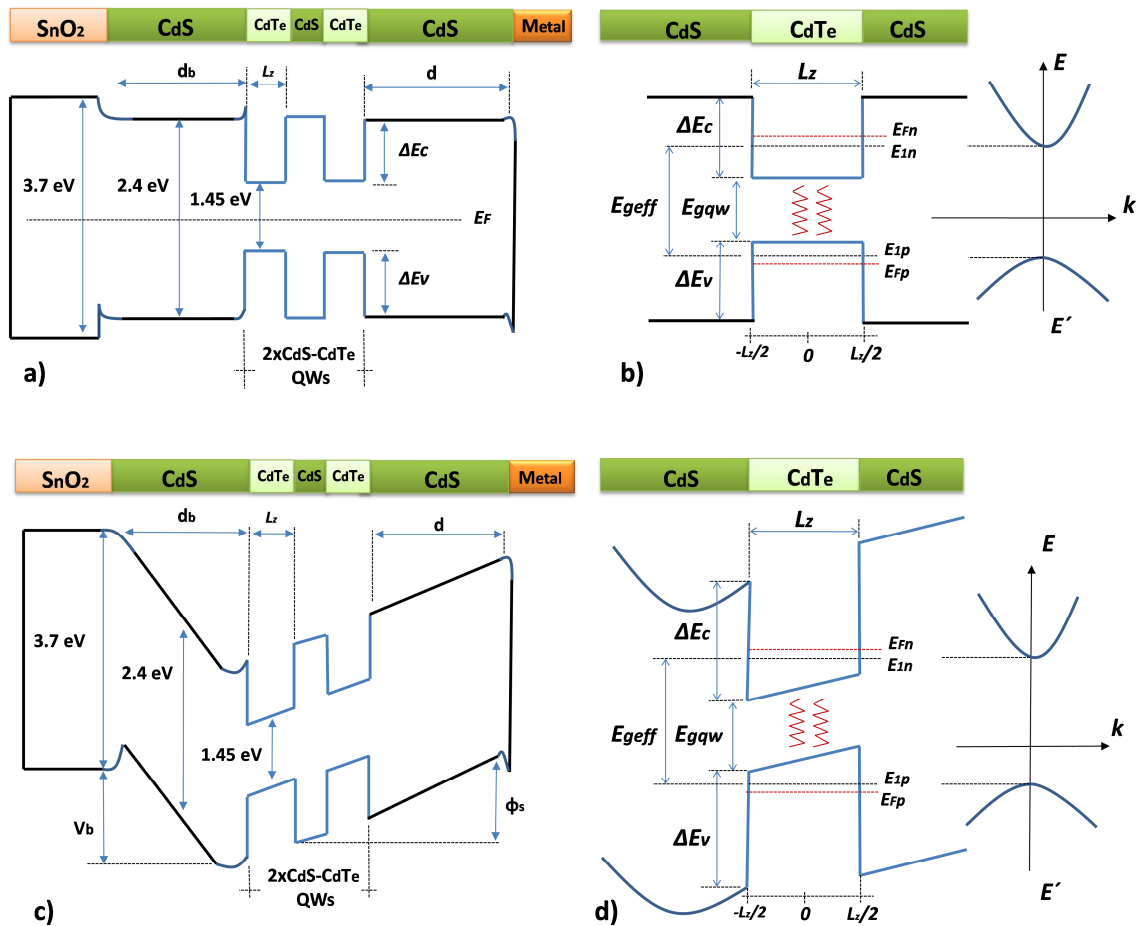


Fig. 2 Schematic energy-momentum diagram for a double $CdS/CdTe$ -QW absorber grown in SnO_2 substrate. a) structure in equilibrium condition, b) expanded QW region in equilibrium, c) structure under the influence of an applied electric field and d) expanded QW region under the influence of an applied electric field.

III. PHOTON ABSORPTION COEFFICIENT (α) BASED ON PARTIAL K -SELECTION.

Interaction of light with a semiconductor can be described from an arbitrary flux of photons $\phi(\nu)$ with spectral density $F(\nu) = \phi(\nu) / v_g$, where v_g is the group velocity, impinging a unit volume of material. Once the flux of photons, with incident spectral density $F_{in} = F(\nu)\delta\nu$ within small frequency interval $\delta\nu$, is inside the front surface of the material, the photons behavior is determined by the rates of absorption, emission (spontaneous and stimulated) and losses. By conservation of energy the net generation of photons must balance the net recombination of photons within the unit volume of the semiconductor. This can be written as [13, 14]

$$v_g \frac{dF_{in}}{dx} = -R_{abs} + R_{stim} + R_{spon} - R_{loss} \quad (1)$$

which describes the change in flux of photons as a function of position, where R_{abs} represents the total volume rate of absorption, R_{stim} represents the total volume rate of stimulated emission, R_{spon} represents the total volume rate of spontaneous emission, and R_{loss} represents the total volume rate of loss of photons out of the material. Here the volume rate of absorption is the rate at which electrons in the valence band at energy E' make the transition to the conduction band at energy E by absorbing a photon with energy $h\nu$. This rate must then be proportional to the number of filled electron states in the valence band and the number of empty electron states in the conduction band. The number of filled electron states in the valence band is equal to the density of states that are available at energy E' , written $N_v(E')$, times the probability of occupancy given by the Fermi-Dirac distribution for the valence band, $f_v(E')$. Similarly, the number of empty electron states in the conduction band is given by the density of states that are available at energy E , written $N_c(E)$, times $[1 - f_c(E)]$ which is the probability of the conduction band states

being empty. Then the volume rate of photons absorption and photon losses are given by equations (2) and (3), respectively [15].

$$R_{abs} = N_v(E')f_v(E')N_c(E)[1-f_c(E)]B(\nu)F(\nu)h\nu dE dE' \quad (2)$$

$$R_{loss} = \frac{F(\nu)\delta\nu}{\tau_{loss}} \quad (3)$$

with Fermi-Dirac distributions given by

$$f_c(E) = \frac{1}{1 + \exp(E - E_{Fn})/kT} \quad (4)$$

and

$$1 - f_c(E') = \frac{1}{1 + \exp(E' - E_{Fp})/kT} \quad (5)$$

where $B(\nu) = A_b C^3 / 8\pi\nu^2$ is the Einstein coefficient for photon absorption with units of $cm^6 j^{-1}s^{-2}$, A_b is the Einstein coefficient for the probability of spontaneous recombination which has units of $cm^3 s^{-1}$, C is the speed of light, $\tau_{loss} = \Gamma\tau_p(\nu)$ is a time constant defining photon losses, Γ is photons confinement factor and $\tau_p(\nu)$ is the photon lifetime for photons with frequency ν .

In *partial k-selection* approach a broadening function is introduced in the photon absorption rate equation to select the range of transitions that are most probable for each transition energy. This broadening function is a sharply peaked Lorentzian function, with maximum at $E = E_T$, of the form

$$g(E) = \frac{1}{4} \left(\frac{(h\delta\nu)^2}{(E - E_T) + (h\delta\nu/2)^2} \right) \quad (6)$$

where $\delta\nu$ represents the full width at half maximum (FWHM) of the function defined by $\delta\nu = 1/(2\pi\tau_{in})$, where τ_{in} is the intraband scattering or relaxation time. To write a total photon

absorption rate equation to account for all possible transitions at a given photon energy as well as all possible frequencies where transitions can occur is necessary to integrate the individual photon absorption rates given by (2) over the conduction and valence band energies and to integrate over the frequency range of the incident flux of photons (from ν_1 to ν_2) considering the weighting function $g(E)$

$$R_{abs} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} B(\nu)F(\nu)h\nu \int_0^{\hbar\nu} N_v(E')f_v(E')N_c(E)[1-f_c(E)]g(E)dE dE' \quad (7)$$

$$R_{loss} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{F(\nu) - F_{eq}(\nu)}{\tau_{loss}(\nu)} d\nu \quad (8)$$

where $E' = h\nu - E_g - E \equiv \hbar\nu - E$ is obtained from Fig. 1 that allow to write $dE' = d(h\nu)$, E_g is the effective band gap of the material, $\delta\nu$ has been written as $d\nu$, and $F_{eq}(\nu)$ is the photon spectral density at thermal equilibrium which must be included in equation (8) to eliminate loss when there is no incident photon flux. Computing equations (4), (5) and (6) in equation (7) we have

$$R_{abs} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} B(\nu)F(\nu)h\nu \int_0^{\hbar\nu} \frac{D_{1n}(E)}{L_z} \frac{D_{1p}(\hbar\nu - E)}{L_z} \frac{1}{1 + \exp[(E_{Fn} - E)/kT]} \frac{1}{1 + \exp[(E_{Fp} - \hbar\nu + E)/kT]} \times \frac{1}{4} \frac{[h\delta\nu(E_{Fn})]^2}{[E - E_T(E_{Fn})]^2 + [h\delta\nu(E_{Fn})/2]^2} dE \quad (9)$$

taking

$$I_{AB}(E) = \int_0^{\hbar\nu} \frac{D_{1n}(E)}{L_z} \frac{D_{1p}(\hbar\nu - E)}{L_z} \frac{1}{1 + \exp[(E_{Fn} - E)/kT]} \frac{1}{1 + \exp[(E_{Fp} - \hbar\nu + E)/kT]} \times \frac{1}{4} \frac{[h\delta\nu(E_{Fn})]^2}{[E - E_T(E_{Fn})]^2 + [h\delta\nu(E_{Fn})/2]^2} dE \quad (10)$$

and integrating over the frequency range of the incident flux of photons, results

$$R_{abs} = I_{AB}(E)\bar{B}(\nu)F(\nu)\delta\nu \quad (11)$$

If the quasi-Fermi levels E_{Fn} and E_{Fp} are well below their respective band edges E_{1n} and E_{1p} , and the rate of absorption is much greater than the rate of emission. This assumption allow us to take the Fermi functions given in equation (4) and (5) as unit for all energies greater than the effective band gap of the quantum well. Then $R_{stim} = R_{spont} = 0$. For all energies as the Fermi functions used in these rates are zero for energies above the effective band gap and the density of states functions are zero for energies below the effective band gap. Then we can rewrite (1) as

$$v_g \frac{dF_{in}}{dx} = -(R_{abs} + R_{loss})$$

since $F_{in} = F(v)\delta v$ then

$$\frac{dF_{in}}{F_{in}} = -\frac{1}{v_g} \left[\bar{B}(v)hI_{AB}(E) + \frac{1}{\tau_{loss}} \right] dx \quad (12)$$

here the left hand side is the relative change in the flux which is related to the absorption coefficient, $\alpha(v)$, by $d\phi(v)/\phi(v) = -\alpha(v)dx$ where $\alpha(v)$ is the fractional change in $\phi(v)$ per unit length. Thus for *partial k-selection* case the quantum well absorption coefficient is written as

$$\alpha(v) = \frac{1}{v_g} \left[\bar{B}(v)hI_{AB}(E) + \frac{1}{\tau_{loss}} \right] \quad (13)$$

which has units of cm^{-1} .

