

Desarrollo de células solares de banda intermedia. Resumen extenso

En el año 1997 A. Luque y A. Martí presentaron [Lu97a] un novedoso concepto de célula solar que, andando el tiempo, se ha dado en llamar “célula solar de banda intermedia” [Lu00, Lu01a]. Apunta este convertidor fotovoltaico a superar el conocido límite de eficiencia de la célula convencional de un “gap” (1G) que, según los más recientes cálculos [Ar94b], es 40,7 %. La idea se pergeñó cuando estudiaban éstos los límites termodinámicos de la conversión fotovoltaica. Una célula solar basada en un hipotético semiconductor que tuviese una “banda intermedia” (BI), situada en lo que de otra manera sería su banda de energía prohibida o gap, E_G , permitiría utilizar para la conversión fotovoltaica fotones de energía $E < E_G$ que, en una célula de un gap, se desperdician irremisiblemente. Obsérvese en la Figura 1 (b) cómo la absorción del fotón (1) produce la transición de un electrón desde la banda de valencia (BV) hasta la BI, mientras que la del (2) excita un electrón desde la BI hasta la banda de conducción (BC). Tal mecanismo, unido al usual de generación de pares electrón-hueco producido por la absorción de fotones de energía $E > E_G$, debería auspiciar un aumento de la corriente fotogenerada. Propusieron además que este sistema de tres gases de electrones (los correspondientes a las tres bandas citadas) acoplados radiativamente debería poder describirse mediante *tres* pseudoniveles de Fermi, y que la tensión a la que se inyectaría esa (mayor) corriente sería [Lu97a]:

$$V = \frac{\mu_{CV}}{e} = \frac{E_{FC} - E_{FV}}{e} = \frac{(E_{FC} - E_{FI}) + (E_{FI} - E_{FV})}{e} = \frac{\mu_{CI} + \mu_{IV}}{e} \quad (1)$$

E_{FC} , E_{FI} y E_{FV} representan, respectivamente, los pseudoniveles de Fermi correspondientes a los gases de electrones en las bandas de conducción, intermedia y de valencia. e es la carga eléctrica del electrón. μ_{YX} es el potencial químico de la radiación luminiscente que se origina cuando los pares electrón-hueco, en dos bandas cualesquiera Y y X , recombinan de forma radiativa. Con éstos y otros conceptos, en los que entraremos posteriormente, Luque y Martí establecieron que el límite de eficiencia de la célula de BI es 63,17 % (“teoría o límite LM”).

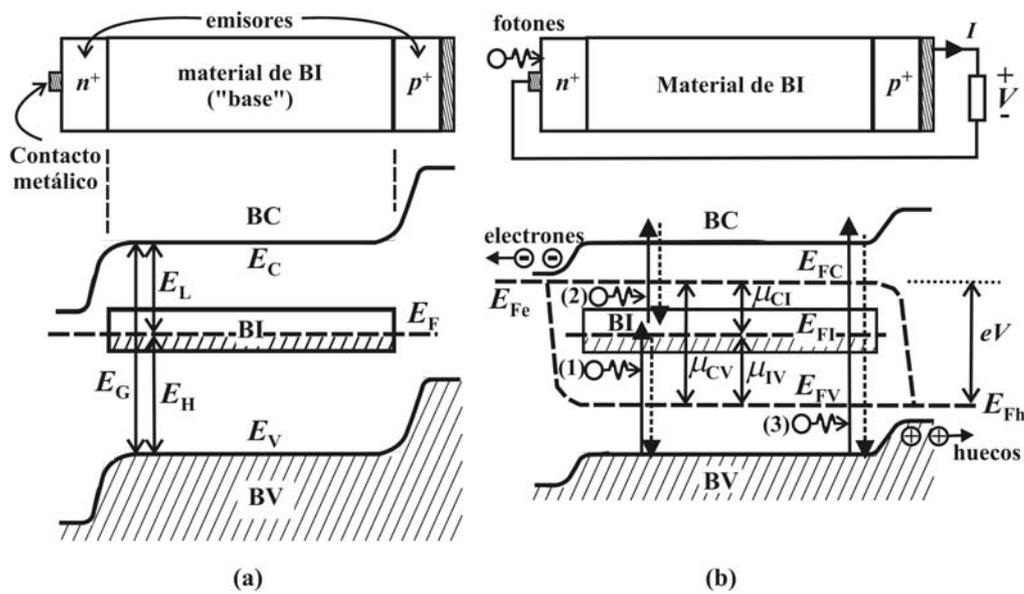


Figura 1. (a) Estructura de bandas de energía de una célula de banda intermedia (BI) en equilibrio. La estructura elemental del dispositivo consiste en un material de BI, llamado “base”, colocado entre dos capas de semiconductor tipo n^+ y p^+ llamadas “emisores”. (b) Diagrama en desequilibrio. Obsérvese cómo de los emisores ideales representados sólo se extraen electrones por el n^+ y huecos por el p^+ . E_{Fe} y E_{Fh} representan los pseudoniveles de Fermi de portadores mayoritarios en los emisores n^+ y p^+ , respectivamente.

Adviértase que, mientras que para describir el funcionamiento de una célula al uso sólo se emplean dos gases de electrones (los de conducción y de valencia) y sus correspondiente pseudoniveles de Fermi (E_{Fe} y E_{Fh}), en una célula de BI se utilizan los tres mencionados previamente (E_{FC} , E_{FI} y E_{FV}). Junto a ésta hay otras dos hipótesis fundamentales, a saber:

a) La recombinación entre las tres bandas debe ser predominantemente de naturaleza radiativa.

b) La BI tiene que estar eléctricamente aislada de los contactos externos. Para conseguir inyectar la fotocorriente (que es mayor que la de la célula de un gap gracias a la absorción, en dos pasos, a través de la BI, de fotones de energía menor que el gap), sin reducir por ello la tensión, se necesita que el semiconductor de BI esté entre dos láminas de semiconductor “convencional”, tipos n^+ y p^+ respectivamente, que llamaremos “emisores” [Lu00a]. La Figura 1 (b) ilustra cómo la tensión V está determinada por la separación entre el pseudonivel de Fermi de electrones en el emisor n^+ , E_{Fn} , y el de huecos en el p^+ , E_{Fp} .

Ésta es decididamente la clave del concepto puesto que de nada serviría acrecentar la corriente de cortocircuito, I_{SC} , si se hiciese a expensas de menguar la tensión de circuito

abierto, V_{OC} . Es precisamente ése el problema del que adolecen otros conceptos que también aspiran, aún sin conseguirlo, a utilizar fotones de energía $E < E_G$ para mejorar la eficiencia de la conversión fotovoltaica. Un ejemplo representativo de éstos es el constituido por la célula de “múltiples pozos cuánticos” (MQW) [Ba90]. Dado que un pozo cuántico confina los portadores de carga eléctrica única y exclusivamente en una dirección (en la de crecimiento de la lámina), su densidad de estados es una función continua y *no* nula para todos aquellos valores de energía mayores que los correspondientes a los estados permitidos en el pozo. La consecuencia drástica es que, mediante la correspondiente emisión de fonones, los portadores fotogenerados pierden muy rápidamente su exceso de energía con respecto a los estados de mínima energía del pozo. Por eso sólo existen dos gases de portadores (los de electrones y huecos) y su gap efectivo se reduce al correspondiente entre las “sub-bandas” de electrones y de huecos en el pozo. Aumenta pues I_{SC} a expensas de reducir V_{OC} .

El propósito de esta tesis es el desarrollo de células de banda intermedia, tanto en lo concerniente a una mejor comprensión de la física del dispositivo, como en el diseño y obtención de un primer prototipo en el que poder probar (o, en su caso, refutar) de forma experimental los principios de funcionamiento esbozados. Compendia y resume nuestras principales publicaciones [Cu00a, Cu00b, Cu00c, Cu01a, Cu01b, Cu01c, Cu02, Cu03a, Cu03b, Cu03c, Cu03d, Cu03e, Cu04a, Cu04b, Cu04c, Cu04d, Cu04e, Lu00, Lu01b, Lu01c, Lu02a, Lu02b, Lu02c, Lu03a, Lu03d, Lu04b, Lu04c, Ma99, Ma01a, Ma01b, Ma02a, Ma02b, Ma04a, Ma04b]. Hemos organizado sus contenidos agrupándolos en seis capítulos que, muy concisamente, introducimos en los siguientes párrafos.

1) Absorción de fotones de energía inferior al gap y mejora de la eficiencia de conversión fotovoltaica. Revisamos otros conceptos fotovoltaicos, algunos aparentemente similares, que también pretenden utilizar fotones de energía inferior al gap para incrementar la eficiencia. En [Cu03a] realizamos una comparativa más amplia de todos ellos.

2) Modelo radiativo avanzado de la célula solar de banda intermedia. Después de explicar el significado físico de sus hipótesis y demostrar su consistencia termodinámica, presentamos un modelo más refinado que permite predecir qué efectos aparecen y en qué cuantía cuando el dispositivo abandona alguna de las restricciones que lo enmarcan en su funcionamiento ideal. Una de esas “no idealidades”, que resulta ser de particular importancia, es el llamado “solapamiento entre los coeficientes de absorción” y de cuyas consecuencias hemos publicado en [Cu03d].

3) Otros refinamientos del modelo. Incluimos el efecto cruzado de las posiciones relativas de los tres pseudoniveles de Fermi y de la anchura de la BI sobre los mecanismos de absorción y de emisión de luz. Bajo ciertas condiciones extremas el modelo predice la aparición de emisión estimulada. También se esboza un caso particular de recombinación Auger entre la BI y la de valencia que se traduce en cierta generación por impacto causada por la excitación de electrones desde la banda intermedia a la de conducción. En [Lu03a] hemos desarrollado un estudio más detallado.

