

## Diseño de nuevos materiales fotovoltaicos de banda intermedia

C.TABLERO, P.WAHNÓN, P.PALACIOS, J.J.FERNÁNDEZ

Instituto de Energía Solar ETSI Telecomunicación. Universidad Politécnica de Madrid. 28040 Madrid.

En trabajos recientes se han descrito una serie de nuevos materiales conocidos como materiales de banda intermedia (MIB) que presentan una banda intermedia, aislada y parcialmente llena respecto a los semiconductores utilizados actualmente en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Estas características hacen de este tipo de nuevos materiales candidatos para aumentar significativamente la absorción efectiva de la luz solar. En este trabajo utilizamos técnicas mecánicas cuánticas para el diseño y estudio de este tipo de materiales, en particular los sistemas  $Ga_4P_3Ti$  y  $Ga_4As_3Ti$ . En primer lugar analizamos las características estructurales y las propiedades electrónicas utilizando los diagramas de dispersión de energía. Para este estudio utilizamos el método DFT (Density Functional Theory) con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para los términos de intercambio y correlación, con pseudopotenciales, y utilizando combinaciones lineales de pseudorbitales atómicos confinados. Posteriormente analizamos las interacciones electrón-fotón en términos de las densidades de estados y elementos de matriz que servirán para caracterizar las transiciones directas.

*Palabras clave:* aleaciones semiconductoras, materiales fotovoltaicos, transiciones ópticas.

### Design of new photovoltaic materials with intermediate band

A new kind of photovoltaic material with an intermediate band (MIB) and semiconductor characteristics have been recently identified in a previous work. These MIB present an isolated half-filled intermediate band located in the semiconductor energy band-gap compare to the conventional materials used to manufacture photovoltaic devices. Quantum efficiencies of photovoltaic conversion of these materials are related to efficient light absorption. In this work we use quantum mechanical techniques to design this type of materials, specifically the  $Ga_4P_3Ti$  and  $Ga_4As_3Ti$  alloys systems. For this task we use an accurate first principles methods to calculate band diagram and optical material parameters. Density Functional Theory has been used with the semi-local generalized gradient approximation (GGA) correction for the exchange-correlation potential, norm conserving non-local pseudopotential and confined lineal combination of atomic pseudo-orbitals. In order to further evaluate the potential of such materials of their light-absorption properties, direct optical transitions have been also determined using for that, the aforementioned first principles calculations.

*Key words:* alloy semiconductors, photovoltaic materials optical transitions

## 1. INTRODUCCIÓN

La utilización de métodos teóricos *ab initio* para el estudio de las propiedades optoelectrónicas se está convirtiendo en una poderosa herramienta en el diseño de nuevos materiales. En este trabajo presentamos un análisis de un nuevo material que puede ser utilizado como un dispositivo fotovoltaico de alta eficiencia comparado con los dispositivos convencionales basados en Silicio.

Este nuevo tipo de dispositivos fotovoltaicos, conocidos como celdas fotovoltaicas de tercera generación, tienen eficiencias mayores (1) que los establecidos por Shockley y Queisser (2) en 1961 para celdas convencionales. En la Figura 1 se muestra un esquema de este tipo de células. En este caso, se utilizan dos fotones para producir un par electrón-hueco utilizando la banda intermedia (BI) parcialmente llena: un fotón promueve un electrón de la banda de valencia (BV) a la BI, y desde esta, otro fotón promueve un electrón a la banda de conducción (BC). Además del proceso anterior, con dos fotones de energía menor que el gap del semiconductor base, tiene lugar el proceso habitual de promoción de un electrón de la BV a la BC directamente.

