

OBTENCIÓN DE LA PROBABILIDAD DE COLECCIÓN EN CELDAS SOLARES MEDIANTE EL MÉTODO DE REGULARIZACIÓN

M. Troviano¹, G. Croceri², G. Sottosanto², y K. Taretto¹

¹ Dto. de Electrotecnia, Fac. de Ingeniería, Univ. Nacional del Comahue-CONICET,
troviano@uncoma.edu.ar, ktaretto@uncoma.edu.ar

² Dto. de Matemática, Fac. de Economía y Administración, Univ. Nacional del Comahue

Palabras clave: celdas solares, CIGS, eficiencia cuántica, probabilidad de colección, problema inverso

Resumen. Presentamos un método para obtener la probabilidad de colección de portadores de carga en celdas solares. Utilizando curvas de eficiencia cuántica interna (IQE), y conociendo el perfil de generación de portadores de carga, resolvemos un problema inverso aplicando técnicas de regularización, extrayendo la probabilidad de colección. Aplicamos este método al estudio de curvas de IQE de celdas de Cu(In,Ga)Se₂, introduciendo curvas de IQE partiendo de probabilidades de colección conocidas, con ruidos aleatorios que permiten simular errores experimentales. Al reconstruir dichas probabilidades, encontramos criterios para estimar el error admisible para mediciones de IQE. Aplicado a la extracción de la probabilidad de colección a partir de mediciones de IQE, obtenemos con resolución espacial el comportamiento electrónico en función de la profundidad, y magnitudes electrónicas características del material semiconductor.

1 INTRODUCCIÓN

Las celdas de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (abreviadamente: CIGS) son diodos de unión np de material policristalino depositado sobre vidrio, y han alcanzado las más altas eficiencias de todas las celdas de lámina delgada, llegando al 19.5 % (Contreras et al. 2006). Si bien el grado de optimización del proceso de preparación de este tipo de celdas es elevado, persisten diversos interrogantes con respecto su funcionamiento electrónico microscópico. En buena medida, estos interrogantes se deben a que la composición química y distribución de los distintos elementos químicos y defectos cristalinos dentro de la capa de CIGS son aún objeto de investigación (Azulay et al. 2007). Al ser un compuesto policristalino cuaternario, el CIGS posee una compleja familia de defectos cristalinos y segregación de impurezas (Rau y Schock, 1999), los cuales dificultan su caracterización con técnicas convencionales para celdas de silicio. Con algunas técnicas de medición conocidas para caracterizar la interfaz entre las zonas n y p de una celda, tales como la corriente inducida por electrones, resultan alteradas las propiedades electrónicas del CIGS, dificultando la interpretación para condiciones de funcionamiento como celda solar (Kniese et al. 2007). Mediciones de tensión-capacitancia para caracterizar la región de carga espacial del CIGS, sugieren que otros mecanismos electrónicos presentes impiden medir el efecto de la región de carga espacial apropiadamente (Michal et al. 2007). Dificultades similares aparecen también con la interpretación de la eficiencia cuántica interna IQE, uno de los métodos de caracterización más utilizados en celdas solares. Esta técnica permite investigar los efectos que tienen, sobre la respuesta espectral de la celda solar, los cambios en el diseño, procesos de fabricación o parámetros del material (Jackson et al. 2007). Adicionalmente, cuando el coeficiente de absorción del material es conocido, las mediciones de la eficiencia cuántica interna (*internal quantum efficiency*, IQE) arrojan información sobre la longitud de difusión de portadores L_n o la velocidad de recombinación en la superficie posterior S_n (Sze, 1981). En celdas de CIGS, la longitud de absorción es una compleja función de la composición química del material, dificultando este tipo de análisis. Por ello, generalmente se mide la IQE en celdas de CIGS a los fines de obtener únicamente información general sobre la respuesta espectral de la celda, sin profundizar el análisis hasta llegar a los valores de L_n y S_n . Sinkkonen et al. (1995) demostró el aprovechamiento de la información contenida en la IQE para obtener información con resolución espacial a lo largo de la profundidad z en la celda, incorporando la probabilidad $f_C(z)$ de que los portadores fotogenerados sean realmente aprovechados como corriente eléctrica. Al agregar la coordenada *espacial*, la interpretación de $f_C(z)$ agrega informaciones tales como la efectividad fotovoltaica de cada capa o región dentro de la célula, y el ancho de la región de carga espacial w_{SCR} . El desarrollo de esta técnica para el caso particular de celdas de CIGS permitiría entonces extraer información detallada de las curvas de IQE, ampliando su capacidad de caracterización y de monitoreo de los procesos de preparación del material. La relación entre la IQE y $f_C(z)$ viene dada por la integral