4) Implementación de la célula de BI mediante puntos cuánticos. Aunque un pozo cuántico permite obtener un nivel de energía para el electrón en el interior del gap del material que actúa como “barrera” de los portadores de carga eléctrica, sería, sin embargo, extremadamente difícil conseguir que coexistiesen tres gases de electrones acoplados radiativamente. Debido a la prevalencia de la interacción electrón-fonón (sobre la electrón-fotón), los electrones del “continuo” y del pozo constituyen, de hecho, el mismo gas. En cambio, y aunque existe cierta controversia en la comunidad científica especializada en dispositivos basados en puntos cuánticos (por un lado, la de los láseres, por otro, la de los fotodetectores de radiación infrarroja), mediante un diseño adecuado de una matriz de puntos cuánticos, podría conseguirse disminuir la probabilidad de la interacción electrón-fonón. Creemos que tal fenómeno sería posible basándonos en el hecho de que un punto cuántico confina los portadores de carga eléctrica en las tres direcciones del espacio (un pozo lo hace solo en una), siendo sus respectivas densidades de estados discretas, lo que, a la postre, permitiría la existencia de “sub-gaps” de energía (¡con densidad de estados nula!) entre los estados “confinados” y los de los extremos de las bandas. Conllevaría ello la reducción del porcentaje de electrones de conducción que pierden su exceso de energía y de momento mediante la emisión de fonones. Este fenómeno es conocido con el nombre de efecto “bottleneck” en la literatura científica especializada en láseres y fotodetectores de radiación infrarroja fabricados con puntos cuánticos.

5) Diseño de un prototipo y experimentos. Se fabrica éste mediante “epitaxia” por haces moleculares (MBE), aprovechando los fenómenos de crecimiento “espontáneo” de los puntos cuánticos y de su “auto-organización”, que son propios del modo de crecimiento “Stranski-Krastanow” (SK). Los puntos cuánticos están hechos de InAs y están alojados, embutidos en una matriz de GaAs que actúa como material barrera. En este capítulo resumimos sucintamente nuestra investigación [Cu00a, Cu00b, Cu00c, Cu01a, Cu01b, Cu01c, Cu02,

Cu03a, Cu03b, Cu03c, Cu03d, Cu03e, Cu04a, Cu04b, Cu04c, Cu04d, Cu04e, Lu04a, Lu04b, Lu04c, Ma99, Ma00, Ma01a, Ma01b, Ma02a, Ma02b, Ma03a, Ma04a, Ma04b] sobre el modelado y diseño del tamaño de los puntos, la densidad de los mismos y el método de dopado para conseguir llenar de electrones la mitad de los estados en los puntos cuánticos. De las medidas de eficiencia cuántica (QE) se obtiene que I_{SC} aumenta debido a la absorción de fotones de baja energía a través de la BI. Nuestra interpretación del espectro de electroluminiscencia (EL) sugiere la existencia de tres pseudoniveles de Fermi [Lu03d, Lu04c].

1. Absorción de fotones de energía inferior al gap y mejora de la eficiencia de conversión fotovoltaica

A bote pronto, todos asentaríamos a la afirmación de que entre “eficiencia de conversión fotovoltaica” y “niveles de energía próximos a la mitad del gap” (“mid-gap levels” o “trampas”) existe *contradictio in terminis*. En efecto, en el ámbito de la ciencia y tecnología de células solares existe la convicción de que tales niveles degradan gravemente el rendimiento de las mismas al favorecer la recombinación “no-radiativa” de tipo Shockley-Read-Hall (SRH) [Sh52, Ha51, Ha52]. Pero, al mismo tiempo, ha habido y hay propuestas y líneas de investigación que defienden el uso de los mismos como un mecanismo para la mejora del rendimiento. Tratamos aquí de desbrozar esta aparente contradicción y otros aspectos un tanto desconcertantes.

La utilización de un nivel de energía (y no de una banda) en el interior del gap de un semiconductor, con el propósito de absorber fotones de energía inferior a éste e incrementar así la eficiencia, fue sugerido en 1960 por M. Wolf [Wo60]. Sin embargo su propuesta, que constituyó posteriormente la base argumental de las llamadas células IPV (“impurity photovoltaic”) [Ke94a, Ke94b], recibió una pronta y crítica contestación [Sh61, Gü70, Wü93]. Argumentaban éstos que los niveles de impurezas en el interior del gap desatarían un torrente de recombinación no-radiativa que, irremisiblemente, terminaría reduciendo la eficiencia.

Entendemos que la causa de que la recombinación a través de una trampa sea no radiativa radica en el hecho de que la función de onda del electrón en ella está extremadamente *localizada* alrededor de la impureza, pero *extendida* a todo el volumen del sólido cuando pertenece a un estado en las bandas. Puesto que el elemento de matriz de una transición radiativa desde un estado inicial en la BC hasta el final en la impureza es proporcional a la integral de solapamiento de sus correspondientes funciones de onda, su probabilidad de ocurrencia es extremadamente pequeña. Llama poderosamente la atención el hecho de que la

energía de los fonones ópticos en un semiconductor sea del orden de unas pocas decenas de meV (típicamente 30 meV) mientras que la pérdida de energía de un electrón al ser capturado por una trampa sea del orden de 1 eV. Que el electrón y un número elevado de tales fonones interactúen simultáneamente es un suceso extremadamente improbable. ¿Cómo explicar pues la prevalencia de la recombinación no-radiativa? Cuando una trampa captura un electrón adquiere, “repentinamente”, una densidad de carga extraordinariamente elevada (puesto que está muy localizada en tan sólo una pocas veces la constante de red del sólido matriz). La perturbación es de tal magnitud que se traduce en una violenta vibración que afecta a los átomos de la red cercanos a la impureza y cuya amplitud se va amortiguando: el exceso de energía y momento cristalino se cede pues a la red (“lattice relaxation” [Li94]) mediante una secuencia de vibraciones (“multifonón”) [He77, Pi89]. Además de esta teoría existe otra, conocida como recombinación en “cascada” [La60], según la cual el electrón es capturado en primera instancia en el estado más excitado de la impureza y, a continuación, pierde su energía en forma de calor en una secuencia (o “cascada”) de transiciones hacia niveles más internos.

El carácter localizado de la función de onda del electrón en una trampa determina que la recombinación radiativa a través de ella sea pues despreciable. Por el contrario, si los valores de energía permitidos a los electrones en el interior del gap corresponden ahora a los de una *banda*, podemos afirmar que:

1) La función de onda en ellos está extendida a todo el volumen del sólido, aumentando así el valor de su posible solapamiento con la de los estados en las bandas de valencia y de conducción.

2) Las vibraciones están ahora cuantizadas y cabe esperar que sean del orden de decenas de meV.

Ambos hechos reducen la probabilidad de que la recombinación ocurra de forma no radiativa.

Resulta muy razonable preguntarse si puede existir un sólido con una banda intermedia parcialmente llena de electrones, o lo que es lo mismo, con el nivel de Fermi situado en el interior de dicha banda. Tratando de contestar este interrogante ha surgido una línea de investigación cuya estrategia consiste en explorar qué estructuras cristalinas, qué átomos y en qué posiciones de las mismas se deben colocar éstos para tener una estructura de bandas como la buscada. C. Tablero *et al* han obtenido muy recientemente, mediante cálculos *ab-initio*, que el Ga₄As₃Ti exhibe una banda intermedia con el nivel de Fermi situado en su interior [Ta02,

Wa02, Ta03b, Ta03c, Fe03]. No obstante queda aún por determinar si tal compuesto es termodinámicamente estable y, si lo es, qué tecnologías podrían utilizarse para obtenerlo.

Como hemos mencionado en la introducción de este resumen, la célula MQW propuesta por K. Barnham y G. Duggan [Ba90] pretende también sacar partido de la absorción de fotones de baja energía, si bien ha encontrado una fuerte contestación. G.L. Araujo *et al* probaron que la eficiencia límite de la célula MQW no puede superar la de la célula de un gap [Ar94a, Ra94]. Nosotros mismos demostramos que el modelo propuesto por Barnham y Duggan violaba la Segunda Ley de la Termodinámica [Lu01b]. G. Anderson [An02] ha revisado críticamente el concepto de célula MQW que, no obstante, sigue siendo un área de profusa investigación. Por ejemplo, muy recientemente, C. Honsberg ha calculado diferentes parámetros de células MQW asumiendo que los electrones se bombean, previo paso por estados intermedios, hasta la BC gracias a la absorción de dos fotones [Ho03], utilizando, en este sentido, una argumentación similar a la del modelo de la célula de BI.

En este orden de cosas, la irrupción del concepto de célula de BI ha reconducido el de la célula IPV por la senda establecida en la teoría LM. Destacan sobremedida los trabajos de A.S. Brown sobre el funcionamiento de la célula IPV con varios niveles en el gap [Br01a, Br01b, Br02a, Br02b]. Para llevarlo a la práctica, G. Beaucarne *et al* sugieren semiconductores de gap ancho, entre 1.9 y 2.5 eV (por ejemplo β -SiC), y niveles de energía —generados por impurezas de naturaleza aún desconocida— que produzcan mayoritariamente recombinación de tipo radiativo [Be02]. M.A. Green y A.S. Brown han extendido el concepto de célula de BI al de una con varias bandas intermedias [Gr01, Br03].

En los Capítulos 2–5 resumimos nuestras contribuciones al desarrollo de células de banda intermedia [Cu00a, Cu00b, Cu00c, Cu01a, Cu01b, Cu01c, Cu02, Cu03a, Cu03b, Cu03c, Cu03d, Cu03e, Cu04a, Cu04b, Cu04c, Cu04d, Cu04e, Lu01b, Lu01c, Lu01d, Lu02a, Lu02b, Lu02c, Lu03a, Lu03c, Lu03d, Lu04a, Lu04b, Lu04c, L603a, L603b, L603c, Ma99, Ma00, Ma01a, Ma01b, Ma02a, Ma02b, Ma03a, Ma04a, Ma04b].