The difference of applying equation (14) to a single against a multiple heterostructured QWs absorber arise primarily from the differences in the time defining photon losses or effective photon lifetime given by [16]

$$\tau_{loss} = \Gamma_m \tau_p = \left\{ v_g \left[\frac{1}{\Gamma_m L} \ln\left(\frac{1}{R}\right) + \alpha_m \right] \right\}^{-1} \quad (14)$$

where

$$\Gamma_m = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{mL_z}{W_0} \quad (15)$$

here Γ_m is the confinement factor for m well, R is the facet reflectivity, α_m is a photon losses term that include free-carrier and scattering absorption, W_0 and L are the width and length of the complete heterostructure. It is observed that the effective volume of the absorbance active region varies with the number of wells. Hence, equation (14) is a good approximation to illustrate the increases in confinement factor and photon absorption as the number of wells increases.

IV. CALCULATIONS AND RESULTS.

The low dimensional active layer of $CdTe$ between two layers of CdS forms a finite quantum well, where the conduction energy band diagram has the appearance of Fig. 3, with the potential energy ΔE_c and ΔE_v representing the band edge discontinuity between the materials. The energy levels shown in Fig. 3, from E_{1n} to E_{3n} and E_{1p} to E_{4n} , were obtained solving the standard Schrodinger equation under both the effective mass and envelope function approximation taking $L_z=50\text{\AA}$ and typical values of Table 1. The quasi-Fermi levels, E_{Fn} and E_{Fp} were obtained solving numerically the charge neutrality equation (eq. 16) applied to the QW [11].

$$\left(1 + e^{E_{Fn}/kT}\right) \left(1 + e^{(E_{Fn} - \Delta E_n)/kT}\right) = \left(1 + e^{E_{Fp}/kT}\right)^Z \left(1 + e^{(E_{Fp} - \Delta E_p)/kT}\right)^Z \quad (16)$$

where $Z = m_p/m_n$, ΔE_n and ΔE_p are the first to second electric subband spacing for electrons and heavy-hole respectively.

Fig. 4 shows the calculated quantum well energy levels variation as function of the well width. For Fig. 4(a) we take $V_0 = q\Delta E_c = 654\text{meV}$ which correspond to 60% of the band gap difference between the CdS and $CdTe$. In Fig. 4(b), the same result is plotted for the heavy-hole band in the valence band for which $V_0 = q\Delta E_v = 436\text{meV}$ corresponding to 40% of the band gap

difference between the *CdS* and *CdTe*. Fig. 5(a) shows the calculated absorption spectra using eq. (13) for different E_{Fn} . Absorption values higher than $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ are obtained if the thickness of the *CdTe* active layer reaches the 50 \AA . The absorption edge starts increasing at 1.58 eV that is the effective bandgap for the first subband. Also it shows the rigid blue-shift of the absorption edge as the Fermi level moves into the conduction band. In calculations was considered $g(E)$ with a constant scattering time $\tau_{in} = 1 \times 10^{-12} \text{ s}$ and $E_T = ah\bar{\nu}$ where $a = (m_n/m_p + 1)^{-1}$ and $h\bar{\nu} = h\nu - E_g - E_{1n} - E_{1p}$. Also the calculated transmission curves are shown in Fig. 5(b). It is observed that the transmission range start decreasing at the absorption beginning energy. Fig 6 shows the photon absorption coefficient behavior when the number of QWs in the heterostructure increases. It is observed that by each *CdTe* active layer of increment a relative increase of $0.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ in photon absorption can be achieved. Also, for all analyzed QW widths a significant increase in absorption is predicted before fifteen active layers.

TABLE 1
TYPICAL VALUES USED IN CALCULATIONS

Parameter	Symbol	value
Planck Constant	h	$4.13566733 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$ $46.63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ Kg s}^{-1}$
Dirac Constant	\hbar	$6.582118 \times 10^{-16} \text{ eV}\cdot\text{s}$
<i>CdTe</i> electron effective mass	m_n	$0.1m_0$
<i>CdTe</i> hole effective mass	m_p	$0.4m_0$
Free electron mass in vacuum	m_0	$9.1093 \times 10^{-31} \text{ Kg}$
<i>CdTe</i> group index	n_g	3.2
Losses time	τ_{oss}	$2.5 \times 10^{-11} \text{ s}$
Intraband scattering time	τ_{in}	$1 \times 10^{-12} \text{ s}$
Einstein coefficient for the probability of spontaneous recombination	A_b	$2 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
Speed of light	C	$299792458 \text{ m s}^{-1}$
Recombination velocity	S	$0 - 10^7 \text{ cm s}^{-1}$
Electron diffusion coefficient	D_n	$5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Electron diffusion length	L_n	$0 - 50 \text{ \AA}$
Facet reflectivity	R	0.3
Free-carrier and scatt. losses	a_m	20 cm^{-1}
Heterostructure width	W_0	$0 - 100 \mu\text{m}$
Heterostructure length	L	$0 - 3 \mu\text{m}$
Space charge region width	W	$0 - 50 \text{ \AA}$

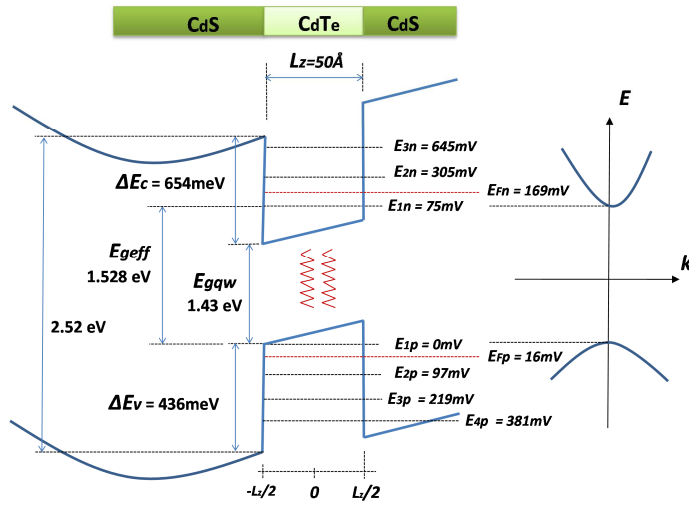


Fig. 3 a) Energy diagram of a single *CdS/CdTe* QW.

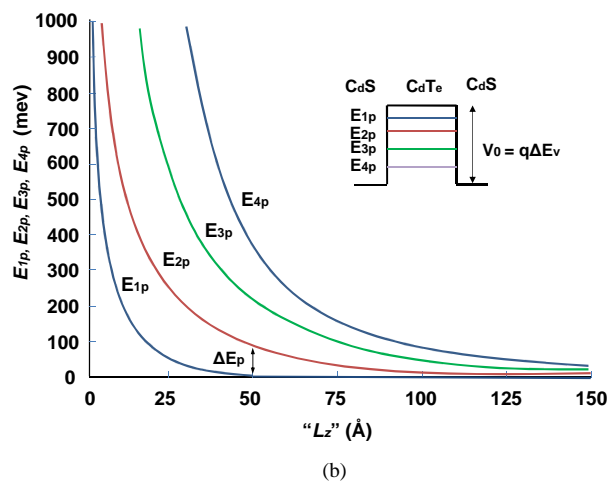
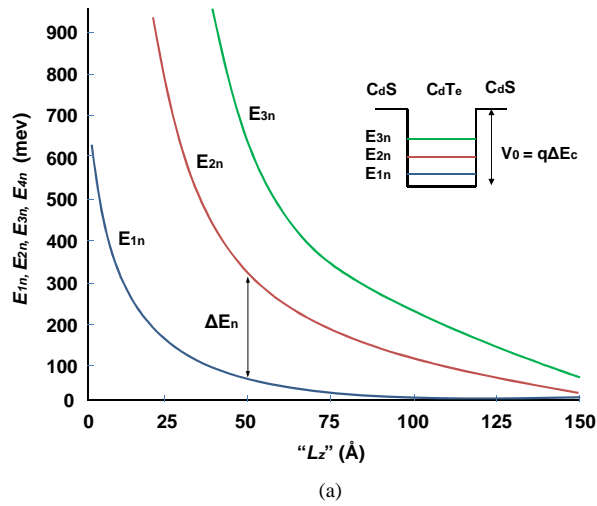
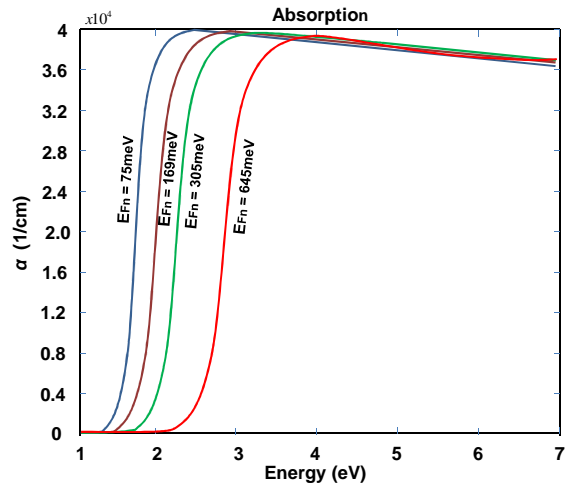
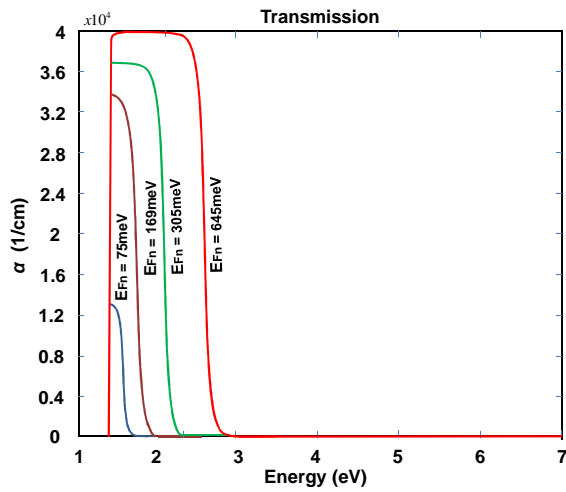


Fig. 4 (a) Conduction-band energy levels as a function of well width, (b) Valence-band energy levels as a function of well width.