$$\text{IQE}(\lambda) = \int_0^d g(z, \lambda) f_C(z) dz \quad (1)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz, $g(z, \lambda)$ es la tasa de fotogeneración de portadores dada por un fotón, y d es el espesor total de la celda solar. Para poder extraer $f_C(z)$ a partir de mediciones de IQE, debe calcularse la tasa de fotogeneración y resolver numéricamente el problema inverso que representa la ec. (1). En el presente trabajo desarrollamos un método de resolución.

La sección 2 muestra el desarrollo analítico para obtener la probabilidad de colección de

una unión pn. En la sección 3 se exponen las bases analíticas que permiten extraer la probabilidad de colección de curvas de IQE resolviendo el problema inverso y la obtención de soluciones estables utilizando regularización de Tikhonov. En la sección 4 modelamos curvas de f_c , y evaluamos la capacidad del método para reconstruirlas, analizando la sensibilidad a distintos parámetros. Los efectos sobre f_c de ruido en las curvas de IQE, simulando la dispersión de datos experimentales son analizados en la sección 5. Los resultados obtenidos con curvas medidas de IQE en celdas reales de CIGS son mostrados en la sección 6 y finalmente, extraemos conclusiones.

2 MODELO GENERAL

En este artículo estudiamos celdas de CIGS de alto rendimiento, las cuales se componen de seis capas. En la Figura 1 se muestra una sección transversal de una celda mostrando las capas y el material de cada una (a la izquierda), y el espesor correspondiente w_i (a la derecha). La capa de MgF_2 actúa como antirreflejante, mientras que las capas de $ZnO:Al$ y ZnO cumplen la función de contacto frontal transparente. Por claridad, en este gráfico no se han respetado las escalas, y debe tenerse en cuenta que los espesores de las primeras cuatro capas son mucho menores al espesor de CIGS (ver Tabla 1 para espesores típicos). La unión pn o juntura, es formada por las capas de CdS (tipo n) y CIGS (tipo p). La región de CIGS fue dividida mediante una línea punteada en el límite de la región de carga espacial (denominada SCR) adyacente a la juntura, en la que existe un campo eléctrico intenso, y la región neutral.