Asistimos pues a un renovado interés por la utilización de fotones de baja energía para mejorar la eficiencia de la conversión fotovoltaica, en general, y a una mayor prominencia y credibilidad del concepto de célula de BI, en particular. Su eclosión ha estimulado la de otros dos conceptos, intensamente relacionados con ésta, y conocidos respectivamente como “up-converter” y “down-converter”. El primero, propuesto por T. Trupke, M. A. Green y P. Würfel [Tru02b], consiste en un sistema formado por: *a*) una célula “bifacial” de gap E_G ; *b*) un material de BI y con gap total E_G , denominado “up-converter” y aislado eléctricamente de la

célula; y c) un espejo. Su funcionamiento es como sigue: Los fotones de baja energía, a los que la célula es transparente, llegan hasta el up-converter, donde, gracias a la BI, son absorbidos generando pares electrón-hueco extra. La correspondiente recombinación radiativa entre electrones de la BC y huecos de la BV produce fotones de energía E_G que pueden ser absorbido por la célula. Esta línea de investigación presenta las ventajas de que, al estar el up-converter aislado eléctricamente de la célula, no degrada el funcionamiento de ésta, y que, además, ambos se pueden optimizar por separado. Estos mismos autores han propuesto también utilizar un material de BI como “down-converter”: siendo su gap total dos veces el de la célula (E_G), y estando la BI en la mitad del gap total, cada recombinación radiativa a través de ésta genera dos fotones de energía E_G que pueden ser ahora aprovechados por la célula [Tru02a].

2. Modelo radiativo avanzado de la célula de banda intermedia

Se entiende por límite radiativo de la conversión fotovoltaica aquel en el que la recombinación de pares electrón-hueco se produce única y exclusivamente de forma radiativa. Tiene ésta que existir puesto que, según la teoría de balance detallado, si existe absorción de luz también debe existir su emisión y, en equilibrio, ambas deben contrarrestarse mutuamente. Además se admite que los pseudoniveles de Fermi involucrados permanecen constantes en todo el volumen del semiconductor. Estas hipótesis permiten calcular el límite de eficiencia de la célula de un gap o límite Shockley-Queisser (SQ). Sin embargo, el estudio de los límites de eficiencia de la célula de BI requiere de ciertas hipótesis adicionales, algunas de ellas ya mencionadas al introducir el modelo Luque-Martí (LM). Aquí, para completar este resumen y facilitar la comprensión general, enumeramos todas ellas:

- 1) De la BI no se extrae corriente.
- 2) La recombinación entre las tres bandas es radiativa.
- 3) Existen tres pseudoniveles de Fermi constantes en el volumen del sólido.
- 4) Se absorben todos los fotones cuyas energías pueden producir los tres tipos de transiciones descritas.
- 5) Los coeficientes de absorción “no se solapan”. Esto significa que, como hemos ilustrado en la Figura 2 (b), para un cierto valor de energía E , sólo uno, como máximo, de los tres procesos de absorción es no nulo.

El funcionamiento en el límite radiativo y la constancia de los pseudoniveles de Fermi en el volumen del dispositivo son hipótesis simplificadoras, de probada validez termodinámica

(consúltese por ejemplo [Lu03b]), comúnmente aceptadas para calcular el rendimiento límite de las células convencionales. La hipótesis quinta, referente a que, para un valor dado de la de energía del fotón, sólo existe, a lo sumo, un proceso de absorción, es quizás, junto con la existencia de los tres pseudoniveles de Fermi, la más extraña y, por ello, en el trabajo [Cu03d] nos preguntábamos qué pasaría cuando éstos traslapan de la forma, creemos que más realista, ilustrada en la Figura 2 (c).

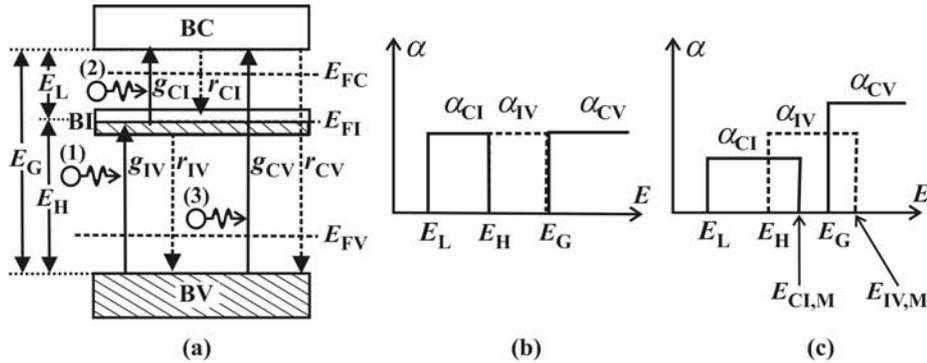


Figura 2. (a) Diagrama de bandas simplificado de un semiconductor de BI. Obsérvese que la BI divide el gap total E_G en otros dos sub-gaps E_L y E_H . g_{CI} , g_{IV} y g_{CV} representan los procesos de generación de pares electrón-hueco entre cada par de bandas, r_{CI} , r_{IV} y r_{CV} , sus correspondientes procesos de recombinación, y E_{FC} , E_{FI} y E_{FV} , los pseudoniveles de Fermi. (b) Coeficientes de absorción ideales. Para cada calor de energía E de un fotón solo existe, como máximo, uno de ellos. (c) Ilustración de un caso genérico en el que los coeficientes de absorción sí solapan [Cu03d].

El hecho de que el cálculo correcto de la intensidad espectral de fotones, b , en cualquier punto del interior del material de BI requiera tener en cuenta el aporte no solo de los fotones del Sol sino también de los luminiscentes, y el hecho de que los procesos de absorción y emisión de luz dependan, para algunos valores de energía, de varios coeficientes de absorción, dificulta sobremanera el modelado del dispositivo. En [Cu03d] demostramos que la densidad de corriente J (densidad de corriente de electrones que sale por el emisor n^+ , J_e , y que retorna por el p^+ , o alternativamente, la densidad de huecos inyectada por el emisor p^+ , J_h) viene dada por

$$J \equiv J_e(0) = e \int_E M_e (F_{ent} - F_{exi}) dE - J_{B,e} \quad (2)$$

$$J \equiv J_h(W) = e \int_E M_h (F_{ent} - F_{exi}) dE - J_{B,h} \quad (3)$$

F_{ent} y F_{exit} son, respectivamente, los flujos espectrales de fotones que entran y salen por la cara frontal de la célula de BI, cuya estructura hemos representado en la Figura 3. M_e y M_h son factores que modulan el balance entre los fotones absorbidos y los emitidos y cuyas expresiones hemos resumido en la Tabla I. $J_{B,e}$ ($J_{B,h}$) representa, físicamente, una densidad de corriente de recombinación cuya cuantía está relacionada con el grado de solapamiento.

La eficiencia de la una célula se define

$$\eta \equiv \frac{\max(JV)}{P_L} \quad (4)$$

donde P_L es la potencia luminosa que incide por unidad de área sobre la célula.

Adviértase en las fórmulas de la Tabla I que, cuando hay solapamiento, la densidad de corriente J disminuye (con respecto al caso ideal) puesto que $M_e < 1$ y $R_{B,e} > 0$. Ello degrada la eficiencia en una cuantía que depende de la magnitud del solapamiento y de los valores relativos de los coeficientes de absorción. Modelamos éste con el parámetro γ que definimos como

$$\gamma \equiv \frac{\alpha_{CV}}{\alpha_{IV}} \equiv \frac{\alpha_{IV}}{\alpha_{CI}} \quad (5)$$

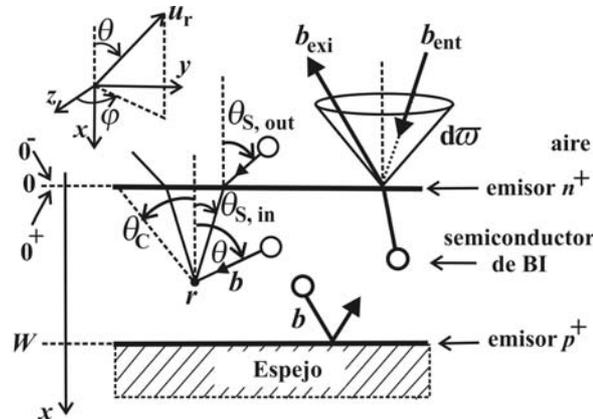


Figura 3. Representación simplificada de la estructura básica de la célula de BI. $b_{\text{ent (exi)}}$ es la intensidad espectral de fotones que entra (sale) de la célula. θ es el ángulo que describe el fotón. $d\varpi = \sin\theta d\theta d\varphi$ representa un diferencial de ángulo sólido [Cu03d].

Para ilustrar los efectos del solapamiento hemos utilizado la Figura 4. En ella representamos la eficiencia η de una célula de BI (iluminada con una concentración de luz solar equivalente a 1000 soles) en función del grado de solapamiento.

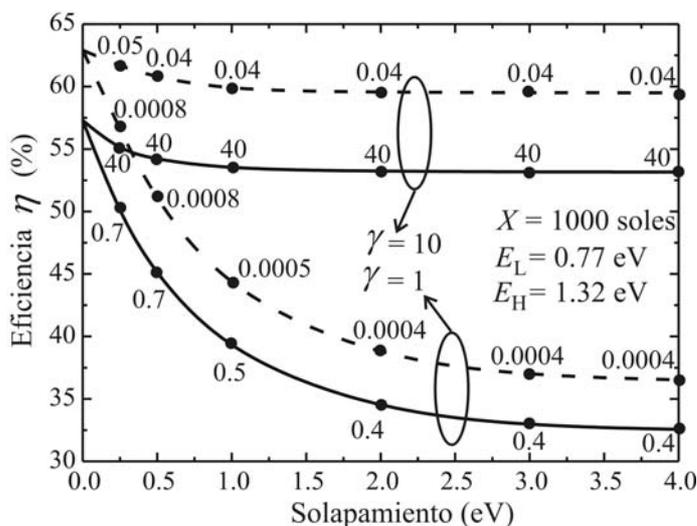


Figura 4. Eficiencia de la célula de BI con sub-gaps óptimos a 1000 soles ($E_L = 0,77$ eV, $E_H = 1,32$ eV) en función del grado de solapamiento entre los coeficientes de absorción. Las líneas continuas corresponden al resultado obtenido para la estructura con espejo posterior, mientras que las líneas discontinuas corresponden a una célula de BI de superficies internas texturadas y colocada en el interior de una cavidad ideal. Los puntos representan el espesor óptimo (μm).