Para que tenga lugar el proceso con dos fotones es necesario que la banda intermedia cumpla tres requisitos. El primero es que la BI tenga estados vacíos, es decir, esté parcialmente llena. El segundo es que la BI esté completamente aislada de la BV y BC. Si este requisito no se cumpliera se produciría la relajación térmica al interaccionar los

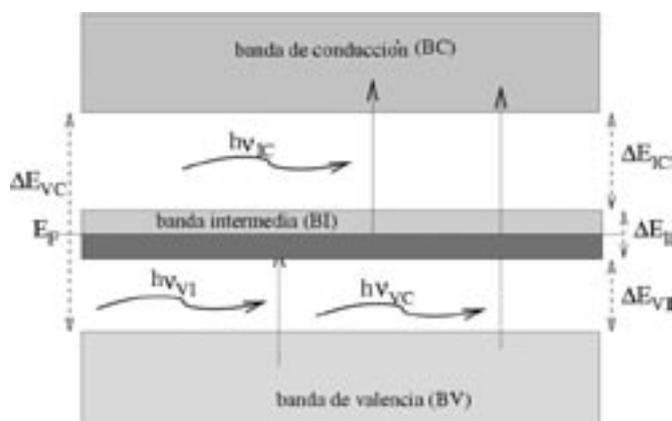


Figura 1: Representación esquemática de una célula solar de banda intermedia.

electrones con los fonones de la red. El tercero es que la anchura de la banda intermedia debe ser finita para minimizar la recombinación no-radiativa, es decir, no se trata de estados localizados en el gap que darían una banda de anchura nula.

Nuestro propósito es encontrar, utilizando métodos teóricos basados en primeros principios, materiales con las características anteriores, como  $\text{Ga}_4\text{X}_3\text{Ti}$  con  $\text{X}=\text{As}$  y  $\text{P}$  (1). Una vez logrado este propósito, el paso siguiente será estudiar, también con métodos teóricos, las propiedades relevantes desde el punto de vista optoelectrónico.

En la última década, una de las herramientas teóricas más utilizadas para obtener una descripción de la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos es la teoría de funcional de la densidad (DFT)(4). Esta teoría, a pesar de algunas de sus aproximaciones, es una de las pocas que permiten el estudio de grandes sistemas como los sólidos cristalinos.

## 2. ESTRUCTURA CRISTALINA

Para representar nuestro material hemos utilizado como punto de partida una celda cúbica con ocho átomos por celda, derivada de la estructura zinc-blenda al sustituir un átomo de Ga o X por Ti. En esta estructura el Ti y X están rodeados, a primeros vecinos, por cuatro Ga, y el Ga por tres X y un Ti. En nuestros cálculos, realizados con el programa SIESTA (5), hemos optimizado tanto la geometría de la red como las posiciones de los ocho átomos de base, además de la energía total del sistema. La tolerancia en estos cálculos es menor que 0.04 eV para la energía y 0.04 eV.Å<sup>-1</sup> para las fuerzas en los átomos. La estructura resultante después de la relajación electrónica y nuclear es aproximadamente cúbica con un parámetro de red mayor y con las posiciones atómicas desplazadas respecto a las originales (3). Un análisis de la densidad electrónica (6) revela que en este tipo de compuestos los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yx}$  son los principales responsables de la formación de la BI.

## 3. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

Los diagramas de dispersión de energía electrónica y de densidad de estados se muestran en la Figura 2. Podemos observar la BI aislada y parcialmente llena tanto en el compuesto  $\text{Ga}_4\text{As}_3\text{Ti}$  como en el  $\text{Ga}_4\text{P}_3\text{Ti}$ . En el primer caso los gaps energéticos entre las diferentes bandas es menor que en el segundo. En la tabla I se resumen estos valores.

TABLA I: DIFERENCIAS DE ENERGÍA (eV) DE LOS SISTEMAS  $\text{Ga}_4\text{As}_3\text{Ti}$  y  $\text{Ga}_4\text{P}_3\text{Ti}$  y EFICIENCIAS CORRESPONDIENTE A 1sol ( $\eta_1$ ) Y A MÁXIMA CONCENTRACIÓN ( $\eta_2$ ).