(a)



(b)

Fig. 5 a) Calculated: a) absorption coefficient and b) photon transmission, for a 50\AA CdTe quantum well as the Fermi level moves above the band edge.

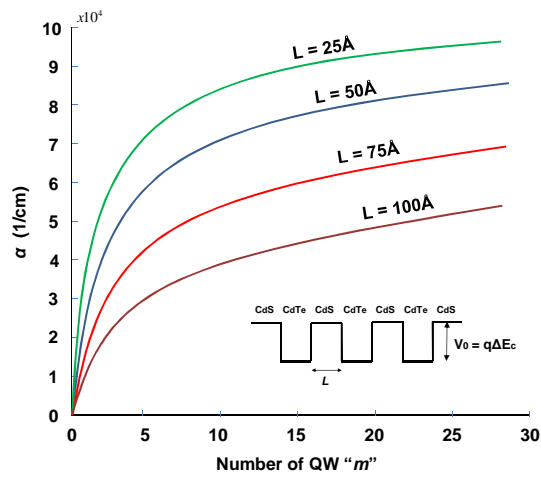


Fig. 6 Absorption coefficient (α) vs number of CdTe active layers for different active layer widths " L_z "

Equation (17) was used to calculate the photoelectric quantum efficiency. Equation (17) involves the drift and diffusion component that take into account losses caused by recombination at the interface of the window and absorber material as well as recombination at the back surface of the absorber layer [16, 17]. The drift and diffusion components are given by equation (18) and (19) respectively.

$$\eta_{int} = \eta_{drift} + \eta_{dif} \quad (17)$$

$$\eta_{drift} = \frac{1 + \frac{S}{D_n} \left(\alpha + \frac{2 \varphi_0 - qV}{W kT} \right)^{-1}}{1 + \frac{S}{D_n} \left(\frac{2 \varphi_0 - qV}{W kT} \right)^{-1}} \exp(-\alpha W) \quad (18)$$

$$\eta_{dif} = \frac{\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \exp(-\alpha W) \times \left\{ \alpha L_n - \frac{\frac{S L_n}{D_n} \left[\cosh\left(\frac{L_z - W}{L_n}\right) - \exp(\alpha - (L_z - W)) \right] + \sinh\left(\frac{L_z - W}{L_n}\right) + \alpha L_n \exp(-\alpha(L_z - W))}{\frac{S L_n}{D_n} \sinh\left(\frac{L_z - W}{L_n}\right) + \cosh\left(\frac{L_z - W}{L_n}\right)} \right\} \quad (19)$$

where L_z is the thickness of the absorber layer, W is the space charge region width, D_n is the electron diffusion coefficient, S is the surface recombination velocity, $\varphi_0 = qV_{bi}$ is the barrier height at the semiconductor side (V_{bi} is the built-in potential), q is the electron charge, V is the applied voltage and L_n is the electron diffusion length.

Fig. 7 shows the calculated quantum efficiency using eq. (17) and typical values of Table 1 vs absorption coefficient for different diffusion lengths. It is observed that the highest quantum efficiency is obtained when diffusion length is equal to the thickness of the *CdS/CdTe* active layer. Also, it is observed that efficiencies higher than 0.9 are obtained when absorption coefficient overpass the $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ that is consistent with previously practical reported measurements [18]. Fig. 8 shows quantum efficiency vs number of *CdTe* active layers for different active layer widths. As expected, quantum efficiency increases when the number of

active layers increases. Also, it is observed the quantum efficiency dependence of the active layer width.

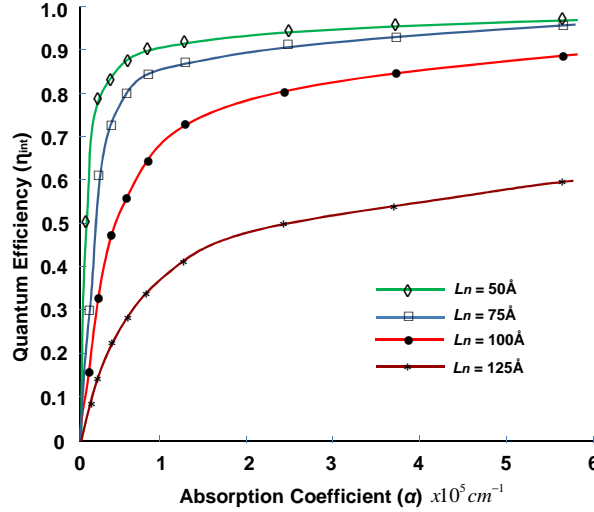


Fig. 7 Quantum efficiency vs Absorption Coefficient

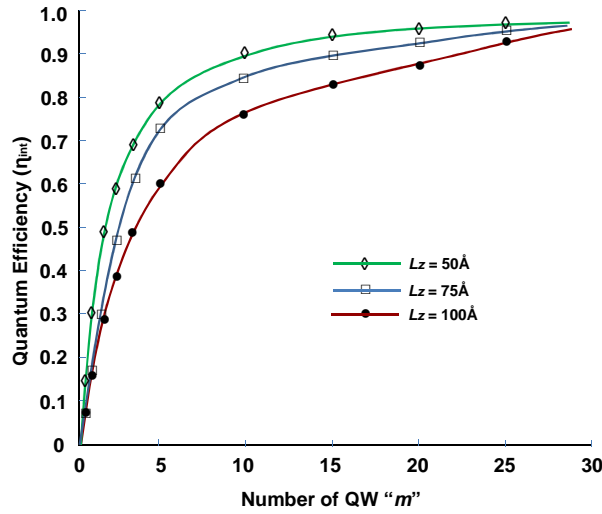


Fig. 8 Quantum efficiency vs number of *CdTe* active layers for different active layer widths " L_z "

V. CONCLUSIONS

In this paper, we used a *partial k-selection* based equation to determine the dependence of photon absorption of a low dimensional *CdS/CdTe* heterostructured absorber on the thickness and number of active layers. Photon absorptions higher than $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ are predicted if the thickness

of the $CdTe$ active layer reaches the 50\AA . Also, a relative increment of $0.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ in absorption by each active layer of increment in the complete heterostructure is estimated. The presented photon absorption coefficient equation is based in the introduction of a broadening function in the photon absorption rate equation to select the range of transitions that are most probable for each transition energy. The introduced broadening function produce a Lorentzian lineshape in the frequency (energy) domain that has a maximum at the energy of the transition and FWHD determined by total intraband scattering time. Also, relation between photoelectric quantum efficiency with photon absorption and number of active layers has been discussed. It was observed that the highest quantum efficiency is obtained when diffusion length is equal to the thickness of the $CdS/CdTe$ active layer. As expected, quantum efficiency increases when the number of active layers increases. Similarly, efficiencies higher than 0.9 are obtained when absorption coefficient overpass the $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

REFERENCES

- [1] J. G. Werthem, A. L. Fahrenburch, A. L. Bube and J. C. Zesch, "Surface Preparation Effects on Efficient Indium-tin-Oxide-CdTe and CdS-CdTe Heterojunction Solar Cells", *Journal of Applied Physics*, Vol. 54, pp. 2750-2756, (1983).
- [2] M. Wimbor, A. Romeo and M. Igalson, "Electrical characterization of CdS/CdTe Photovoltaic Devices", *Opto-Electronics Review*, Vol. 8, pp. 375-377, (2000).
- [3] S. H. Demtsu and J. R. Sites, "Quantification of Losses in Thin-Film CdS/CdTe Solar Cells", *IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 347-350 (2005).
- [4] A. Rios-Flores, O. Ares, Juan M. Camacho, V. Rejon, and J. L. Pena, "Procedure to obtain higher than 14% efficient thin film CdS/CdTe solar cells activated with HCF_2Cl gas", *Solar Energy*, Vol. 86, pp.780-785 (2011).
- [5] T. Potlog, J. Sites, P. Gashin, and L. Ghimpu, "Thickness Dependent Properties of CdS/CdTe Hetero-photo-Element" *IEEE CAS proceedings Intern.*, Vol. 1, pp. 223-226, (2002).

- [6] R. Kapadia, "Design Constraints and Guidelines for CdS/CdTe Nanopillar Based", *Applied Physics Letters*, Vol. 96, No. 10, pp. 103116-103116-3, (2010).
- [7] O. Vigil-Galan, E. Martín, J-Sastre Hernández, E. Saucedo, C. M. Ruiz, G. Contreras-Puente and A. Calderón, "A study of the optical absorption in CdTe by photoacoustic spectroscopy", *Journal of Material Sciences*, Vol. 42, No. 3, pp. 7176-7179, (2007).
- [8] G. Lasher and F. Stern, *Physics Review*, Vol. 133, pp. A553 (1964).
- [9] J. Yao, W. Zheng, H. Opper, J. Cai, and G. W. Taylor, "Intersubband absorption in modulation doped heterostructures", *Journal of Applied Physics*, Vol. 108, pp. 013104, (2010).
- [10] G. W. Taylor, "Theory of operation of a Quantum Well Laser Without k -selection", *Journal of Applied Physics*, Vol. 70, pp. 2508-2535, (1991).
- [11] G. W. Taylor, "A New Theoretical Approach for the Quantum Well Semiconductor Laser", *Prog. Quantum Electr*, Vol. 16, pp. 73-133, (1992).
- [12] L. Jian, C. Jie, M. N. Sestak and R. W. Collins, "Optics of CdS/CdTe Thin-Film Photovoltaics", *IEEE Journal of Photovoltaics*, Vol. 1, No. 2, pp. 187-193, (2011).
- [13] L. A. Colden and S. W. Corzine, "Diode Laser and Photonics Integrated Circuits", John Wiley & Sons, Inc., New York NY, (1995).
- [14] P. S. Zory, "Quantum Well Lasers", Academic Press. Inc., San Diego, Ca, (1993).
- [15] G. W. Taylor, "The use of Einstein's Coefficient to predict the theory of operation of a semiconductor Laser", *Journal of Applied Physics*, Vol. 68, pp. 3122-3139, (1990).
- [16] L. A. Kosyachenco, E. V. Grushko, O. L. Maslyanchuk and X. Mathew, "Effect of Absorber Layer Parameters on Charge Collection in Thin-Film CdS/CdTe Solar Cell", *IEEE Photovoltaic Specialist Conferences*, pp. 1-4, (2008).
- [17] S. Sze, "Physics of Semiconductors Devices", 2nd ed., New York: Wiley, (1981).
- [18] R. Brendel, R. Auder, D. Scholten, "An alternative model for CdTe solar cell. 29th", *IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, May 20-24, (2002).