Extráense de la Figura 4 varias conclusiones importantes, a saber:

1) Aunque la eficiencia límite disminuye con el solapamiento de los procesos de absorción (y de emisión) de luz, tal efecto negativo podría minimizarse utilizando técnicas de “confinamiento” de luz —ya sea “interna” (mediante un “texturado” de las superficies internas de la célula) o “externa” (introduciendo la célula en una cavidad que dificulta el escape de fotones)— y/o si los coeficientes de absorción incrementan su cuantía relativa con la energía en un factor γ . La razón por la que el rendimiento disminuye cuando hay solapamiento puede intuirse en la Figura 5 (b). Obsérvese que *algunos* de los fotones generados en la recombinación de electrones de la banda de conducción y de huecos de la banda de valencia se pueden reabsorber ahora bombeando electrones hasta una banda distinta de la que se inició la recombinación. Por ejemplo, su reabsorción puede excitar ahora electrones desde la banda de valencia hasta la intermedia. A resultas de la extrema rapidez con la que los portadores de carga se “relajan” (o “enfían”) en sus bandas, la recombinación ocurre, estadísticamente, entre

los electrones del mínimo de la banda intermedia y los huecos del máximo de la banda de valencia. Los fotones luminiscentes exhiben pues una energía correspondiente a la del sub-gap E_H . Carecen, por tanto, de la energía necesaria para revertir el proceso: al reabsorberse ya no pueden volver a bombear electrones desde la banda de valencia hasta la de conducción; a lo sumo, podrán excitarlos hasta la banda intermedia. El solapamiento de los coeficientes de absorción constituye en sí mismo una fuente de producción de entropía irreversible, que no se puede domeñar, y que deteriora el rendimiento de la conversión fotovoltaica [Ma04a].

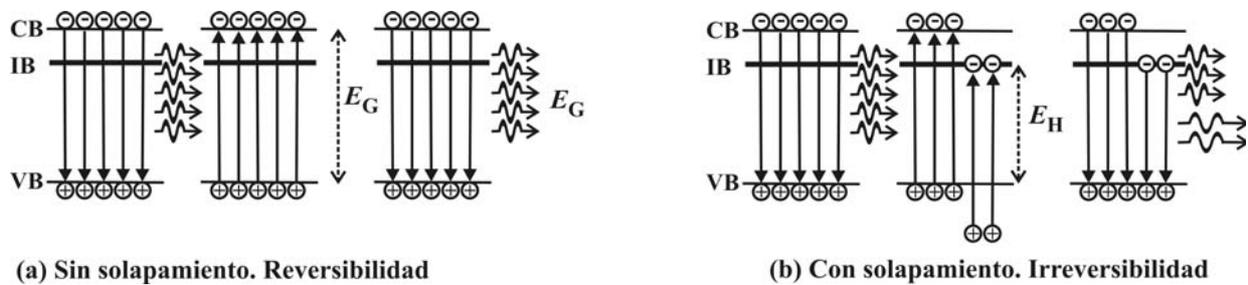


Figura 5. (a) Ilustración del proceso de recombinación radiativa entre electrones de la banda de conducción y huecos de la banda de valencia. Los fotones generados tienen una energía correspondiente al gap primigenio, E_G , del semiconductor. Como no hay solapamiento entre los tres coeficientes, el único no nulo para $E = E_G$ es α_{CV} , con lo que los fotones, al reabsorberse, producen transiciones desde la banda de valencia a la de conducción. Se recupera entonces la situación inicial: el proceso es *reversible*. (b) Pero cuando existe solapamiento, algunos fotones pueden ser reabsorbidos provocando transiciones desde la banda de valencia hasta la intermedia. Como resultado del “enfriamiento” o relajación de los portadores en sus respectivas bandas, cuando recombinan lo hacen creando fotones cuya energía es la correspondiente al sub-gap E_H . Carecen ciertamente de la energía suficiente para bombear electrones desde la banda de valencia hasta la de conducción: al no recuperarse la situación de partida, el proceso es por tanto irreversible [Cu03d].

2) En contraste con lo que sucede en la célula de un gap en el límite radiativo, y también con la de BI en el modelo LM, el espesor W resulta ser ahora un parámetro a optimizar.

Tabla I. Resumen de las expresiones involucradas en el cálculo de las densidades de corriente de electrones y de huecos. $T_C = 300$ K es la temperatura de la célula, mientras que $T_S = 6000$ K, la del Sol, supuesto éste un cuerpo negro a tal temperatura. \hat{n} es el índice de refracción del material de banda intermedia.

Poder absorbente:	$a(E) \cong 1 - \exp[-(\alpha_{CV} + \alpha_{CI} + \alpha_{IV})2W]$
Flujo espectral de fotones que absorbe la célula: $F_{ent} = (H_{Sun}^{concentrated} / A) a(E) f(E,0,T_S) + (H_{Surroundings} / A) a(E) f(E,0,T_C),$ $f(E, \mu, T) = \frac{2}{h^3 c^2} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) - 1}$	
“Étendue” de la luz del Sol concentrada: $H_{Sun}^{concentrated} / A = \pi \sin^2 \theta_{S,out}$	
Étendue del ambiente: $H_{Surroundings} / A = \pi (1 - \sin^2 \theta_{S,out})$	
Étendue de los fotones emitidos por la célula: $H_{exi} / A = \pi$	
Flujo espectral de fotones emitido por la célula: $F_{exi} \cong \frac{(H_{exi} / A) a(E) \alpha_{CV} b_{CV} + \alpha_{CI} b_{CI} + \alpha_{IV} b_{IV}}{\hat{n}^2 (\alpha_{CV} + \alpha_{CI} + \alpha_{IV})}$	
$M_e \equiv \frac{\alpha_{CV} + \alpha_{CI}}{\alpha_{CV} + \alpha_{CI} + \alpha_{IV}}$	$M_h \equiv \frac{\alpha_{CV} + \alpha_{IV}}{\alpha_{CV} + \alpha_{CI} + \alpha_{IV}}$
$J_{B,e} \equiv e4\pi W \int_E R_{B,e} dE$	$J_{B,h} \equiv e4\pi W \int_E R_{B,h} dE$
$R_{B,e} = (\alpha_{CV} b_{CV} + \alpha_{CI} b_{CI}) - M_e (\alpha_{CV} b_{CV} + \alpha_{CI} b_{CI} + \alpha_{IV} b_{IV})$	
$R_{B,h} = (\alpha_{CV} b_{CV} + \alpha_{IV} b_{IV}) - M_h (\alpha_{CV} b_{CV} + \alpha_{CI} b_{CI} + \alpha_{IV} b_{IV})$	

3. Refinamientos de la teoría de la célula de banda intermedia

Hemos clasificado éstos en dos grupos. Por un lado modelamos cómo la posición relativa de los tres pseudoniveles de Fermi y la anchura de la banda intermedia influyen en los procesos de absorción y emisión de luz. Por otro, esbozamos un caso particular de recombinación Auger entre electrones de la BI y huecos de la BV que produce generación por impacto de huecos en la BI y de electrones en la BC.

3.1. Influencia conjunta de la anchura de la banda intermedia y de los potenciales químicos en los procesos de absorción y de emisión de luz.

Pudiera deducirse de la descripción hasta ahora esbozada que la anchura de la banda intermedia no desempeña, aparentemente, ningún papel en el funcionamiento de la célula. Sin embargo, si ésta fuese lo suficientemente ancha podrían desencadenarse fenómenos tales como la emisión estimulada. Para aclarar este extremo hemos utilizado la Figura 6 (b). En ella representamos los sub-gaps que deberían utilizarse cuando la anchura de la BI, Δ_{IB} , no es nula.

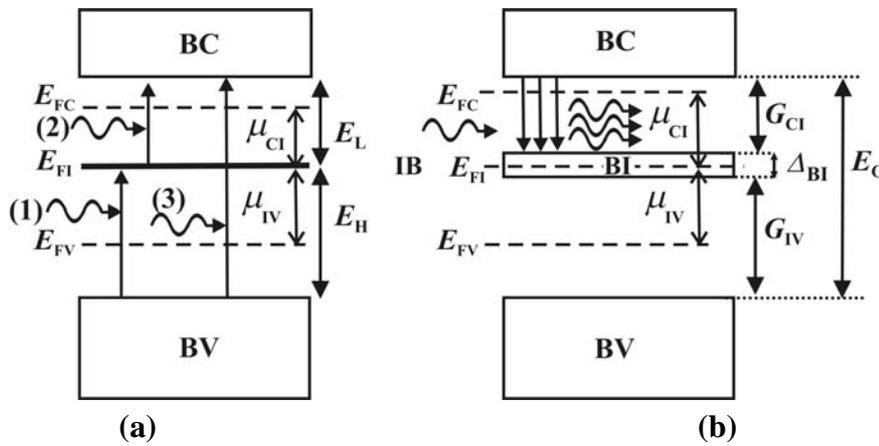


Figura 6. (a) Bandas de energía y sub-gaps E_L y E_H cuando la anchura de la BI tiende a cero. (b) Nuevos sub-gaps G_{CI} y G_{IV} cuando Δ_{IB} es finita y no nula. Para poder comparar ambas situaciones hemos supuesto que el gap total E_G es igual y constante en ambos casos. En el ejemplo representado, a resultas de que el potencial químico $\mu_{CI} > G_{CI}$, aparece emisión estimulada: la llegada de un fotón, en vez de producir la absorción de éste, “estimula”, por contra, la emisión de otros de la misma energía.