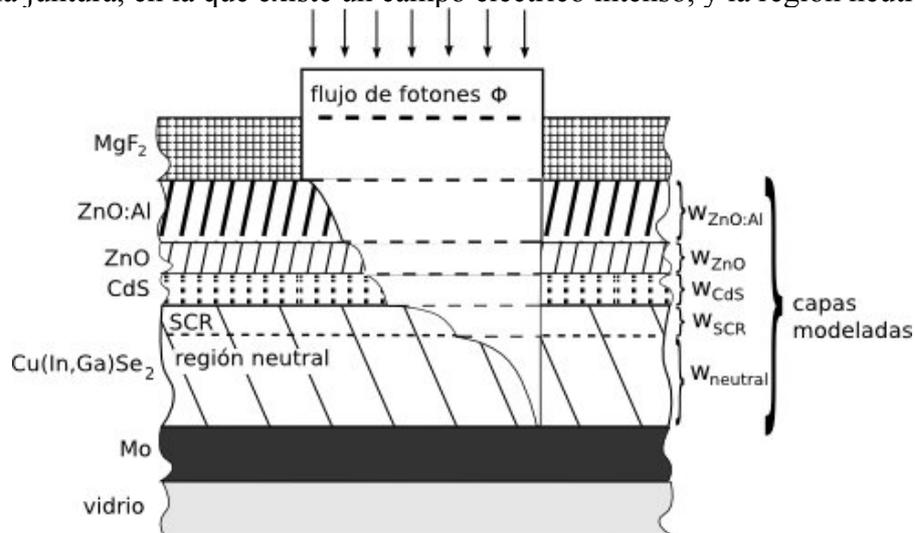


Figura 1: Corte transversal de una celda solar de $Cu(In,Ga)Se_2$ mostrando las capas de distintos materiales (indicados a la izquierda) y su espesor w_i (a la derecha). La línea punteada en la capa de $Cu(In,Ga)Se_2$ separa la región de carga espacial, denominada SCR, y la región neutral.

La Figura 1 muestra además la magnitud del flujo de fotones incidente Φ y su decaimiento hacia el interior de la celda debido a la absorción de cada capa. La tasa de fotogeneración resultante $g(z,\lambda)$ es calculada de acuerdo a la ley de Lambert-Beer, según procedimientos descritos en Nelson (2003). Notamos que no existe absorción en la capa de MgF_2 debido a su ancho de banda prohibida de $E_g = 10.8$ eV, energía para la cual el espectro solar terrestre no contiene fotones. El material principalmente activo para la función fotovoltaica es el CIGS, mientras que las demás capas cumplen funciones auxiliares. Considérese que el flujo de fotones se halla fuera de escala en la Figura 1, y, en realidad, la capa de CIGS absorbe más del 95 % del flujo de fotones que atraviesan la primer capa de la celda. Consecuentemente, la fotogeneración de pares electrón-hueco que componen la fotocorriente se produce

principalmente en la capa de CIGS.

La fracción de la concentración de portadores de carga generados con la tasa de generación $g(z, \lambda)$ a una profundidad z y longitud de onda λ es evidentemente la probabilidad de colección $f_C(z)$, la cual idealmente vale $f_C = 1$. Debido a los mecanismos de recombinación presentes en todo semiconductor, $f_C \leq 1$. El modelado de celdas pn ha permitido hallar aproximaciones analíticas para la función $f_C(z)$. Teniendo únicamente en cuenta las capas de la celda que absorben luz solar, proponemos la aproximación

$$f_C(z) = \begin{cases} 0, & 0 \leq z < w_{ZnO:Al} + w_{ZnO} + w_{CdS} \\ 0.95, & w_{ZnO:Al} + w_{ZnO} + w_{CdS} \leq z < w_{ZnO:Al} + w_{ZnO} + w_{CdS} + w_{SCR} \\ \frac{K_n \exp((d-z)/L_n) + \exp(-(d-z)/L_n)}{K_n \exp(w_{neutral}/L_n) + \exp(-w_{neutral}/L_n)}, & w_{ZnO:Al} + w_{ZnO} + w_{CdS} + w_{SCR} \leq z \leq d, \end{cases} \quad (2)$$

expresión en la que consideramos que las capas de ZnO:Al, ZnO y CdS no aportan a la fotocorriente ($f_C = 0$) (Orgassa, 2004; Troviano y Taretto, 2007). Además, para la región de carga espacial consideramos un valor constante y prácticamente ideal $f_C = 0.95$ debido a la eficiente separación de portadores por el campo eléctrico presente. Por último, en la región neutral de CIGS, utilizamos la probabilidad de colección en la región p de la celda pn ideal (Sinkkonen et al. 1995), donde L_n es la longitud de difusión de electrones, d es el espesor total de la célula, $w_{neutral}$ es el espesor de la región neutral de CIGS y