Sistema	$\Delta E_{vi}$	$\Delta E_i$	$\Delta E_{ic}$	$\Delta E_{vc}$	$\Delta E_{fv}$	$\eta_1$ (%)	$\eta_2$ (%)
$\text{Ga}_4\text{As}_3\text{Ti}$	0.21	0.89	0.72	1.82	1.05	9.8	24.0
$\text{Ga}_4\text{P}_3\text{Ti}$	0.47	0.87	0.82	2.16	1.28	32.1	51.7

El semiconductor base descrito con una celda cúbica de ocho átomos de similares características, de ecuación química  $\text{Ga}_4\text{X}_4$ , contiene treinta y dos electrones de valencia por celda. El resultado de sustituir un átomo de Ti ( $3d^24s^2$ ) por uno de X ( $ns^2 np^3$  con  $n=3$  y 4 para el P y As respectivamente) en los sistemas  $\text{Ga}_4\text{X}_3\text{Ti}$  introduce un hueco por celda, es decir, da lugar a una banda parcialmente llena. Por lo tanto se cumple el primer requisito enunciado en la introducción referente al semiconductor de banda intermedia.

Por otra parte, las características del Ti y del enlace entre el Ti y sus vecinos en este tipo de compuestos permite satisfacer los otros dos requisitos del semiconductor de banda intermedia: la banda intermedia está aislada y su anchura es finita, como muestran los resultados de la tabla I. En esta tabla  $\Delta E_{vi}$  es el gap entre (el máximo de) la BV y (el mínimo de) la BI,  $\Delta E_i$  es la anchura de la BI (diferencia entre el máximo y el mínimo de la banda),  $\Delta E_{ic}$  es el gap entre (el máximo de) la BI y (el mínimo de) la BC,  $\Delta E_{vc}$  es el gap entre (el máximo de) la BV y (el

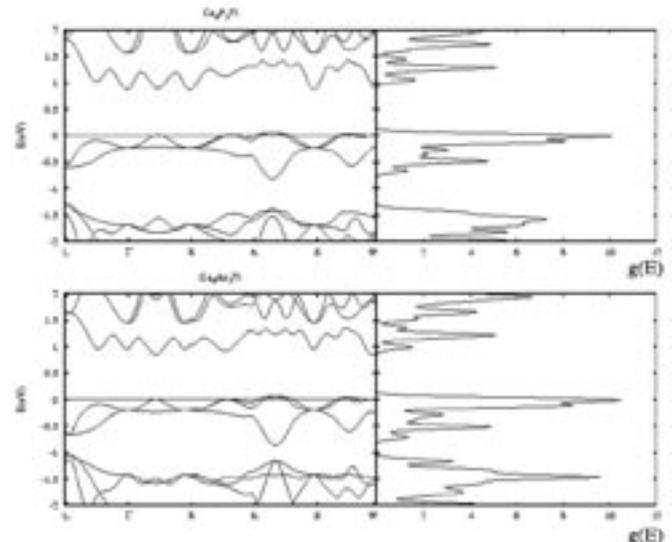


Figura 2: Diagramas de dispersión de bandas en algunas direcciones de la zona de Brillouin y densidad de estados correspondientes a los sistemas  $\text{Ga}_4\text{As}_3\text{Ti}$  y  $\text{Ga}_4\text{P}_3\text{Ti}$ .