Conviene recordar aquí que la definición más general posible de coeficiente de absorción es [Da89]

$$\alpha_{YX}(\hbar\omega, E_{FX}, E_{FY}) = \frac{\hat{n}}{c} \sum_{\mathbf{k}} \{ K_{YX} [f_X(\mathbf{k}) - f_Y(\mathbf{k})] \delta[E_Y(\mathbf{k}) - E_X(\mathbf{k}) - \hbar\omega] \}, \quad (6)$$

donde, $\hbar\omega$ es la energía del fotón, \hat{n} el índice de refracción, c la velocidad de la luz en el vacío, y \mathbf{k} el vector de onda del electrón. K_{YX} simboliza la tasa a la cual los fotones de energía $\hbar\omega = E$ son absorbidos produciendo transiciones *directas* desde estados de energía $E_X(\mathbf{k})$ en la banda X hasta otros estados de energía $E_Y(\mathbf{k}) = E_X(\mathbf{k}) + \hbar\omega$ en la banda Y . f_X es la distribución de Fermi–Dirac. Hemos demostrado que α_{YX} se puede descomponer en el producto de una

función, $\alpha_{YX,0}$, que es independiente de la posición relativa de los potenciales químicos involucrados, multiplicada por otra, ξ_{YX} , que sí depende explícitamente de ellos y también de los sub-gaps implicados y, en consecuencia, de la anchura de la BI:

$$\alpha_{YX}(E, E_{FY}, E_{FX}) = \alpha_{YX,0}(E) \times \xi_{YX}(E, E_{FY}, E_{FX}), \quad (7)$$

En la Figura 7 hemos representado la eficiencia predicha por el modelo propuesto aquí (II) y el “primigenio” LM (I). Las secuencia Figura 8 – Figura 10 —que representa (en función de Δ_{IB}) los potenciales químicos, la densidad de corriente, y la tensión, (todas ellas en el *punto de máxima potencia*)— son muy útiles para comprender qué sucede físicamente en el interior del dispositivo.

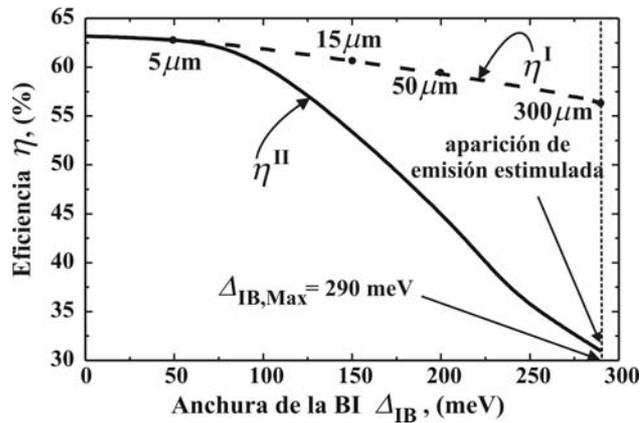


Figura 7. Eficiencia de la célula de BI en función de la anchura de la BI, Δ_{IB} (meV), iluminada por la máxima concentración termodinámicamente posible, $X = 46050$ soles. La línea continua representa el resultado obtenido utilizando el modelo perfeccionado aquí (superíndice II). La línea discontinua corresponde al modelo previo (superíndice I) en el cual se considera que los coeficientes de absorción involucrados son, de facto, independientes de las posiciones relativas de los potenciales químicos. A su vez, la línea punteada (que aparece sobre la discontinua) ilustra la eficiencia calculada haciendo uso del modelo II e incrementado W hasta conseguir absorber todos los fotones. Los valores del espesor mínimo están en μm .

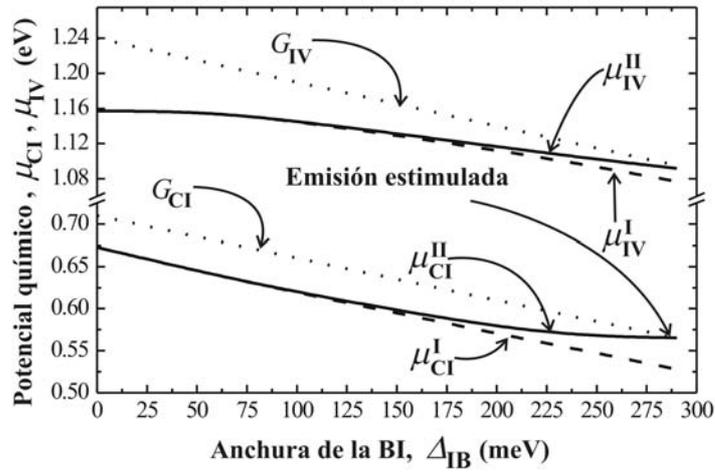


Figura 8. Potenciales químicos de las radiaciones luminiscentes que involucran portadores de carga en la BI, $\mu_{CI}^{I(II)}$ y $\mu_{IV}^{I(II)}$. Las líneas punteadas representan los sub-gaps G_{CI} y G_{IV} .

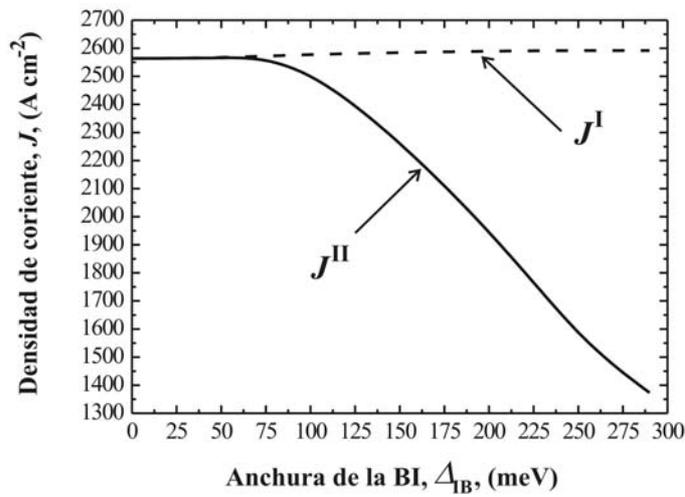


Figura 9. Densidad de corriente (en el punto de máxima potencia). La línea continua es el resultado obtenido utilizando el modelo *II*, mientras que la discontinua corresponde al del *I*.

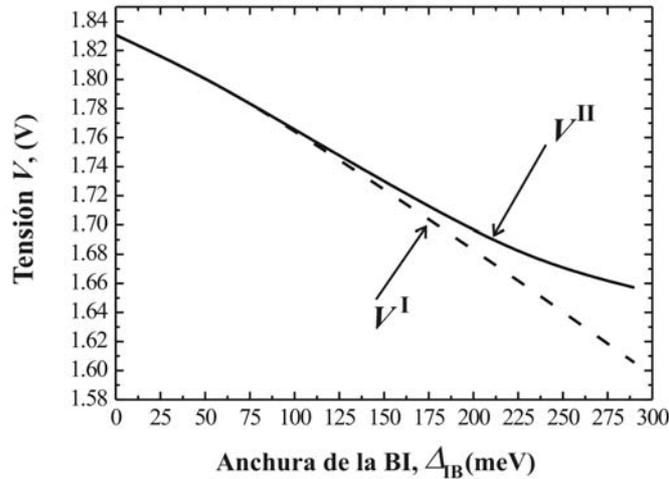


Figura 10. Tensión (en el punto de máxima potencia) a la cual la célula de BI inyecta la corriente. Los superíndices conservan el mismo significado que en las figuras previas.

La observación detallada de las Figuras 7–10 permite inferir varias conclusiones relevantes y, lo que es más importante, el mecanismo subyacente.

1) Si $\Delta_{IB} \rightarrow 0$, ambos modelos predicen la misma eficiencia límite: 63,17%, para una concentración de luz solar $X = 46050$ y sus correspondientes sub-gaps óptimos [Lu97a], $E_L = 0.71$ eV y $E_H = 1.24$ eV.

2) Cuando $\Delta_{IB} > 0$, el modelo propuesto aquí (II) predice una eficiencia menor que el pionero (I), que no considera la posible dependencia de los procesos de absorción y emisión de luz con respecto de los potenciales químicos. El rendimiento es menor porque, cuando los potenciales químicos se aproximan a sus sub-gaps, el correspondiente coeficiente de absorción disminuye. Incluso si alguno de ellos superase su propio sub-gap (por ejemplo μ_{CI}^{II} , en la Figura 8, cuando $\Delta_{BI} > 290$ meV), entonces la absorción se tornaría negativa y produciría emisión estimulada. Además, la mencionada reducción de la absorción de luz viene acompañada de un aumento de la emisión, lo que desencadena una disminución de la densidad de corriente (Figura 9). Aunque, como muestra la Figura 10, la tensión es mayor (ya que ahora, tal y como se aprecia en la Figura 8, los potenciales químicos se acercan más a sus sub-gaps que los calculados con I), sin embargo, este aumento no es suficiente para compensar la reducción de la fotocorriente.

3) El fenómeno es despreciable para anchuras de BI del orden de la decena de meV.

4) Además, es posible domeñar la degradación en la absorción de luz: si el material se torna menos absorbente en las situaciones mencionadas, para volver a absorber los mismos fotones, basta con otorgarles la oportunidad de que recorran una mayor distancia en el interior del material. Se consigue ello aumentando el espesor W del mismo, o bien, empleando las técnicas de confinamiento de luz que hemos mencionado en el Capítulo 2.

3. 2. Ionización por impacto y banda intermedia

En la Figura 11 hemos representado un caso particular de recombinación Auger que estudiamos en [Lu03a]. La banda intermedia contiene una elevada concentración de electrones que es necesaria para mantener los procesos de bombeo de electrones desde la BV hasta la BI y desde ésta a la BC. Al estar la BI densamente poblada podría producirse el siguiente fenómeno: un electrón de la banda intermedia cede su energía a otro de esa banda que, a su vez, es bombeado hasta la BC. Tal transición desde la BI hasta la BV es una recombinación Auger mientras que la de la BI hasta la de conducción es una ionización por impacto. Los restantes procesos entre bandas siguen siendo de carácter radiativo. Esta célula, que llamamos “1-photon-Auger” en contraposición a la descrita previamente (célula de BI o “2-photon-IBSC”), resulta tener una eficiencia límite muy parecida a la de una tándem (Figura 12), aunque, en contrapartida, es menos sensible a variaciones en el espectro de iluminación.