$$K_n = \frac{1 + S_n L_n / D_n}{1 - S_n L_n / D_n}, \quad (3)$$

donde S_n es la velocidad de recombinación en la interfaz CIGS-Mo y D_n es la constante de difusión de electrones. En este ejemplo, $f_C(z)$ es entonces cero en las primeras capas, luego asume un valor constante cercano a uno, y luego posee un decaimiento con z que depende de los parámetros $w_{neutral}$, D_n , L_n que en la práctica resultan desconocidos a priori. Resolviendo el problema inverso contenido en la ecuación (1), podemos sin embargo obtener $f_C(z)$ sin conocimiento previo de parámetros del material y prescindir de modelos específicos.

3 EL MODELO MATEMÁTICO DEL PROBLEMA

Observando la ecuación (1) que contiene la incógnita $f_C(z)$ a la que se quiere tener acceso, vemos que tiene la forma estándar de una ecuación integral de Fredholm (Kress, 1999) de primera clase con un núcleo cuadrado integrable, donde el lado izquierdo y el núcleo $g(z, \lambda)$ son dados y $f_C(z)$ es la solución desconocida. Este tipo de ecuaciones integrales aparece en muchos problemas de la ingeniería y las ciencias tales como astronomía, geofísica y reconstrucción de imágenes, entre otros.

Problemas que responden a modelos de este tipo son, en general, ejemplos de problemas “mal puestos” en el sentido de que su solución no es única, o no es una función continua de los datos del problema, es decir, pequeñas perturbaciones en los datos generan importantes perturbaciones en la solución.

Es habitual presentar versiones discretizadas de estos problemas, ya sea para su resolución numérica o bien, porque se dispone de datos discretos.

En el problema que nos ocupa, es posible tener valores de $g(z, \lambda)$ calculados en una cantidad m de puntos en profundidad z para una cantidad n de longitudes de onda λ , con

$n < m$.

Esta particular disposición de los datos permite reemplazar, para cada $\lambda_i, i=1, \dots, n$, la ecuación integral por una suma finita de la forma

$$\sum_{j=1}^m g(\lambda_i, z_j) f_C(z_j) \Delta z_j = IQE(\lambda_i) \quad (4)$$

y obtener una versión discreta del problema por un método de colocación. Resulta así un sistema de ecuaciones lineales que puede ser expresado por

$$\begin{pmatrix} g_{11} \Delta z_1 & g_{12} \Delta z_2 & \cdots & g_{1m} \Delta z_m \\ g_{21} \Delta z_1 & g_{22} \Delta z_2 & \cdots & g_{2m} \Delta z_m \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ g_{n1} \Delta z_1 & g_{n1} \Delta z_2 & \cdots & g_{nm} \Delta z_m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_{C1} \\ f_{C2} \\ \vdots \\ f_{Cm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} IQE_1 \\ IQE_{2_i} \\ \vdots \\ IQE_n \end{pmatrix}, \quad (5)$$

o en forma compacta por

$$\mathbf{G} \mathbf{f}_C = \mathbf{IQE}, \quad (6)$$

donde $\mathbf{G} \in R^{n \times m}$ representa la matriz de generación, $\mathbf{f}_C \in R^m$, la probabilidad de colección y el vector $\mathbf{IQE} \in R^n$, la eficiencia cuántica interna.

Por las características físicas del problema el sistema resulta indeterminado y se adopta como solución, la de mínima norma, es decir,

$$\min_{\mathbf{f}_C} \|\mathbf{G} \mathbf{f}_C - \mathbf{IQE}\|_2. \quad (7)$$

Sin embargo, métodos clásicos del álgebra lineal numérica tales como factorización **LU**, Cholesky o factorización **QR** (Björck, 1996; Golub y Van Loan, 1996) no pueden ser usados en forma directa para obtener la solución de este problema de cuadrados mínimos, ya que la versión discretizada resulta mal condicionada. Los valores singulares de la matriz **G** decaen gradualmente a cero y la relación entre el mayor y menor valor singular no nulo es muy grande.