ANEXO 2

(Effect of effective mass mismatch in CdS/CdTe heterojunction on the fundamental design parameters of nanophotonic devices)

Journal of Nanophotonics

SPIEDigitalLibrary.org/jnp

Effect of effective mass mismatch in CdS/CdTe heterojunctions on the fundamental design parameters of nanophotonic devices

José R. Villa-Angulo
Rafael Villa-Angulo
Karina Solorio-Ferrales
Silvia E. Ahumada-Valdez
Carlos Villa-Angulo



Effect of effective mass mismatch in CdS/CdTe heterojunctions on the fundamental design parameters of nanophotonic devices

José R. Villa-Angulo, Rafael Villa-Angulo, Karina Solorio-Ferrales,
Silvia E. Ahumada-Valdez, and Carlos Villa-Angulo

Autonomous University of Baja California, Institute of Engineering,
s/n De la Normal Avenue, Insurgentes, Mexicali, B.C. 21280, Mexico
villac@uabc.edu.mx

Abstract. Single- and multiple-quantum well (QW) nanophotonic devices, such as detectors and solar cells, are often fabricated by the concatenation of low-dimensional heterojunctions of different semiconductors. Quantum effects dominate the well structure, with dimensions of the order of several nanometers. At this width regime, even small variations in the fundamental material properties, such as band gap, dielectric constant, lattice constant, and effective mass of the materials, may give rise to errors in determining the fundamental design parameters. This, in turn, can significantly affect the device performance. In cadmium-sulfide/cadmium-telluride (CdS/CdTe) material system, the failure to include the mismatch of electronic effective masses can lead to >30% shift from the real position of the eigenstate energy levels, and >40% shift from the real position of quasi-Fermi levels E_{Fn} and E_{Fp} . In addition, depending on the width of the QW active layer, the absorption coefficient value can lead to >12% shift from its real value. These results prompt the need for accurate estimation of such errors in the precise analysis and design of CdS/CdTe heterojunction-based nanophotonic devices. © 2014 Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) [DOI: [10.1117/1.JNP.8.083096](https://doi.org/10.1117/1.JNP.8.083096)]

Keywords: nanophotonic devices; effective mass mismatch; cadmium-sulfide/cadmium-telluride heterojunction.

Paper 13091 received Sep. 24, 2013; revised manuscript received Dec. 11, 2013; accepted for publication Dec. 16, 2013; published online Jan. 20, 2014.

1 Introduction

Photonic quantum devices based on cadmium-sulfide/cadmium-telluride (CdS/CdTe) heterojunction are considered to be ideal for realizing the conversion of solar energy into useful electricity. The unique characteristics of this heterojunction could be attributed to the fact that the *n*-type CdS with a band gap of 2.52 eV is a suitable window material that permits a large part of solar spectrum to reach the absorber. Furthermore, the *p*-type CdTe has a direct band gap of 1.43 eV, making it a nearly ideal absorber.¹

Thus far, several studies have reported the theoretical and experimental analyses of bulk CdS/CdTe heterojunction devices.²⁻⁴ However, the conventional strategies adopted in theoretical studies and designing of bulk CdS/CdTe heterojunction devices does not consider the variations or mismatch in the effective mass across the heterojunction. In simple terms, the quantum effects are not well analyzed in the conventional theoretical studies.⁵ Lately, low-dimensional heterostructures such as single-quantum well (QW) and multiple-QWs of CdS/CdTe have been reported as a potential alternative to increase the quantum efficiency of devices, compared with the bulk counterpart.^{6,7} However, the precise understanding and design of these low-dimensional heterostructure devices necessitate the accurate calculation of fundamental parameters, such as static energy levels within QWs, Fermi level, effective transition wavelength, quasi-Fermi level positions, and photon absorption coefficient (α), amongst others.^{8,9} In addition,

the optimum absorber layer thickness in these low-dimensional heterostructures, which determines the efficiency of these devices, relies on the exact determination of the above-mentioned parameters.^{9,10}

In principle, single and multiple QW nanophotonic devices are often fabricated by the concatenation of low-dimensional heterojunctions of different semiconductors. The well structure exhibits quantum effects at the dimensions of the order of several nanometers. When an electron is confined within a nanometer QW structure of size comparable to the de Broglie wavelength of electron, its propagation is limited in one direction, and the electron can be described by a standing wave. The electron energy in the confining direction is no longer continuous, but instead, its spectrum consists of a set of separate energy levels. As a result, the quantum confinement of electron motion increases the minimum energy of electron.¹¹

In the case of nanometer-sized QW structure, if the distance between energy levels exceeds the energy of thermal motion of the electron, then an external field can be used to control the electron energy. If the size of the structure is not limited in the two other directions, then the energy of electron motion in these directions is not quantized, rather may have any energy value. At this nanometers width regime, even small variations in the fundamental material properties, such as band gap, dielectric constant, lattice constant, and effective mass of the material, may give rise to errors in the fundamental parameters. This, in turn, can significantly affect the design and performance of the nanophotonic device. Hence, a comprehensive understanding of such effects, together with the theoretical models, will be of great importance to experimentalists, who are potentially interested in obtaining the numerical estimates and correlate the theoretical results with practical measurements.

In this study, we have analyzed the effect of effective mass mismatch in CdS/CdTe heterojunction on the calculation of fundamental design parameters. For the analysis, we have stacked QWs with 5-nm thick active layer, to form a multiple-coupled well structure. This was performed to determine the effect of electron and hole effective mass mismatch on the materials forming the wells. In the first part of the analysis, we have used the same constant values ($m_b^* = m_w^*$) as well as different constant values ($m_b^* \neq m_w^*$) of electron and hole effective mass, and have analyzed the effect of this difference on the calculation of fundamental design parameters. In the second part of this analysis, the effective mass ratio $R = m_b^*/m_w^*$ was varied from 0.1 to 1.8 and its effect on the calculation of fundamental parameters has also been quantified.

The fundamental parameters considered in this study were the static energy levels within QWs, Fermi level position, effective band gap, effective transition wavelength, quasi-Fermi level positions, and photon absorption coefficient. The novel procedure proposed in this study can also be extended to other material systems. More importantly, beyond improving the existing device design techniques, the demonstrated procedure is clearly useful in designing next-generation nanophotonic devices.

2 Theoretical Formulation

Figure 1 shows the schematic energy-momentum diagram of a double CdS/CdTe QW absorber in a nanophotonic quantum device grown onto a SnO₂ substrate in equilibrium. The structure consists of two CdS/CdTe QWs surrounded by undoped layers d and db of n -type CdS.⁹ The expanded view of the QW region is shown Fig. 1(b). This diagram shows only the first QW since it is the principal contributor for most parameters. The energy E is assumed to be zero at the conduction band edge, and it increases as we move up into the conduction band. In addition, Figs. 1(a) and 1(b) show the discontinuities (offsets) in the conduction and valence band, as indicated by ΔE_c and ΔE_v , respectively. Here, ΔE_c and ΔE_v are the energy values required for the carriers to escape from the QW.

A thick layer of CdTe is sandwiched between the two layers of CdS to form a finite QW, which under both the effective mass and envelope function approximations is as shown in Fig. 1(b). Considering the difference in effective mass across the heterojunction, the static energy levels within the QW can be calculated from the following standard Schrodinger equation at the conduction band for each of the semiconductor layers:¹²

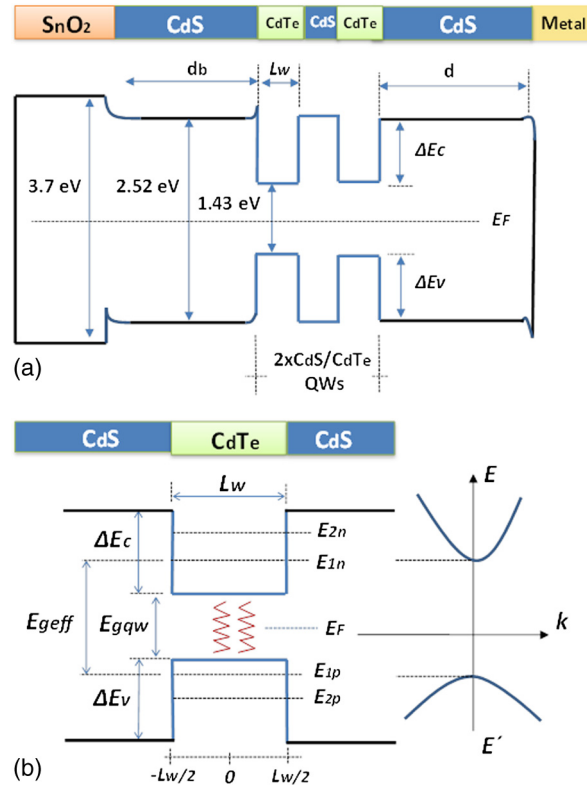


Fig. 1 Schematic energy-momentum diagram of a double cadmium-sulfide/cadmium-telluride (CdS/CdTe) quantum well (QW) absorber grown onto a SnO₂ substrate. (a) Structure under equilibrium condition and (b) expanded view of the QW region under equilibrium.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{nb}^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \varphi(z) + V_0 \varphi(z) = E \varphi(z), \quad z \leq -\frac{L_w}{2}, \quad (1)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{nw}^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \varphi(z) = E \varphi(z), \quad -\frac{L_w}{2} \leq z \leq \frac{L_w}{2}, \quad (2)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{nb}^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \varphi(z) + V_0 \varphi(z) = E \varphi(z), \quad +\frac{L_w}{2} \leq z, \quad (3)$$

where m_{nw}^* and m_{nb}^* are the electron effective mass at the well and the barrier, respectively, V_0 is the confiner potential, and L_w is the width of the QW. As the confiner potential at the well is symmetric, the resulting eigenstates will also have a definite symmetry. Considering the origin placed at the center of the well, the energies in the range between 0 and V_0 are given by

$$\varphi(x) = \begin{cases} Ae^{Kz} & z \leq -\frac{L_w}{2} \\ C \sin(K_{II}z) + D \cos(K_{II}z) & -\frac{L_w}{2} \leq z \leq \frac{L_w}{2} \\ Be^{-Kz} & +\frac{L_w}{2} \leq z \end{cases}, \quad (4)$$

where

$$K = \frac{\sqrt{2m_{nw}^*E}}{\hbar}, \quad (5)$$

$$K_{II} = \frac{\sqrt{2m_{nb}^*(V_0 - E)}}{\hbar}. \quad (6)$$

Accordingly, the symmetric (even parity) eigenstates will be in cosine terms, while the anti-symmetric (odd parity) states will be as sine waves. Using the boundary condition in which the wave function and its first derivative divided by the effective mass are continuous at the interface between the barrier and the well, that is, $\varphi(L_w^+/2) = \varphi(L_b^-/2)$ and $(1/m_{nb}^*)\varphi'(L_w^+/2) = (1/m_{nw}^*)\varphi'(L_b^-/2)$, then at the interface $z = +L_w/2$, we obtain

$$A \cos\left(\frac{KL_w}{2}\right) = B \exp\left(-\frac{K_{II}L_w}{2}\right) \quad (7)$$

and equaling $1/m_{nw,b}^*$ times the derivative gives

$$-\frac{KA}{m_{nw}^*} \sin\left(\frac{KL_w}{2}\right) = -\frac{K_{II}B}{m_{nb}^*} \exp\left(-\frac{K_{II}L_w}{2}\right). \quad (8)$$

Dividing Eq. (8) by Eq. (7), we obtain the eigenequation or the quantization condition

$$K = \frac{m_{nb}^*}{m_{nw}^*} K_{II} \tan\left(K_{II} \frac{L_w}{2}\right). \quad (9)$$

Similarly, for the odd parity solutions, we obtain the eigenequation or the quantization condition of the form

$$K = -\frac{m_{nb}^*}{m_{nw}^*} K_{II} \cot\left(K_{II} \frac{L_w}{2}\right). \quad (10)$$

Since K_{II} from Eq. (6) is energy dependent, Eqs. (9) and (10) are also energy dependent. Hence, the eigenenergies can be obtained from a graphical approach. The intersection point between Eqs. (5) and (9), and that between Eqs. (5) and (10), gives the even and odd quantized eigenenergies, respectively.