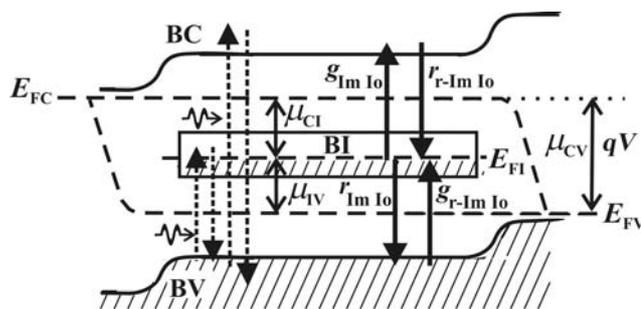


Figura 11. Ilustración de los procesos de generación-recombinación de tipo radiativo (representados mediante flechas discontinuas), generación por impacto ($Im Io$) y su inverso ($r-Im Io$) exigido por el balance detallado. Los electrones resultan ser excitados desde la BV hasta la BI gracias a la absorción de fotones (primer paso) mientras que son bombeados desde la BI hasta la BC gracias a la ionización por impacto.

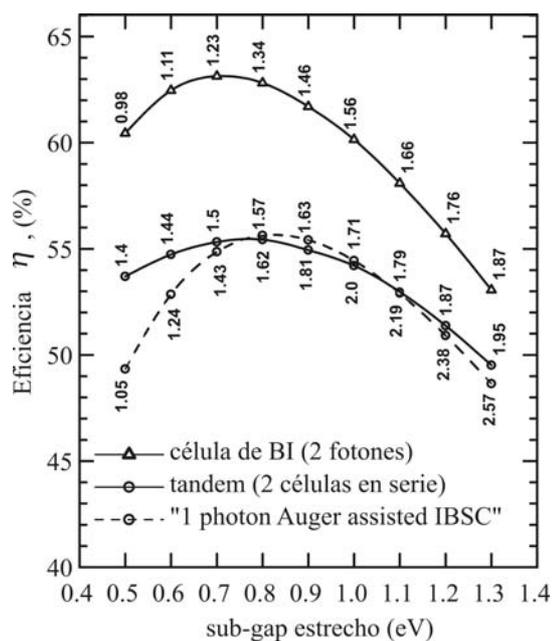


Figura 12. Eficiencia límite de la célula de BI (también llamada de “2 fotones”, pues ése es el número que precisa para bombear un electrón extra desde la banda de valencia hasta la intermedia, y desde ésta hasta la de conducción), de la “1-photon-Auger”, y de la tandem de dos convencionales conectadas en serie [Lu03a].

4. Implementación de la célula de banda intermedia mediante puntos cuánticos

En el año 1999 propusimos cómo una célula de BI podría llevarse a la práctica utilizando algunas de las excitantes propiedades de los llamados “puntos cuánticos” [Ma99, Ma00]. Son éstos “nanoestructuras” que, frente a los ya mencionados pozos cuánticos, exhiben la determinante ventaja de crear, en el interior del gap del material que los alberga (“material barrera”), niveles de energía cuya densidad de estados es *discreta*. Tal y como hemos representado en la Figura 13, ello redundaría en la existencia de sub-gaps con densidad de estados nula entre los estados en el punto cuántico y las bandas de conducción y de valencia. Que no haya estados permitidos para los electrones es uno de los factores que permitiría la existencia de los tres gases de electrones en los que se fundamenta el concepto de célula de BI. Para extender el nivel a todo el volumen del semiconductor sugerimos una estructura ordenada de puntos cuánticos como la de la Figura 14. En el caso ideal, como consecuencia de la simetría translacional, el nivel intermedio se transforma en una banda intermedia. El sistema físico es completamente análogo al de un sólido cristalino: los puntos cuánticos desempeñan aquí el papel de “superátomos”, mientras que el conjunto ordenado de ellos constituye, en sí mismo,

un “cuasi-cristal artificial”. Pero, ¿cómo llevar a la práctica la idea? Los fenómenos de “auto-organización”, que aparecen de forma espontánea bajo ciertas condiciones de crecimiento con MBE, permiten obtener elevadas densidad de puntos cuánticos, casi sin defectos, y “auto-ordenados”.

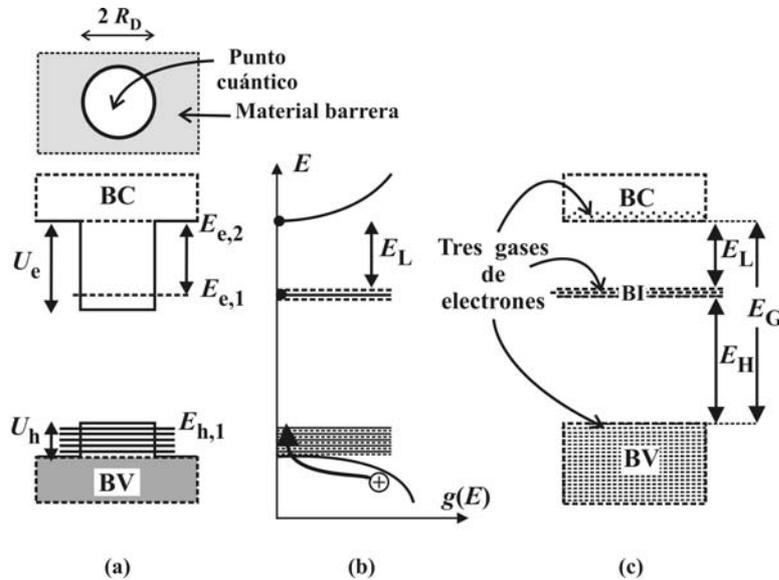


Figura 13. (a) Representación cualitativa de un punto cuántico esférico de radio R_D así como de los potenciales centrales que confinan a los electrones y a los huecos, U_e y U_h , respectivamente. Nótese que la energía se ha representado a lo largo de un eje imaginario que pasa por el centro del punto. (b) Densidad de estados, $g(E)$, del sistema punto/barrera. (c) Estructura de bandas de energía del electrón producida por una superestructura ordenada de puntos cuánticos idénticos [Cu03c, Cu04a].

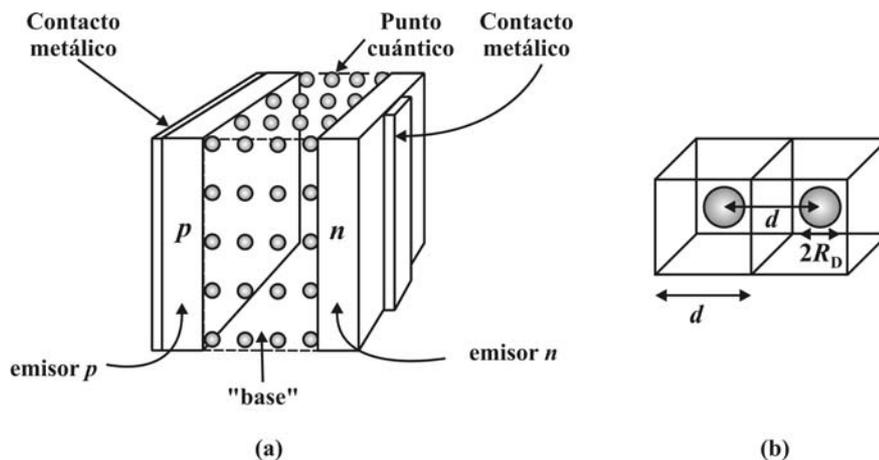


Figura 14. (a) Estructura básica de una célula de BI implementada con puntos cuánticos. Consiste ésta en una superred de puntos cuánticos que llamamos “base” y que se empareda entre dos “emisores” de semiconductor convencional. (b) Celda unidad de la red de puntos. R_D representa el radio del punto y d la separación entre los centros de dos puntos de la celda [Ma01b].

Como ya hemos mencionado, el conseguir que los electrones fotoexcitados hasta la BC no relajen hasta el nivel intermedio en el punto se basa en la existencia, discutida por algunos, del efecto “bottleneck”. Consiste éste en que, si la separación entre el nivel intermedio y el borde de la BC es mayor que varias veces la energía de los fonones ópticos correspondientes, la interacción electrón-fonón se ve radicalmente mermada [Mu96, Yu96b, Ji98, Su96, Mu98]. Los electrones en la BC tienen entonces tiempo suficiente para adquirir una distribución de Fermi-Dirac caracterizada por su propio pseudonivel de Fermi. La Figura 13 también representa el hecho de que, al estar los niveles de huecos confinados muy poco separados (energéticamente) entre sí, es imposible desacoplar el sistema fonón-hueco: los huecos relajan muy rápidamente desde el continuo en la BV hasta los estados en el punto y, en consecuencia, los huecos en el continuo y en los puntos constituyen *de facto* el mismo gas.

5. Primer prototipo: diseño, fabricación y experimentos

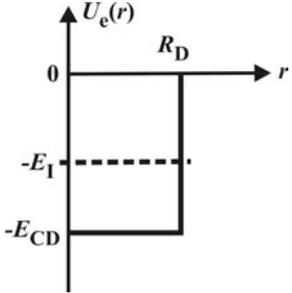
En este capítulo resumimos nuestros trabajos [Cu00a, Cu00b, Cu00c, Cu01a, Cu01b, Cu01c, Cu02, Cu03a, Cu03b, Cu03c, Cu03d, Cu03e, Cu04a, Cu04b, Cu04c, Cu04d, Cu04e, Lu01b, Lu01c, Lu01d, Lu02a, Lu02b, Lu02c, Lu03a, Lu03c, Lu03d, Lu04a, Lu04b, Lu04c, L603a, L603b, L603c, Ma99, Ma00, Ma01a, Ma01b, Ma02a, Ma02b, Ma03a, Ma04a, Ma04b]. Para fabricar los puntos cuánticos hemos seleccionado el sistema InAs/GaAs por ser el mejor conocido. Con respecto al diseño del material de BI utilizando puntos cuánticos nos gustaría destacar:

D-1) *Tamaño del punto*. Es la deformación elástica (originada por el desacoplo de las constantes de red de los materiales punto y barrera) la causa del proceso de formación espontánea de los puntos y de su auto-organización (y cuando existe, de su auto-ordenamiento). Influye en los potenciales de confinamiento de los portadores de carga y también en sus masas efectivas en el interior del punto. Una vez calculados tales parámetros, se pueden utilizar como datos de entrada para resolver la “ecuación de masa efectiva” empleando la aproximación conocida como “de la función (de onda) envolvente”. En la Tabla II hemos resumido el caso más sencillo. Con el objetivo de obtener un (1) sólo nivel intermedio, E_i , y además, lo más alejado que se pueda del mínimo de la banda de conducción, hemos calculado cuál debería ser el tamaño del punto, y concluido que la longitud media de su base debería ser 16-18 nm.