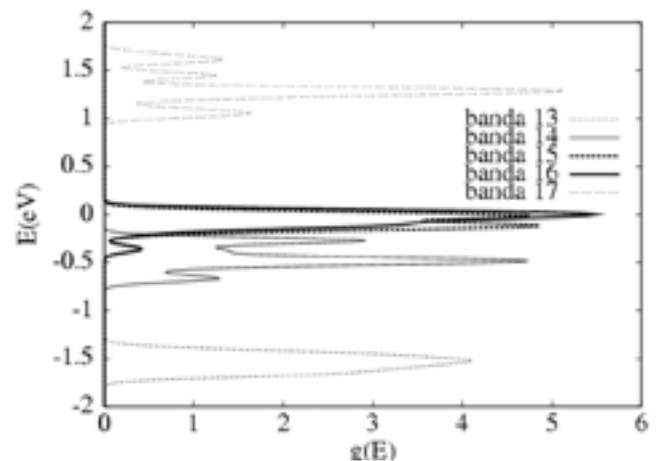


Figura 3: Densidad de estados de las sub-bandas 13-17 proyectadas sobre el átomo de Ti para el sistema  $\text{Ga}_4\text{P}_3\text{Ti}$

mínimo de) la BC, y  $\Delta E_{fv}$  es la posición de la energía de Fermi respecto al máximo de la BV. En la tabla se observa que  $\Delta E_{vi} + \Delta E_i > \Delta E_{fv}$  que indica que la energía de Fermi está comprendida entre el máximo y mínimo de la BI, es decir, la banda intermedia tiene estados vacíos. Es importante destacar que la metodología teórica DFT utilizada presenta el conocido problema de subestimación de los gaps. Por lo tanto, los resultados de la tabla I posiblemente constituyan un límite inferior a los valores reales. No obstante, se están implementando actualmente métodos que intentan resolver este problema (7). Las eficiencias ( $\eta$ ) correspondientes a estos datos también se muestran en la tabla I. A causa del problema mencionado anteriormente de subestimación de los gaps, esperamos que en la realidad estas eficiencias sean mucho mayores. Como hemos mencionado, la BI está formada principalmente por los orbitales del átomo de Ti. En la Figura 3 mostramos la contribución a la densidad de estados de la última sub-banda de la BV (etiquetada como 13), las tres sub-bandas que forman la BI (etiquetadas en orden de energía creciente como 14, 15 y 16) y la primera de la BC (etiquetada como 17) proyectadas sobre el átomo de Ti. En esta figura observamos que la sub-banda 14 de la BI está llena, mientras que la 15 y 16 están parcialmente llenas. Es decir, el hueco por celda que resulta de sustituir el Ti por X en el semiconductor de celda cúbica representado por  $\text{Ga}_4\text{X}_4$ , se reparte entre las sub-bandas 15 y 16.

#### 4. PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS

Las probabilidades de transición directa (8) de la banda  $\mu$  a la banda  $\lambda$  son proporcionales al cuadrado del operador momento entre el estado inicial  $\varphi_{k\mu}$  y el estado final  $\varphi_{k\lambda}$ , y a la función delta de Dirac:

$$P_{\mu \rightarrow \lambda} \propto |\langle \varphi_{k\lambda} | \hat{p} | \varphi_{k\mu} \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{k\lambda} - \varepsilon_{k\mu} - \hbar\omega)$$

Donde  $\varepsilon_{k\lambda}$  y  $\varepsilon_{k\mu}$  son las energías correspondientes a las bandas  $\lambda$  y  $\mu$  en el punto  $k$  de la zona de Brillouin,  $\omega$  es la frecuencia del fotón y  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$  es el operador momento.

En la figura 4 mostramos el cuadrado de los elementos de matriz resultantes de las transiciones de la BV a la BI, de la BV a la BC, y de la BI a la BC. Podemos observar que las la transición a la BI es de mayor intensidad que a la BC como intuitivamente podríamos pensar.

#### 5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos utilizando métodos teóricos basados en primeros principios resultan una poderosa herramienta de diseño de nuevos materiales. Actualmente ya se han conseguido determinar algunos compuestos que cumplen los requisitos para ser candidatos a células solares de banda intermedia. De manera aproximada se han determinado eficiencias, aunque estas resultan ser un límite inferior a causa de la metodología teórica aplicada y a las aproximaciones realizadas en el cálculo de estas eficiencias. Para determinar con mayor precisión estas eficiencias y las propiedades optoelectrónicas, se están desarrollando teóricamente e implementando nuevas metodologías. Entre estas cabe destacar es esfuerzo que se está realizando para la caracterización de las transiciones directas e indirectas y la implementación de potenciales de intercambio exacto en DFT.