Una medida del mal condicionamiento e inestabilidad de la solución puede establecerse a partir del número de condición de la matriz **G** que está dado por

$$\text{cond}(\mathbf{G}) = \|\mathbf{G}\|_2 \|\mathbf{G}^+\|_2 = \gamma_1 / \gamma_r, \quad (8)$$

donde \mathbf{G}^+ es la matriz pseudoinversa, $0 < r = \text{rank}(\mathbf{G}) \leq \min(m, n)$ y $\gamma_1 \geq \gamma_2 \geq \dots \geq \gamma_r > 0$ son los valores singulares de la matriz **G**.

La principal dificultad de estos sistemas mal condicionados es la inestabilidad. La solución está dominada por las contribuciones correspondientes a los pequeños valores singulares y estas contribuciones, en general, representan errores.

3.1 Estrategias de regularización

A fin de obtener una solución confiable se imponen estrategias de regularización (Hansen, 1992a, b; Vogel, 2002). El propósito de estos métodos es incorporar información sobre la solución deseada a fin de estabilizar el problema.

La regularización de Tikhonov, introducida en 1963, es uno de los métodos más populares y consiste en resolver un problema de optimización sin restricciones de la forma

$$\min_{\mathbf{f}_c} \left\{ \|\mathbf{G}\mathbf{f}_c - \mathbf{IQE}\|_2^2 + \kappa^2 \mathbf{J}(\mathbf{f}_c) \right\} \quad (9)$$

donde se introduce una funcional de penalización \mathbf{J} , que en general es cuadrática, para inducir estabilidad e incorporar información a priori sobre la solución deseada y un parámetro de regularización $\kappa > 0$.

En general la funcional de penalización representa una norma o seminorma vinculada a la solución y el parámetro de regularización es quien controla el peso entre los dos términos de la minimización en la expresión (9).

En este trabajo se adopta como funcional $\mathbf{J}(\mathbf{f}_c) = \|\mathbf{S}\mathbf{f}_c\|_2^2$. La matriz \mathbf{S} puede ser la matriz identidad o bien una aproximación discreta del operador derivada, en cuyo caso es una matriz banda con rango completo por filas.

Respecto del parámetro de regularización existen dos clases de estrategias para su elección, dependiendo del conocimiento previo que se tenga de la solución del problema:

i) Métodos basados en la estimación del error

$$\|e\|_2 = \|\mathbf{G}\mathbf{f}_c^{\text{reg}} - \mathbf{IQE}\|_2 \quad (10)$$

donde $\mathbf{f}_c^{\text{reg}}$ es la solución que se obtiene por un proceso de regularización. El principal ejemplo de este tipo de métodos es el que está basado en el principio de discrepancia.

ii) Métodos basados en la información extraída del lado derecho del sistema (6). Entre ellos se puede mencionar el criterio de la curva L, el criterio GSV (*generalized cross-validation*) y el de cuasióptimalidad, este último usado en este trabajo.

La obtención de parámetro de regularización por medio del criterio de cuasióptimalidad consiste en usar el valor de κ que resulta de la minimización de la función

$$Q \equiv \kappa \left\| \frac{\partial f_c^\kappa(z)}{\partial \kappa} \right\|, \quad (11)$$

donde $f_c^\kappa(z)$ es la probabilidad de colección obtenida utilizando como parámetro de regularización el valor κ .