D-2) *Densidad de puntos*. Debe ésta ser lo mayor posible con el fin de: *a*) conseguir una gran absorción de luz, y *b*) tener una elevada densidad de estados en la BI (para mantener su pseudonivel de Fermi fijo —o casi— en la mitad de la BI).

D-3) *Llenar de electrones la mitad de los estados de la banda intermedia*. Para ello proponemos dopar el material barrera con impurezas donadoras, en una cantidad igual a la de puntos cuánticos [Ma01a, Ma01b].

Tabla II. Resumen de las expresiones necesarias para diseñar el radio medio R_D de los puntos cuánticos [Ga78]. El operador hamiltoniano corresponde a la situación en la que sólo hay un nivel de energía ($l = 0$), siendo su “envolvente” de onda asociada, ψ , una función de simetría esférica, que remeda así un “orbital tipo s ”.

Ecuación de Schrödinger, independiente del tiempo, en la aproximación de masa efectiva: $H\psi = E_l\psi$	
E_l es el valor propio asociado al autovector ψ .	
H es el operador hamiltoniano (para $l = 0$): $H \equiv T + U \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) \right] + U_e(r)$	
U_e es el potencial central que confina a los electrones: $U_e(r) = \begin{cases} -E_{C,D} & , r < R_D \\ 0 & , r > R_D \end{cases}$ m_e^* es la masa efectiva del electrón: $m_e^* = \begin{cases} m_D^* & , r \leq R_D \\ m_B^* & , r > R_D \end{cases}$	
ψ es la envolvente del “estado fundamental”: $\psi(r) \equiv \begin{cases} A j_0(\alpha r) & , 0 \leq r \leq R_D \\ B h_0^{(1)}(i\beta r) & , r > R_D \end{cases}$	
donde:	
<ul style="list-style-type: none"> • $j_0(r)$ es la función esférica de Bessel's de orden cero [We99], • $h_0^{(1)}(r)$ es la función esférica de Hankel's de orden cero • $\alpha \equiv \left(\frac{2m_D^*(E - U_e)}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}}$, $\beta \equiv \left(-\frac{2m_B^*E}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}}$ 	
La ecuación de valores propios se obtiene imponiendo la continuidad de la derivada logarítmica en $r = R_D$ [Ga78, pp. 232-233] y, para $l = 0$, resulta ser $\alpha \cotg(\alpha R_D) = -\beta$	

D-4) Un análisis más pormenorizado de la estructura global del dispositivo, que ilustramos en la Figura 15, tanto de la superred de puntos cuánticos como de los emisores convencionales p^+ y n^+ , permite descubrir que aparecen dos tipos de densidades de carga: una corresponde a la carga en los puntos mientras que la otra aparece en el material de banda intermedia en las uniones con los emisores. La primera de ellas es una consecuencia del dopaje del material barrera para conseguir que la banda intermedia está medio llena de electrones (D-3). La segunda de esas densidades de carga encuentra su origen en la existencia misma de los propios emisores que son necesarios para extraer de la célula una tensión elevada y para aislar la banda intermedia metálica de los contactos externos. La densidad de carga en los puntos induce una perturbación en el potencial de confinamiento que, a su vez, modifica la posición del nivel de energía del electrón confinado en el punto con respecto a la que se había obtenido suponiendo que el potencial de confinamiento era una función escalón (Tabla II). No obstante, el desplazamiento que sufre el nivel es bastante inferior a kT_C y su efecto, en primera aproximación, se puede obviar. Por el contrario, tal y como representamos en la Figura 15, la densidad de carga que aparecen en las uniones del material de banda intermedia con los emisores se deben, por un lado, al vaciamiento total de electrones de los puntos adyacentes al emisor p^+ y, por el otro, al llenado total con electrones de los puntos más próximos al emisor n^+ . El resultado es que esas regiones de puntos totalmente vacíos o totalmente llenos no funcionan como un verdadero semiconductor de banda intermedia sino como uno convencional. Por eso, alternativamente, hemos propuesto en [Ma01b] que esas densidades de carga sean proporcionadas mediante láminas de semiconductor ordinario, n^+ o p^+ , que ahorraría el crecimiento de algunas de esas capas de puntos cuánticos desperdiciados.

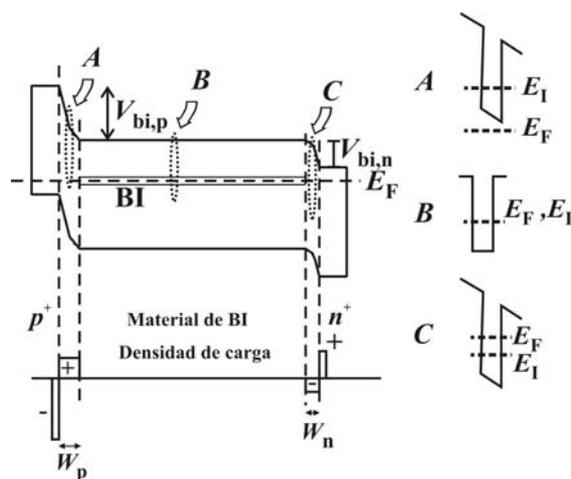


Figura 15. Diagrama de bandas de la célula de BI de puntos cuánticos en equilibrio

Finalmente, hemos estudiado la densidad de puntos necesaria para conseguir que, bajo iluminación, el pseudonivel de Fermi esté lo más cercano posible a su posición de equilibrio con el objetivo de que la banda intermedia siga teniendo carácter metálico y permitiendo transiciones hacia y desde ella. En principio, cuanto mayor sea la densidad de puntos, mayor será la densidad de estados intermedios y más inmune será el pseudonivel de Fermi de la banda intermedia a desviaciones con relación a su posición de equilibrio. A este respecto, hemos encontrado [Ma01b] que la densidad de puntos puede ser hasta un orden de magnitud inferior a la densidad de estados de las bandas de conducción y, no obstante, conseguir mantener el pseudonivel de Fermi de electrones de la banda intermedia prácticamente inmóvil con respecto a la posición de equilibrio, sufriendo tan sólo una pequeña desviación muy inferior a kT_C incluso a 1000 soles de concentración.

El dispositivo, cuya estructura hemos representado en la Figura 16, ha sido fabricado por el grupo de MBE de la Universidad de Glasgow dirigido por C. R. Stanley y por Compound Semiconductor Technologies Global con los que hemos colaborado en el proyecto europeo MIBCELL. La Figura 17 (a) es una fotografía de los dos tamaños de célula de BI que hemos fabricado, mientras que la (b) representa la imagen AFM (atomic force microscopy) de una de las capas de puntos cuánticos que integran la célula.

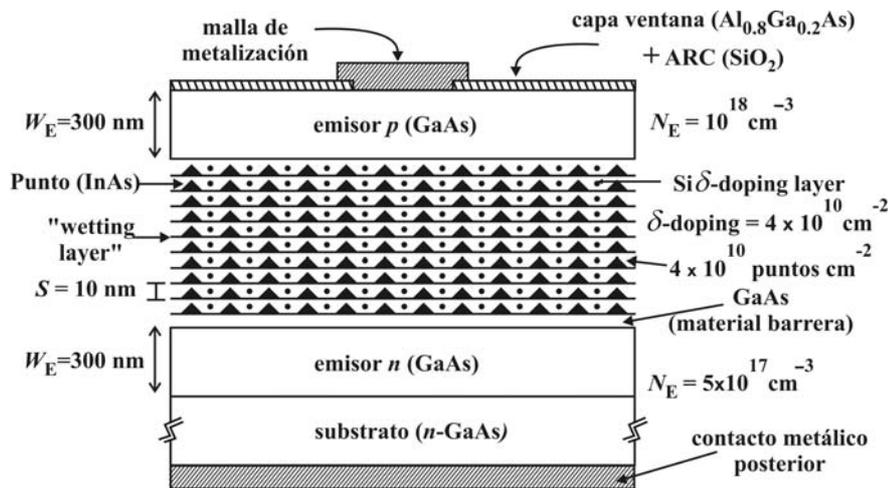


Figura 16. Estructura básica del primer prototipo de célula solar de BI. Está ésta constituida por 10 capas de puntos cuánticos auto-organizados, de InAs (2.7ML) sobre GaAs, y separadas entre sí mediante una fina lámina de GaAs con espesor $S = 10$ nm. Cada una de tales capas “separadoras” se ha dopado con átomos de silicio, siguiendo un esquema de dopado “tipo δ ”, siendo su concentración de aproximadamente $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (una impureza donadora por cada uno de los puntos cuánticos que se pretenden llenar de electrones “hasta la mitad”).