#### 6. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el Plan Nacional de I+D (TIC2000-1339-C02-01 y 02) y por la Comisión Europea (ENK6 CT200 00310).

#### 7. BIBLIOGRAFÍA

1. A. Luque and A. Martí. Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels. *Phys. Rev.Lett.* **78**, 5014-5017 (1997).
2. W.Shockley and H Queisser. Detailed balance limit of efficiency of pn junction solar cells. *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
3. P.Wahnón and C.Tablero. Ab initio electronic structure calculations for metallic intermediate band formation in photovoltaic materials. *Phys.Rev. B*, 165115-1, 2002.

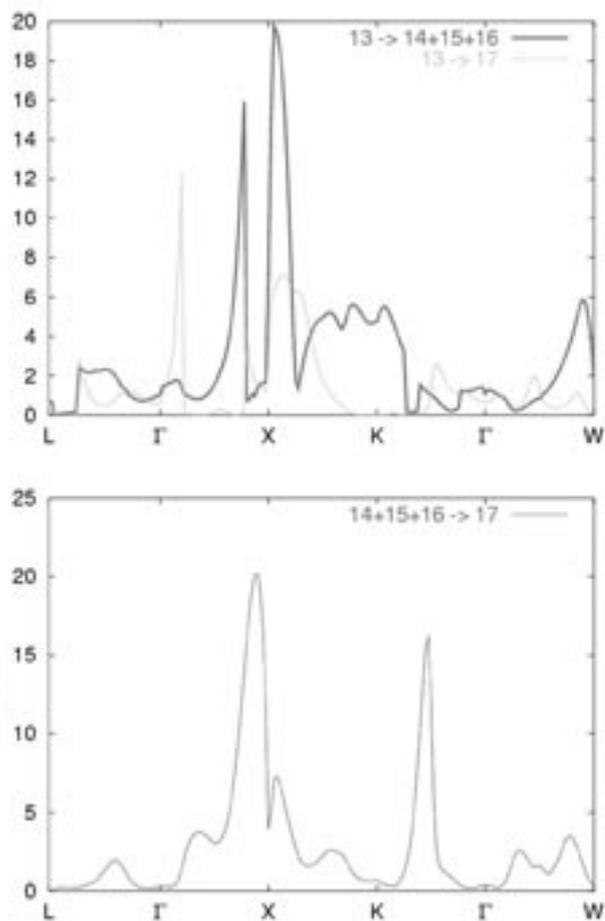


Figura 4: Elementos de las transiciones BV->BI, BV->BC y BI->BC en algunas direcciones de la zona de Brillouin (unidades arbitrarias).

4. J.F. Dobson, G. Vignale and M. P. Das, *Electron Density Functional Theory. Recent progress and New Directions*, Plenum Press, New York, 1998.
5. E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García and J. M. Soler, Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Phys. Stat. Sol. (b)* **215**, 809-817 (1999).
6. C.Tablero and P.Wahnón, Ab-initio analysis of electronic density for metallic intermediate band formation in photovoltaic materials. *Appl.Phys.Lett.*, **82**, 151-157 (2003).
7. J.J.Fernández, C.Tablero and P.Wahnón, Development of the exact exchange scheme within the LCAO framework. *Inter.J.of. Quantum Chemistry*, **91**, 157-164 (2003).
8. C.Tablero, A.García, J.J.Fernández, P.Palacios and P.Wahnón, First principles characterization of direct transitions for high efficiency new photovoltaic materials. *Comp.Mat.Sci.*, **27**,58-64 (2003).

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03