In addition, when the CdS/CdTe heterojunction is under the influence of an electric field, the presence or absence of free carriers in the QWs will depend on the position of the quasi-Fermi level energies E_{Fn} and E_{Fp} providing the ability to obtain an absorption response. Once the static energy levels at the well of a quantum absorber are known, E_{Fn} and E_{Fp} can be obtained by numerically solving the charge neutrality equation [Eq. (11)] applied to the QW:¹³

$$(1 + e^{E_{Fn}/kT})(1 + e^{(E_{Fn}-\Delta E_n)/kT}) = (1 + e^{E_{Fp}/kT})^Z (1 + e^{(E_{Fp}-\Delta E_p)/kT})^Z, \quad (11)$$

where $Z = m_{pw}^*/m_{nw}^*$, ΔE_n and ΔE_p are the first-to-second electronic subband spacing for electrons and heavy holes, respectively. From this, it is possible to calculate the volume rate of absorption at the absorber layers, which is defined as the rate at which the electrons in the valence band of energy E' make a transition to the conduction band of energy E by absorbing a photon of energy $h\nu$. This rate is proportional to the number of filled electron states in the valence band and the number of empty electron states in the conduction band. The number of filled electron states in the valence band is equal to the density of states that are available at energy E' , denoted as $N_V(E')$, times the probability of occupancy given by the Fermi-Dirac distribution for the valence band, $f_V(E')$. Similarly, the number of empty electron states in the conduction band is given by the density of states that are available at energy E , denoted as $N_c(E)$, times $[1 - f_c(E)]$, which is the probability of the conduction band state being empty. Hence, the absorption coefficient of the QW is written as¹⁴

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{\nu_g} \left[\bar{B}(\nu) hT_{AB}(E) + \frac{1}{\tau_{\text{loss}}} \right] \quad (12)$$

denoted in cm^{-1} . In the above equation, $B(\nu) = A_b C^3 / 8\pi\nu^2$ is the Einstein coefficient for photon absorption (represented in $\text{cm}^6 \text{J}^{-1} \text{s}^{-2}$), A_b is the Einstein coefficient for the probability of spontaneous recombination (represented in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$), c is the speed of light, $\tau_{\text{loss}} = \Gamma\tau p(\nu)$ is a time

constant defining photon losses, Γ is the photon confinement factor, and $\tau p(v)$ is the lifetime of photons with frequency v , and

$$T_{AB}(E) = \int_0^{h\bar{\nu}} \frac{D_{1n}(E)}{L_z} \frac{D_{1p}(h\bar{\nu} - E)}{L_z} \frac{1}{1 + \exp[(E_{Fn} - E)/kT]} \frac{1}{1 + \exp[(E_{Fp} - h\bar{\nu} + E)/kT]} \times \frac{1}{4} \frac{[h\delta\nu(E_{Fn})]^2}{[E - E_T(E_{Fn})]^2 + [h\delta\nu(E_{Fn})/2]^2} dE, \quad (13)$$

with the Fermi-Dirac distributions given by

$$f_c(E) = \frac{1}{1 + \exp(E - E_{Fn})/kT}. \quad (14)$$

and

$$1 - f_c(E') = \frac{1}{1 + \exp(E' - E_{Fp})/kT}, \quad (15)$$

where $\delta\nu$ represents the full width at half maximum of the function defined by $\delta(v) = 1/(2\pi\tau_{in})$. Here, τ_{in} is the intraband scattering or relaxation time.

The photon loss or effective photon lifetime (τ_{loss}) defined by Eq. (15) depends on the number of QWs [Eq. (11)]. Accordingly, τ_{loss} can be used to illustrate the increases in photon absorption, as the number of wells increases in a multiple-coupled well absorber structure¹⁵

$$\tau_{loss} = \Gamma_m \tau_p = \left\{ v_g \left[\frac{1}{\Gamma_m L} \ln\left(\frac{1}{R}\right) + \alpha_{ab} + \frac{(1 - \Gamma_m)}{\Gamma_m} \alpha_{sc} \right] \right\}^{-1}, \quad (16)$$

where

$$\Gamma_m = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{mL_z}{W_0}, \quad (17)$$

Table 1 Typical values in calculations.

Parameter	Symbol	Value
Planck constant	h	$4.13566733 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ $46.63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$
Dirac constant	\hbar	$6.582118 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}$
CdTe electron effective mass	m_{nw}	$0.1m_0$
CdS electron effective mass	m_{nb}	$0.2m_0$
CdTe hole effective mass	m_{pw}	$0.4m_0$
CdS hole effective mass	m_{pb}	$0.7m_0$
Free electron mass in vacuum	m_0	$9.1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
CdTe group index	n_g	3.2
Loss time	τ_{loss}	$2.5 \times 10^{-11} \text{ s}$
Intraband scattering time	τ_{in}	$1 \times 10^{-12} \text{ s}$
Speed of light	c	$299,792,458 \text{ ms}^{-1}$
Facet reflectivity	R	0.3
Einstein coefficient for the probability of spontaneous recombination	A_b	$2 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

where, τ_p is the photon lifetime, Γ_m is the confinement factor for the m well, R is the facet reflectivity, α_{ab} is the free-carrier photon loss, α_{sc} is the scattering loss, and W_0 and L are the width and length, respectively, of the complete absorber structure.

3 Calculations and Results

For the calculations, we considered a multiple-coupled well structure obtained by stacking QWs with 5-nm thick active layer. For the considered structure, we analyzed two different cases. In the first case, we used both, same ($m_{nw}^* = m_{nb}^*$) as different constant values ($m_{nw}^* \neq m_{nb}^*$) of electron and hole effective mass, and we quantified the effect of this difference in constant values on the calculation of fundamental parameters. In the second case, we varied the effective mass ratio $R = m_b^*/m_w^*$ from 0.1 to 1.8 and determined its effect on the calculation of fundamental parameters. For both the cases, we used the band gap difference between CdS and CdTe of $q\Delta E_c = 654$ meV for the conduction band and $q\Delta E_v = 436$ meV for the valence band, which corresponds to 60% and 40% of the total difference, respectively. In addition, for both the cases, the quantized energy E was obtained from the intersection points between Eq. (5) and either the tangent curve of Eq. (9) or the cotangent curve of Eq. (10). Typical values from Table 1 were used in all calculations.

For the first case, Fig. 2(a) illustrates the schematic energy-momentum diagram of a double CdS/CdTe QW absorber grown onto a SnO₂ substrate under the influence of an electric field.

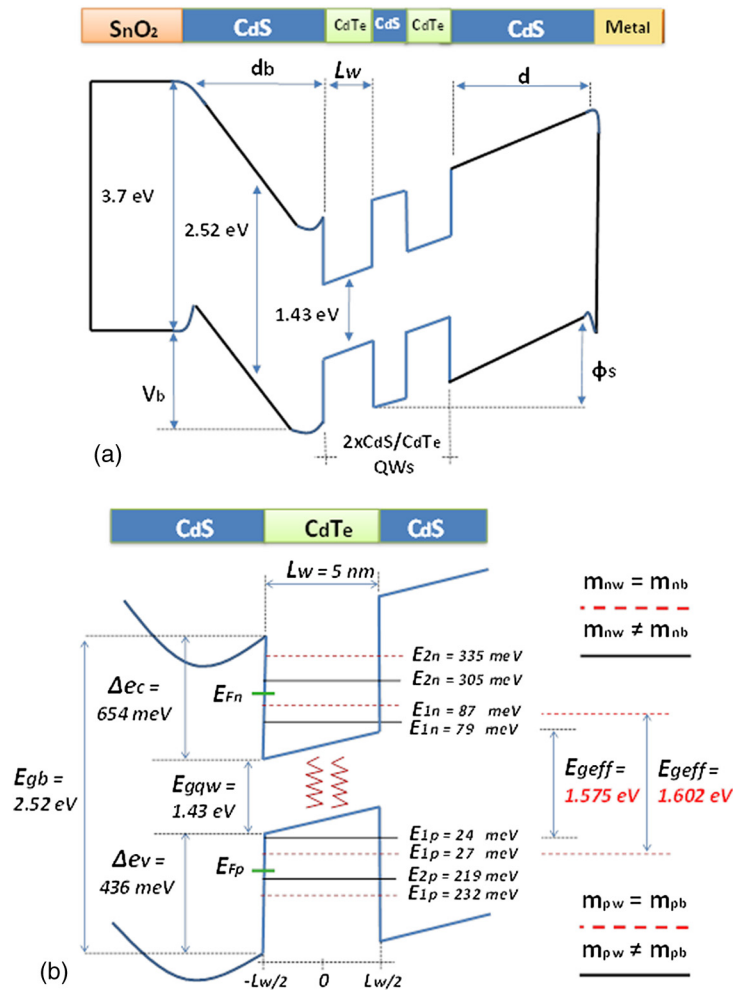


Fig. 2 Schematic energy-momentum diagram of a double CdS/CdTe QW absorber grown onto a SnO₂ substrate. (a) Structure under the influence of an applied electric field and (b) a 5-nm width expanded QW region under the influence of an applied electric field.

In addition, for a QW of width 5 nm, under the influence of an electric field, Fig. 2(b) illustrates the conduction and valence band with the odd and even quantized energy positions. The effective band gap ($E_{g\text{eff}}$) of the QW absorber was calculated as the addition of the CdTe band gap and the first energy level at the conduction and valence band, respectively.