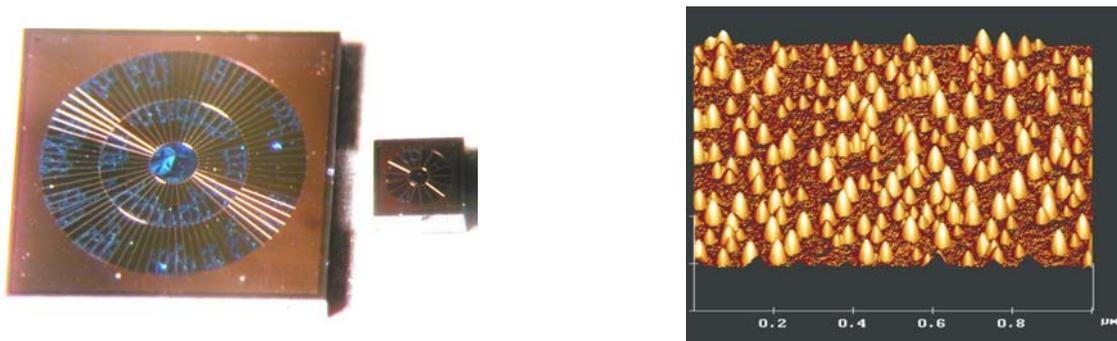


Figura 17. (a) Fotografía de los dos tamaños de células de puntos cuánticos utilizadas. (b) Imagen AFM de una de las capas de puntos (2.7ML) [St03b].

Estas primeras muestras han permitido ya obtener ciertas evidencias experimentales acerca del funcionamiento de esta clase de dispositivo. Resumimos muy sucintamente éstas:

E-1) El espectro de fotoluminiscencia (PL) de la Figura 18 indica que la recombinación radiativa entre los electrones y los huecos confinados en los puntos es muy considerable. Muestra la imagen AFM de la Figura 17 (b) la existencia de una elevada densidad de puntos por unidad de superficie en cada una de las capas que integran nuestro dispositivo. Son éstas dos de las características más importantes que se exigen a una célula de BI, a saber: que exhiba una buena absorción de luz, y que tenga una suficientemente elevada densidad de estados en la BI para que, incluso sometida la célula a intensísimos niveles de inyección, el pseudonivel de Fermi se mantenga aproximadamente fijo en la mitad de tal banda. Con ello se asegura que el bombeo de electrones desde la banda de valencia hasta la de conducción (¡pasando por la intermedia!) se mantiene intacto.

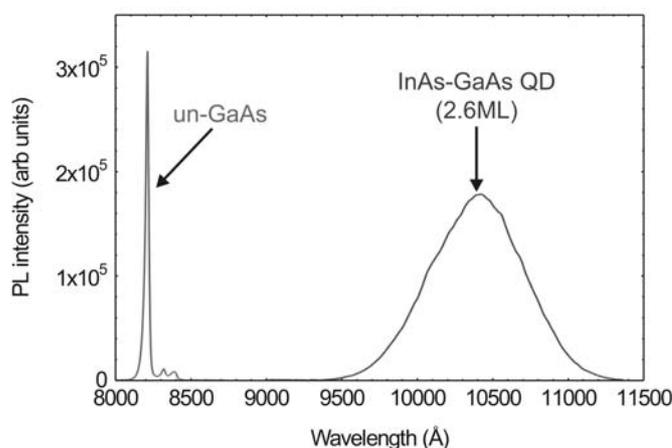


Figura 18. Espectro de fotoluminiscencia a $T = 9$ K de una capa de puntos cuánticos de InAs sobre GaAs. Cortesía de D. Zhou, Universidad de Glasgow.

E-2) La eficiencia cuántica (QE) de la Figura 19 [Lu03d] muestra que la corriente de cortocircuito I_{SC} de la célula de puntos cuánticos es mayor que la de la célula que carece de ellos. Se debe ello a la absorción de fotones de energía $E < E_G$ gracias a la (mini)-banda intermedia producida por los puntos cuánticos.

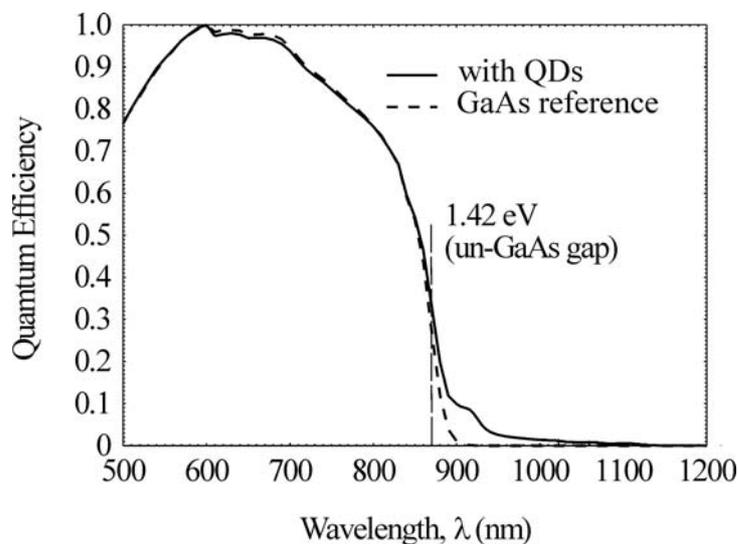


Figura 19. Eficiencia cuántica (QE) de la célula de GaAs de referencia y de la célula de puntos cuánticos de InAs en GaAs. Cortesía de J.L. Balenzategui, CIEMAT [Lu03d].

E-3) En nuestros trabajos [Lu03d] y [Lu04c] hemos pergeñado un método que, empleando los datos obtenidos del espectro de electroluminiscencia (EL) representado en la Figura 20, parece sugerir que, en este dispositivo, coexisten tres gases de electrones caracterizados por sus correspondientes pseudoniveles de Fermi.

La mejora de la corriente gracias a la absorción de fotones de energía inferior al gap, y la coexistencia de tres gases de electrones (domeñando, en apariencia, la recombinación radiativa a la no radiativa), atribuyen credibilidad al concepto, si bien, sin duda la demostración más palmaria, consistente en obtener una tensión superior al mayor de los sub-gaps involucrados, queda como futuro trabajo.

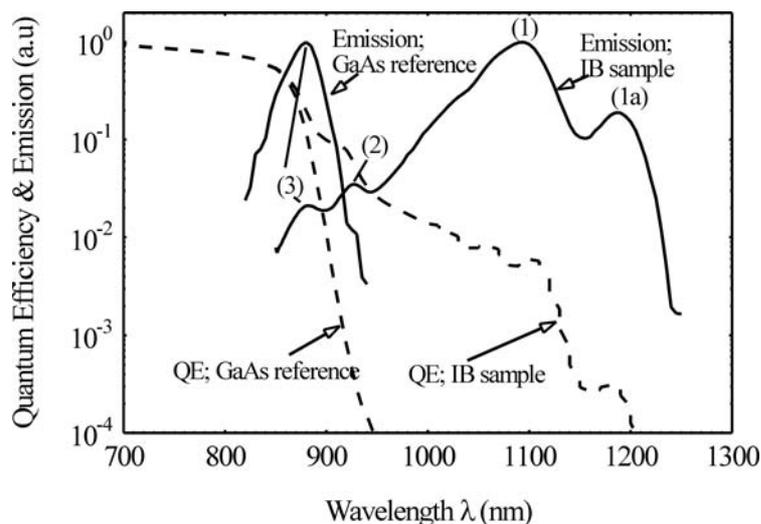


Figura 20. Con líneas continuas representamos los espectros de electroluminiscencia (EL) de la célula de puntos cuánticos y de la convencional de GaAs. Por el contrario, las líneas discontinuas se han utilizado para las eficiencias cuánticas de ambos tipos de dispositivos (De [Lu03d, Lu04c]).

6. Conclusiones y futuros trabajos

Los dos pilares sobre los que se sustenta el concepto de célula de banda intermedia consisten en conseguir simultáneamente: 1) aumentar la corriente gracias a la absorción (en dos etapas, a través de la banda intermedia) de fotones de energía inferior al gap; y 2) que coexistan tres gases de electrones descritos por sus propios pseudoniveles de Fermi de forma que la tensión de la célula no se degrade. El desarrollo de un convertidor fotovoltaico de tales características se enfrenta a la dificultad práctica de mantener energéticamente separados los electrones de la banda de conducción de los de la banda intermedia, y conseguir que la recombinación entre las tres bandas sea de naturaleza predominantemente radiativa. La línea de investigación seguida en esta tesis trata de explotar el carácter discreto de la densidad de estados en los puntos cuánticos para permitir conseguir un material con tres rangos de energía separados por bandas prohibidas (de densidad de estados nula), dificultando así el colapso de los electrones de conducción hacia niveles de menor energía en los puntos. Sometidos a estrictas condiciones de crecimiento, los sistemas de puntos cuánticos auto-organizados pueden exhibir concentración muy elevadas de puntos, apareciendo éstos de forma espontáneamente y casi sin defectos. La base de la célula está integrada por un sistema de puntos auto-ensamblados de InAs embutidos en GaAs. Se empareda éste entre dos emisores de GaAs, tipo n^+ y p^+ , respectivamente. Las medidas de eficiencia cuántica indican que la corriente de cortocircuito es mayor en la célula cuya base contiene puntos cuánticos que la de la célula

carente de ellos. Se debe esto a la absorción de fotones de energía inferior al gap gracias a la existencia de la banda intermedia. Por otro lado, la interpretación del espectro de electroluminiscencia parece sugerir la existencia de los tres gases de electrones buscados.

El problema práctico más importante al que nos enfrentamos en este momento es que el nivel intermedio en un punto de InAs está, quizás, demasiado cerca del continuo en la banda de conducción. Las inevitables fluctuaciones de tamaño, composición química y distribución espacial de los puntos cuánticos producen la aparición de una multitud de niveles próximos al mínimo de conducción. Dificulta ello el desacoplo de los sistemas de electrones y fonones. En este sentido, una posible línea de trabajo futuro consistiría en la sustitución del material barrera, actualmente GaAs, por otro, por ejemplo $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, que exhiba la propiedad de producir potenciales de confinamiento mayores y niveles de energía más profundos. Para aumentar la regularidad de la distribución de los puntos cuánticos se pueden crecer éstos sobre un patrón regular de agujeros definido mediante litografía de haz de electrones.

7. Referencias

El lector podrá encontrarlas en el ejemplar de Tesis que se adjunta. Por su extensión hemos decidido que era más conveniente no repetirlas en este resumen y remitir al lector interesado al ejemplar completo de la Tesis. Sin embargo las hemos juzgado imprescindibles para la descripción, aunque resumida, de los logros de esta Tesis.