Para evaluar esta minimización es posible utilizar una fórmula explícita basada en la descomposición GSVD (Hansen, 2007) o bien utilizar criterios empíricos tal como el que se presenta en Donolato (1991). En este trabajo se obtiene el valor de κ por simple inspección evaluado Q para un rango amplio de κ y encontrando así, el valor para el cual Q es mínimo (ver Figura 2). Finalmente se obtiene la probabilidad de colección calculando

$$\mathbf{f}_c = (\mathbf{G}^T \mathbf{G} + \kappa \mathbf{S}^T \mathbf{S})^{-1} \mathbf{G}^T \mathbf{IQE}, \quad (12)$$

donde \mathbf{S} es la matriz identidad.

4 ENSAYOS NUMÉRICOS

4.1 Reconstrucción de datos exactos

A continuación, se realizan ensayos numéricos para caracterizar el comportamiento del método de Tikhonov en el problema que nos ocupa.. Partimos de una probabilidad de colección simulada mediante la ec. (2), que denominamos $f_c^{\text{sim}}(z)$, calculamos $g(z, \lambda)$ y luego utilizamos directamente la ec. (1), obteniendo $\text{IQE}^{\text{sim}}(\lambda)$, una simulación de IQE. Contamos

así con datos exactos de las tres cantidades contenidas en la ec. (1). Seguidamente, con $IQE^{sim}(\lambda)$ y $g(z,\lambda)$ se obtiene la probabilidad de colección reconstruida $f_C^{rec}(z)$ resolviendo el problema inverso, la eficiencia cuántica interna reconstruida $IQE^{rec}(\lambda)$ es obtenida integrando $g(z,\lambda)f_C^{rec}(z)$ de acuerdo a la ec. (1).

Este procedimiento permite entonces evaluar el algoritmo de resolución de acuerdo al grado de reconstrucción con que $f_C^{rec}(z)$ se asemeja a $f_C^{sim}(z)$. Para ello, se busca la solución regularizada de f_C utilizando el criterio de cuasioptimalidad (ec. (11)) evaluándola para distintos valores de κ . En función del parámetro de iteración i , hallamos como expresión práctica para recorrer el parámetro κ en tiempos de cálculo reducidos, la expresión $\kappa = 10^{-12}(1.2)^i$, donde i es un número entero.

La Figura 2 muestra una curva típica del valor de cuasioptimalidad Q en función del número de iteración i . Los tres gráficos muestran $f_C^{rec}(z)$ para tres valores de i ; las halladas en los valores extremos del rango de i evaluado, muestran oscilaciones incluso hacia valores negativos (carentes de sentido físico), mientras que $f_C^{rec}(z)$ obtenido para el mínimo valor de Q , tiene menos oscilaciones y es la que reproduce con mayor exactitud $f_C^{sim}(z)$ (no mostrada en la Figura 2).