For the conduction band of a single CdS well surrounded by CdTe barriers, Fig. 3 compares the QW energy levels calculated using different constant effective mass ($m_{nw}^* \neq m_{nb}^*$), with the energy levels calculated using similar constant effective mass ($m_{nw}^* = m_{nb}^*$). As can be observed from Fig. 3, all the calculated energy levels decrease with an increase in well width. The effective mass in CdS is greater than that in CdTe. Hence, the calculated energy levels using different constant effective mass are smaller than those calculated using similar constant effective mass. Figure 4 shows the calculated energy difference between the two models $\Delta E = E(m^* = \text{const}) - E(m^* = \text{differ})$, which suggest that the difference in energy ΔE decreases with increase in well width. The highest energy difference is given at the bottom energy level EC1, below 5 nm.

For the valence band, Fig. 5 compares the QW energy levels calculated using $m_{pw}^* \neq m_{pb}^*$, with the energy levels calculated using $m_{pw}^* = m_{pb}^*$. Similar to the trend observed in case of the conduction band, the energy levels decrease with increase in well width. Figure 6 shows the calculated energy difference between the two models $\Delta E = E(m^* = \text{const}) - E(m^* = \text{differ})$. Analogous to the observed in conduction band, the energy difference in valence band ΔE decreases with increase in well width. The highest energy difference is given at the bottom energy level E_{v1} , below 5 nm.

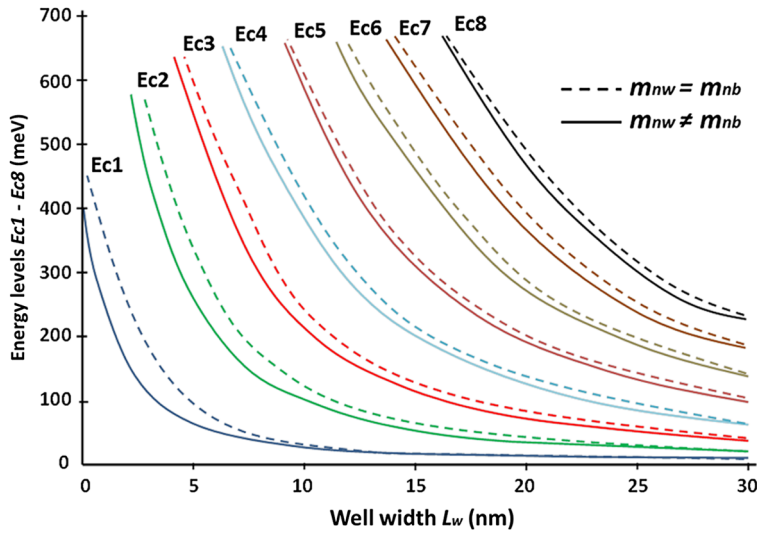


Fig. 3 Conduction band energy levels versus width of the QW for both the cases ($m_{nw}^* \neq m_{nb}^*$) continuous lines and ($m_{nw}^* = m_{nb}^*$) dashed lines.

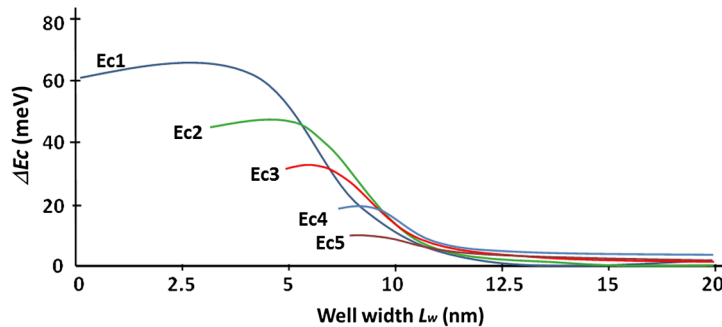


Fig. 4 Energy difference $\Delta E_n = E_n(m^* = \text{const}) - E_n(m^* = \text{differ})$ for the conduction band.

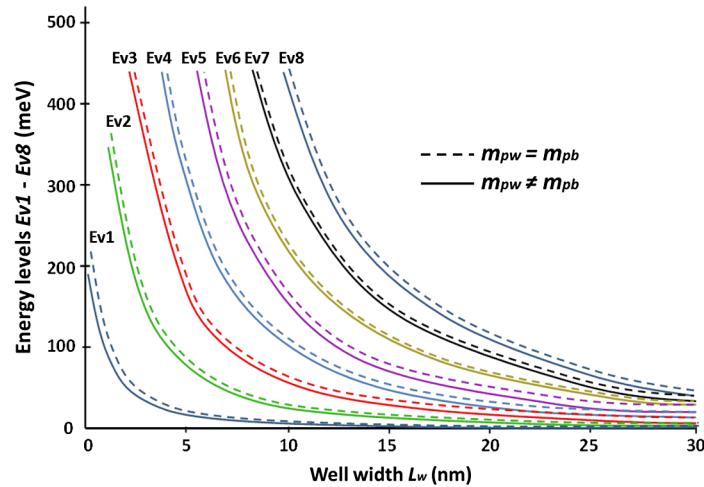


Fig. 5 Valence band energy levels versus width of the QW for both the cases ($m_{pw}^* \neq m_{pb}^*$) continuous lines and ($m_{pw}^* = m_{pb}^*$) dashed lines.

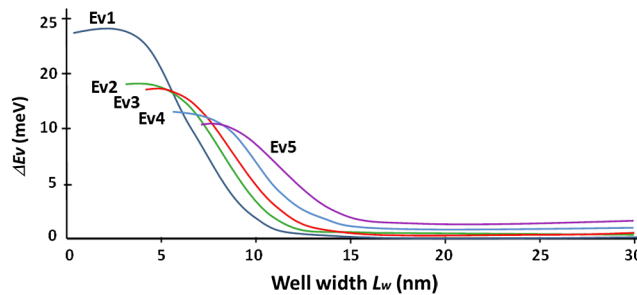


Fig. 6 Energy difference $\Delta E_n = E_n(m^* = \text{const}) - E_n(m^* = \text{differ})$ for the valence band.

For both the cases, namely, $m_{nw}^* \neq m_{nb}^*$ and $m_{nw}^* = m_{nb}^*$, Fig. 7 shows the comparison of the absorption spectra of a 5 nm CdS/CdTe QW calculated using Eq. (15). Absorption values higher than $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ are obtained in both the cases under the condition that the thickness of the CdTe active layer reaches 5 nm. This result is consistent with the theoretical and experimental results reported previously in the literature.¹⁶ In addition, Fig. 7 shows the rigid blue-shift of the absorption edge in both the cases, as the Fermi level moves into the conduction band. In this calculations, we considered $E_T = ah\bar{v}$, where $a = (mn/mp + 1)^{-1}$, and $h\bar{v} = h\nu - E_g - E_{1n} - E_{1p}$.

Figure 8 shows the difference in the calculated absorption coefficient between the two models, $\Delta\alpha = \alpha[E(m^* = \text{const})] - \alpha[E(m^* = \text{differ})]$, as the Fermi level moves above the band edge. It is observed that the difference $\Delta\alpha$ decreases with increase in the Fermi level. This is due to the effect caused in the Fermi-Dirac distribution, as a result of the increase in Fermi level. Also, $\Delta\alpha$ greater than $1.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ can be obtained, as the Fermi level approaches each band.

Figure 9 shows the difference in the calculated absorption coefficient between the two models, $\Delta\alpha = \alpha[E(m^* = \text{const})] - \alpha[E(m^* = \text{differ})]$, for a well of width 5, 10, and 20 nm, versus the number of QWs in the absorber structure. As can be seen from the figure, $\Delta\alpha$ increases with increase in the number of QWs. More quantitatively, for a QW of width 5 nm, $\Delta\alpha$ can reach a value of $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ for an absorber structure of 12 QWs. In addition, this figure clearly depicts the $\Delta\alpha$ dependence on QW width.

In the second part of the analysis, the effective-mass ratio $R = m_b^*/m_w^*$ was varied from 0.1 to 1.8 and its effect on the calculation of fundamental parameters was quantified. Figure 10 shows the variation of the first and second energy levels of the conduction and valence band, as the effective mass ratio R swings in the interval variation. A constant value of $0.2m_0$ in the barrier electron effective mass was considered, and the effective mass of the electron in the active layer

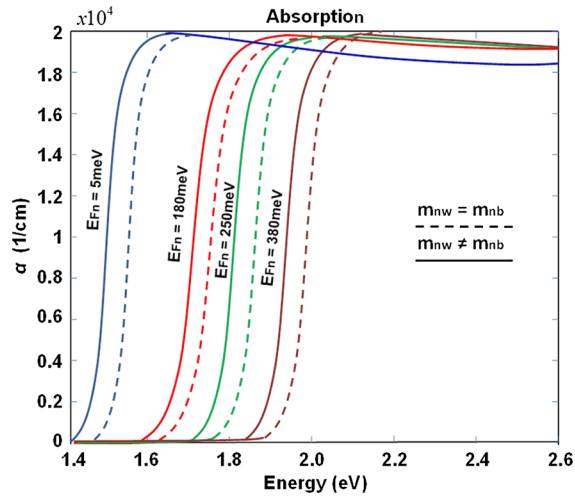


Fig. 7 Calculated absorption coefficient of a 5 nm CdS/CdTe quantum well (QW) as the Fermi level moves above the band edge.

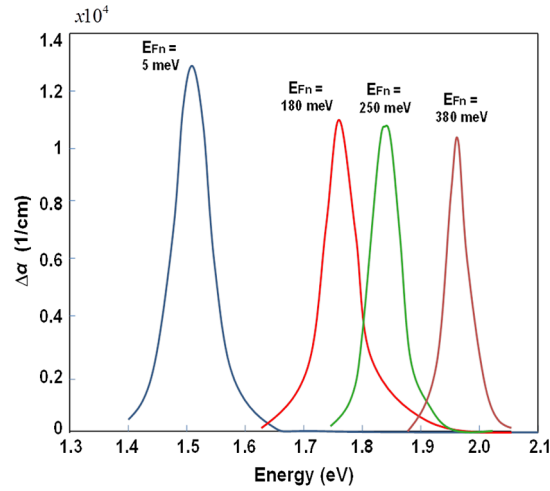


Fig. 8 Absorption coefficient difference $\Delta\alpha = \alpha(m^* = \text{const}) - \alpha(m^* = \text{differ})$ for a 5 nm CdS/CdTe QW as the Fermi level moves above the band edge.

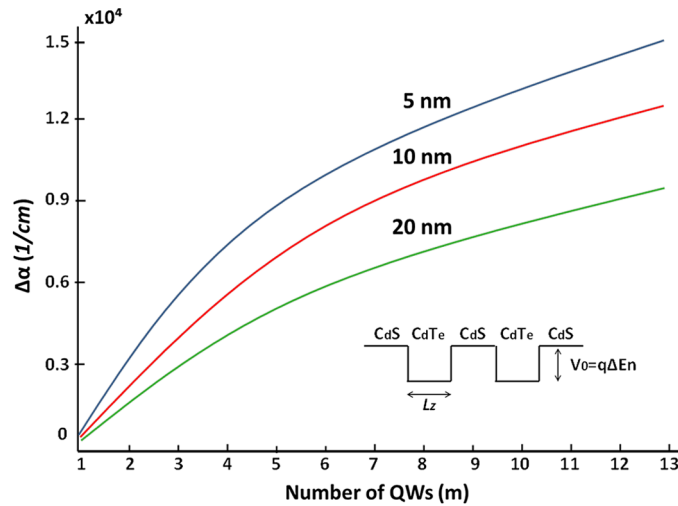


Fig. 9 Absorption coefficient difference $\Delta\alpha = \alpha(m^* = \text{const}) - \alpha(m^* = \text{diff})$ for a CdS/CdTe QW of width 5, 10, and 20 nm versus the number of QWs in the absorber structure.

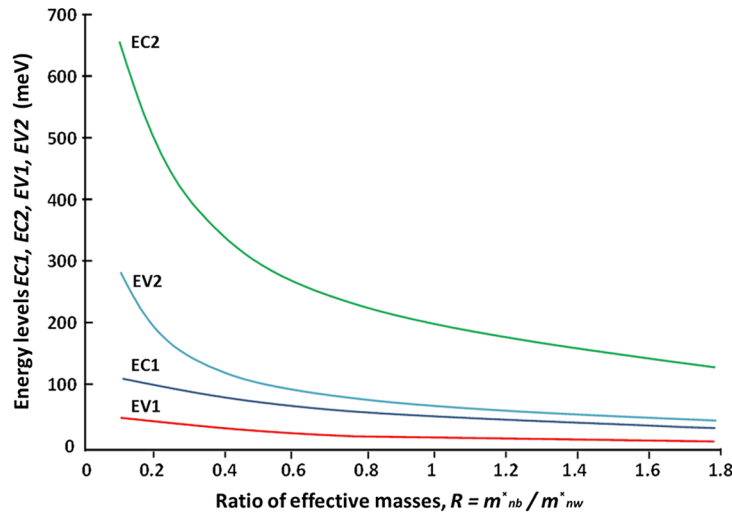


Fig. 10 Plot of the conduction band levels EC1 and EC2 and valence band levels EV1 and EV2 versus the ratio $R = m_b^*/m_w^*$ for a 5 nm active layer.

was varied to swing the interval variation. As can be seen from Fig. 10, the energy level values decrease rapidly with increase in the ratio R from 0.1 to 0.8. In addition, we could also observe a small change in energy level, for R greater than 0.8. But, most importantly, depending on the band of energy and effective mass ratio, failure to include the mismatch of electronic effective masses can lead to >30% shift in the real position of the eigenstate energy levels. In other terms, for the eigenstate EC2, the position can fluctuate between 150 and 650 meV.

Figure 11 shows the variation in the effective band gap ($E_{g\text{eff}}$) and the optical transition wavelength (λ_{eff}) as the effective mass ratio R swings from 0.1 to 1.8. As can be seen from the figure, $E_{g\text{eff}}$ decreases rapidly with increase in R , whereas λ_{eff} increases with increase in R . Figure 12 shows the variation of the quasi-Fermi levels at the conduction and valence band as a function of change in the effective mass ratio. Small changes in the position of E_{Fn} and E_{Fp} are observed as the ratio R swings between 0.1 and 1.4. With further increase in R above 1.4, there is a rapid increase in the position of E_{Fn} and E_{Fp} . Depending on the energy band, failure to include the mismatch of electronic effective masses can lead to >40% shift in the real position of quasi-Fermi levels E_{Fn} and E_{Fp} . In other terms, for the conduction band, the position of E_{Fn} can fluctuate between 130 and 280 meV.

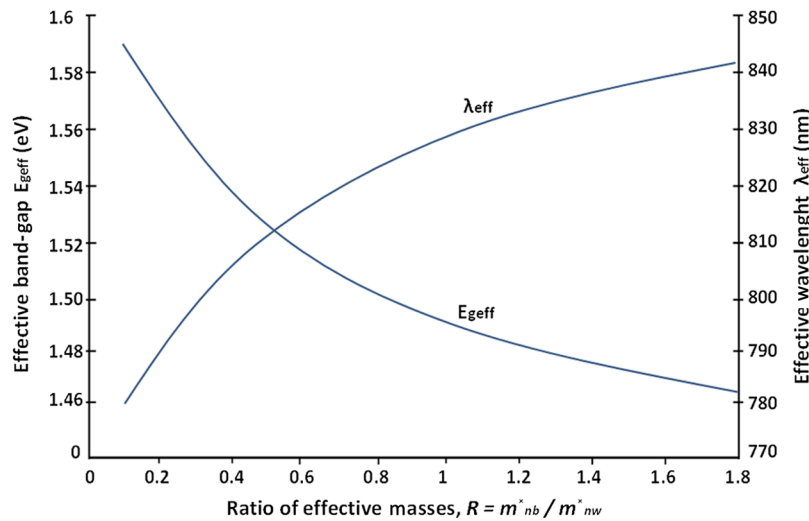


Fig. 11 Plot of the effective band gap ($E_{g\text{eff}}$) and the effective wavelength (λ_{eff}) versus the ratio $R = m_b^*/m_w^*$ for a 5 nm active layer.

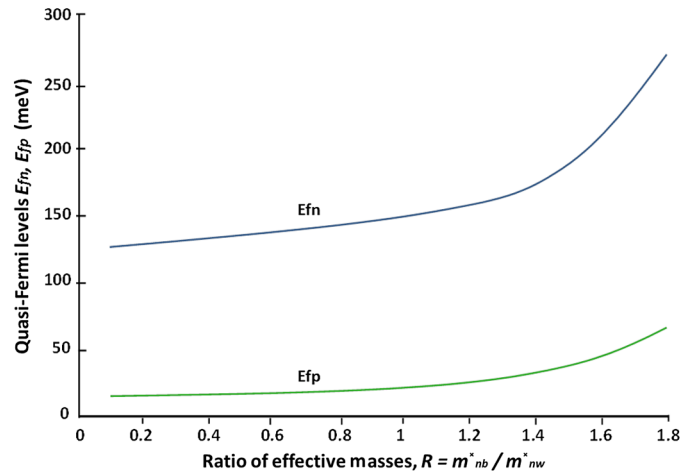


Fig. 12 Plot of the quasi-Fermi levels E_{Fn} and E_{Fp} versus the ratio $R = m_b^*/m_w^*$ for a 5 nm active layer QW.

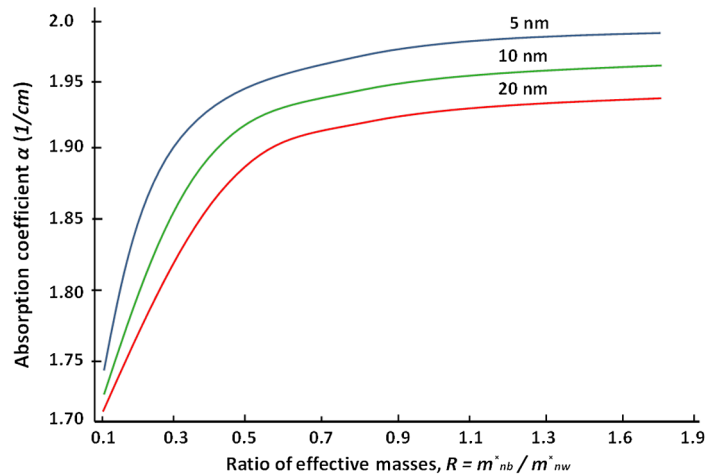


Fig. 13 Plot of the quasi-Fermi levels E_{Fn} and E_{Fp} versus the ratio $R = m_b^*/m_w^*$ for a 5 nm active layer QW.

Figure 13 shows the variation of absorption coefficient α with respect to the changes in the effective mass ratio R for QW with different width of active layer. As can be seen from this figure, α increases rapidly with the ratio R varying from 0.1 to 0.5. Conversely, small change in α is observed as the ratio R overpasses 0.5. Depending on the width of the active layer, failure to include the mismatch of electronic effective masses can lead to $>12\%$ shift from its real value. In other terms, the α of QW with a 5 nm active layer QW can fluctuate between 1.74×10^4 and 2×10^4 1/cm.

4 Conclusions

In the design and analysis of nanophotonic devices, it is highly essential to include the mismatch in the effective mass of the carrier across the heterojunction, the overlooking of which can lead to significantly erroneous results in the calculation of fundamental device parameters. Therefore, in this study, we have considered the electron and hole effective mass mismatch between the well and the barriers, and proposed a formulation for determining the effect of considering the mismatch on the calculation of fundamental parameters for a CdS/CdTe multiple-coupled well device structure. The calculations were performed by assuming two cases. In the first case, the difference of using the same and different constant values in electron and hole effective

mass was quantified. In the second case, the effective mass ratio $R = m_b^*/m_w^*$ was varied from 0.1 to 1.8 and its effect on the calculation of fundamental parameters was quantified.

In the first case, the effective mass in CdS is greater than the effective mass in CdTe. Therefore, all the calculated QW energy levels using $m_w \neq m_b$ are smaller than the energy levels calculated using $m_w = m_b$. Hence, an energy-shift in effective band gap is observed between the two models. This energy-shift in effective band gap represents a wavelength-shift in the fundamental-transition wavelength. The size of this wavelength-shift depends on the width of the QW. In addition, as the Fermi level moves into the conduction band, we could observe a rigid blue-shift of the absorption edge for both similar and different effective masses. The calculated difference in absorption coefficient ($\Delta\alpha$) decreases with increase in the Fermi level. This is due to the effect caused in the Fermi-Dirac distribution, as a result of the increase in Fermi level. Furthermore, it was found that $\Delta\alpha$ increases with increase in the number of QWs in the absorber structure. The observed increase of $\Delta\alpha$ is due to the increase in α , as the absorbance active region increases with increase in the number of wells.

In the second case, calculations demonstrated that failure to include the mismatch of electronic effective masses could lead to >30% shift from the real position of the eigenstate energy levels, and >40% shift in the real position of quasi-Fermi levels E_{Fn} and E_{Fp} . In addition, calculations demonstrate that, depending on the width of the QW active layer, the absorption coefficient value can shift >12% from its real value.

Although the numerical results presented in this study focus on CdS/CdTe material system, the procedure proposed in this study can also be extended to other material systems. More importantly, beyond improving the existing device design techniques, the procedure demonstrated in this study is clearly useful in designing next-generation nanophotonic devices.

References

1. L. Jian et al., "Optics of CdS/CdTe thin-film photovoltaic," *IEEE J. Photovoltaics* **1**(2), 187–193 (2011), <http://dx.doi.org/10.1109/JPHOTOV.2011.2167959>.
2. J. G. Werthem et al., "Surface preparation effects on efficient indium-tin-oxide-CdTe and CdS-CdTe heterojunction solar cells," *J. Appl. Phys.* **54**(5), 2750–2756 (1983), <http://dx.doi.org/10.1063/1.332302>.
3. M. Wimbor, A. Romeo, and M. Igalson, "Electrical characterization of CdS/CdTe photovoltaic devices," *Opto-Electron. Rev.* **8**(4), 375–377 (2000).
4. S. H. Demtsu and J. R. Sites, "Quantification of losses in thin-film CdS/CdTe solar cells," in *31st IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (PVSC'05)*, pp. 347–350 (2005).
5. A. Rios-Flores et al., "Procedure to obtain higher than 14% efficient thin film CdS/CdTe solar cells activated with HCF₂Cl gas," *Solar Energy* **86**(2), 780–785 (2011), <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2011.12.002>.
6. T. Potlog et al., "Thickness dependent properties of CdS/CdTe hetero-photo-element," in *Proc. of Semiconductor Conference (CAS'02) IEEE*, Vol. 1, pp. 223–226 (2002).
7. R. Kapadia, Z. Fan, and A. Javey, "Design constraints and guidelines for CdS/CdTe nanopillar based photovoltaics," *Appl. Phys. Lett.* **96**(10), 103116 (2010), <http://dx.doi.org/10.1063/1.3340938>.
8. L. A. Kosyachenco et al., "Effect of absorber layer parameters on charge collection in thin-film CdS/CdTe solar cell," in *33rd IEEE Photovoltaic Specialist Conf. (PVSC'08)*, pp. 1–4 (2008).
9. J. R. Villa-Angulo, R. Villa-Angulo, and C. Villa-Angulo, "Photon absorption coefficient for a low-dimensional CdS/CdTe absorber by a partial K-selection approach," *J. Nanophotonics* **7**(1), 073099 (2013), <http://dx.doi.org/10.1117/1.JNP.7.073099>.
10. O. Vigil-Galan et al., "A study of the optical absorption in CdTe by photoacoustic spectroscopy," *J. Mater. Sci.* **42**(3), 7176–7179 (2007), <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-1246-6>.
11. V. V. Mitin, D. I. Sementson, and N. Z. Vagidob, *Quantum Mechanics for Nanostructures*, Cambridge University, New York (2010).
12. P. Harrison, *Quantum Well, Wires and Dots*, 2nd Ed., Wiley, Chichester, England (2005).

13. G. W. Taylor, "A new theoretical approach for the quantum well semiconductor laser," *Prog. Quantum Electron.* **16**(2), 73–133 (1992), [http://dx.doi.org/10.1016/0079-6727\(92\)90001-C](http://dx.doi.org/10.1016/0079-6727(92)90001-C).
14. J. Yao et al., "Intersubband absorption in modulation doped heterostructures," *J. Appl. Phys.* **108**(1), 013104 (2010), <http://dx.doi.org/10.1063/1.3436595>.
15. G. W. Taylor, "Theory of operation of the quantum-well injection laser without k selection," *J. Appl. Phys.* **70**(5), 2508–2535 (1991), <http://dx.doi.org/10.1063/1.349408>.
16. G. Agostinell, D. L. Batzner, and M. Burgelman, "An alternative model for V, G and T dependence of CdTe solar cells IV characteristics," in *29th IEEE Photovoltaic Specialist Conf. (PVSC'02)*, pp. 744–747 (2002).

José R. Villa-Angulo received the BS degree in electronic engineering from the Sonora Institute of Technology, Mexico, in 1993. He is currently working toward the PhD degree in science in the Institute of Engineering of the University of Baja California. His research interests include low-dimensional and nano-semiconductor materials for photonics and biophotonics applications.

Rafael Villa-Angulo received the BS degree in electrical engineering from the University of Baja California, México, in 1995, the MS degree in computer science from the Center for Scientific Research and Higher Education at Ensenada (CICESE), México, 2002, and the PhD degree in bioinformatics from George Mason University, Manassas, Virginia, in 2009. Since 1993, he has been a professor at the Engineering Institute of the University of Baja California. His research interests include the development of algorithms for bioinformatics and the design and implementation of instruments for biophotonic measurements.

Karina Solorio-Ferrales received the BS degree in industrial engineering from the Mexicali Institute of Technology, Mexico, in 1999. She is currently working toward the PhD degree in science in the Institute of Engineering of the University of Baja California. Her research interests include optical and thermal properties of nanomaterials for biophotonics applications.

Silvia E. Ahumada-Valdez received the BS degree in computer systems, the MS degree in systems engineering and the PhD in science from the University of Baja California, Mexico, in 1993, 1999, and 2007, respectively. Since 1985, she is professor at the Institute of Engineering at the University of Baja California. Her research interests include the development of computing algorithms for bioinformatics and biophotonics process.

Carlos Villa-Angulo received the BS degree in electronic engineering from the Sonora Institute of Technology, Mexico, in 1994, the MS degree in electronic engineering from the University of Baja California, Mexico, in 2004, and the PhD degree in electrical engineering from the University of Connecticut, USA, in 2009. He is professor at the Institute of Engineering at the University of Baja California. His research interests include high speed (40 to 100 Gb/s) optoelectronics switching, and low dimensional and nano-semiconductor materials for photonics and biophotonics applications.

ANEXO 3

(Diseño, fabricación y caracterización de celdas-solares fotovoltaicas heteroestructuradas con nanopartículas de Telurio de Cadmio (CdTe) y películas delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS))



Diseño, fabricación y caracterización de celdas-solares fotovoltaicas hetero-estructuradas con nano-partículas de Telurio de Cadmio (CdTe) y películas delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS)



José Ramón Villa Angulo, Carlos Villa Angulo, Rafael Villa Angulo, Silvia E. Ahumada
Laboratorio de Física Aplicada, Instituto de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, MX

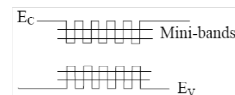
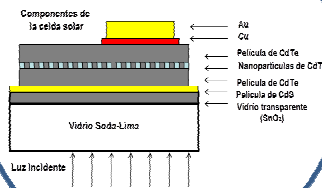
Introducción: La nanotecnología es uno de los dispositivos que promete una gran aplicación por su fuente de energía renovable (solar) y protección al medio ambiente. Se establecerá un sistema nano-hetero-estructurado que basado en el efecto foto-eléctrico se optimizará la captura electrónica con el depósito de nano-partículas entre las nano-filmillas. Se plantea desarrollar una base teórica para el entendimiento de los foto-efectos de Nano-estructuración así como la caracterización e implementación de la celda solar fotovoltaica.

Objetivos generales del proyecto:

El objetivo general de este proyecto de investigación es desarrollar una base teórico-práctica para el diseño, simulación, fabricación y caracterización de celdas solares fotovoltaicas hetero-estructuradas con nano partículas de Telurio de Cadmio (CdTe) y películas delgadas de Sulfuro de cadmio (CdS)

Objetivos particulares:

- ✓ Desarrollar una base teórica para el diseño de celdas solares fotovoltaicas hetero-estructuradas con nano partículas de CdTe y películas delgadas de CdS.
- ✓ Identificar y entender el comportamiento de las de celdas solares fotovoltaicas hetero-estructuradas mediante la simulación de los procesos foto-eléctricos involucrados (con énfasis en hetero-estructuras con nano-partículas de CdTe y películas delgadas de CdS).
- ✓ Fabricar nano-partículas de CdTe usando procesos de deposición química o baño químico.
- ✓ Caracterizar las nano-partículas resultantes en el punto anterior.
- ✓ Estudiar y simular el comportamiento de películas delgadas de CdTe con nano-partículas.
- ✓ Implementar y caracterizar parcialmente celdas solares fotovoltaicas hetero-estructuradas con nano-partículas de CdTe y películas delgadas CdS.
- ✓ Divulgar los resultados obtenidos.



Metodología:

Base Teórica (Física cuántica y teoría de semiconductores)

- ✓ Entendimiento del movimiento del electrón (Ecuación de Schrodinger)
- ✓ Estados discretos de Energía
 - Electrón confinado al plano
 - Electrón confinado en 2 dimensiones (Cable cuántico)
 - Electrón confinado en 3 dimensiones (Punto cuántico)

Implementación (deposito de baño químico)

- ✓ Substrato de Vidrio conductor (Vidrio-SnO₂:F)
 - Contacto frontal de la celda solar
- ✓ Semiconductor tipo-n sulfuro de cadmio (CdS)
 - Material emisor o semiconductor "ventana"
- ✓ Semiconductor tipo-p de Telurio de Cadmio (CdTe)
 - Material absorbente o semiconductor "activo"
- ✓ Contactos posteriores de cobre-oro (Cu-Au)

Resumen y comentarios

Dentro de los principales resultados y productos esperados en el desarrollo de este proyecto son: un marco teórico para el diseño, simulación y caracterización de celdas solares fotovoltaicas hetero-estructuradas con nano partículas de Telurio de Cadmio (CdTe) y películas delgadas de Sulfuro de cadmio (CdS). Diseños, implementaciones y caracterizaciones de celdas solares resultantes de la base teórica desarrollada. Artículos en revistas arbitradas, presentaciones en congresos (nacionales y/o internacionales), patentes, entre otros.

[1] International Energy Agency Renewable In Global Energy Supply (November 2005).
 [9] Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamental and Applications. Tom Markvart & Luis Castañer, Elsevier 2003, pp. 352.
 [10] G. Sankala, P. Thilkan and C. Subramanian. Solar Energy Materials & Solar Cell 62, (2000) 275-283.
 [14] M. P. Rogallo, Desarrollo de celdas solares prototipo de CdTe con CdS procesado por baño químico. Instituto Politécnico nacional, (2007).
 [5] D. Casano, Solid State Electron 8, (1969), 217-222.
 [6] Wu, X. et al.: 10.5% efficient CdS/CdTe polycrystalline thin film solar cell, Proc. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Munich (2001), pp. 695-698.