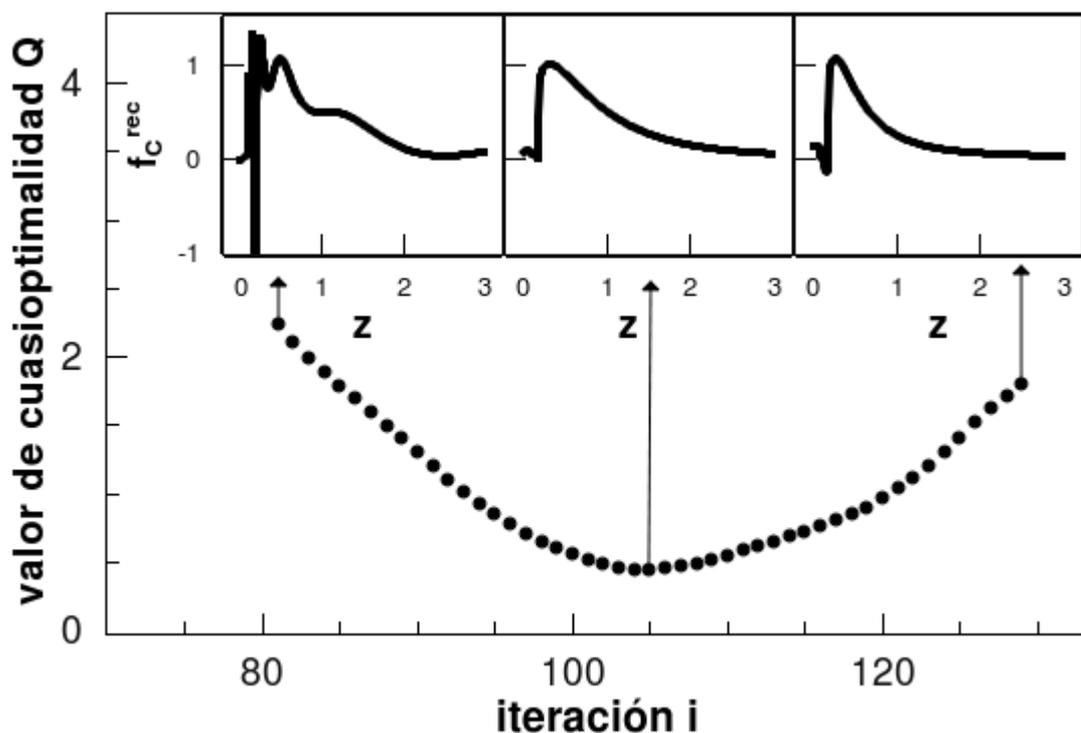


Figura 2: Curva típica del valor cuasioptimalidad Q en función del número de iteración i y las soluciones halladas de $f_C^{rec}(z)$ en valores extremos de i para el rango evaluado.

Para estudiar la respuesta del método a la variación de distintos parámetros, se generaron $f_C^{sim}(z)$ mostradas con líneas grises en la Figura 3b,d, considerando longitudes de difusión de electrones $L_n = 0.1, 0.3$ y 1 veces el espesor de la capa de CIGS $w_{CIGS} = 2.8 \mu\text{m}$. En todos los casos se mantuvieron los espesores $w_{ZnO:Al} = 0.1 \mu\text{m}$, $w_{ZnO} = 0.05 \mu\text{m}$ y $w_{CdS} = 0.05 \mu\text{m}$ y la constante de difusión $D_n = 1 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Además se utilizó como parámetro la velocidad de

recombinación S_n , valiendo $S_n = 0$ cm/s (Figura 3b) como $S_n = 10^7$ cm/s (Figura 3d). Con líneas negras de distinto trazo, se muestran las soluciones obtenidas mediante la resolución del problema inverso. Cabe notar que para $z < 0.2$ μm , las $f_c^{\text{sim}}(z) = 0$ para todos los casos, mientras que $f_c^{\text{rec}}(z)$ muestra ligeras oscilaciones en este rango de z . Además se observan oscilaciones en la región de carga espacial, donde $f_c^{\text{sim}}(z) = 0.95$. Atribuimos estas inexactitudes a los bruscos cambios en f_c que necesitamos postular entre las distintas capas (ver la ec. (2)). En la región neutral, sin embargo, las $f_c^{\text{rec}}(z)$ obtenidas prácticamente no difieren de las $f_c^{\text{sim}}(z)$ para los distintos valores de L_n y S_n considerados. En la Figura 3a y c se muestran las correspondientes curvas de eficiencia cuántica interna $\text{IQE}^{\text{sim}}(\lambda)$ (líneas grises) y $\text{IQE}^{\text{rec}}(\lambda)$ (líneas negras) en función de la longitud de onda λ de los fotones incidentes. Estas curvas muestran que la eficiencia cuántica interna mejora a medida que L_n aumenta o S_n disminuye, válido en forma general para celdas solares (Sze, 1981). En todos los casos se ve una buena concordancia entre las curvas de f_c reconstruidas y las simuladas, tanto para el caso $S_n = 0$ cm/s (Figura 3a) como para $S_n = 10^7$ cm/s. (Figura 3b), validando el método de resolución propuesto.

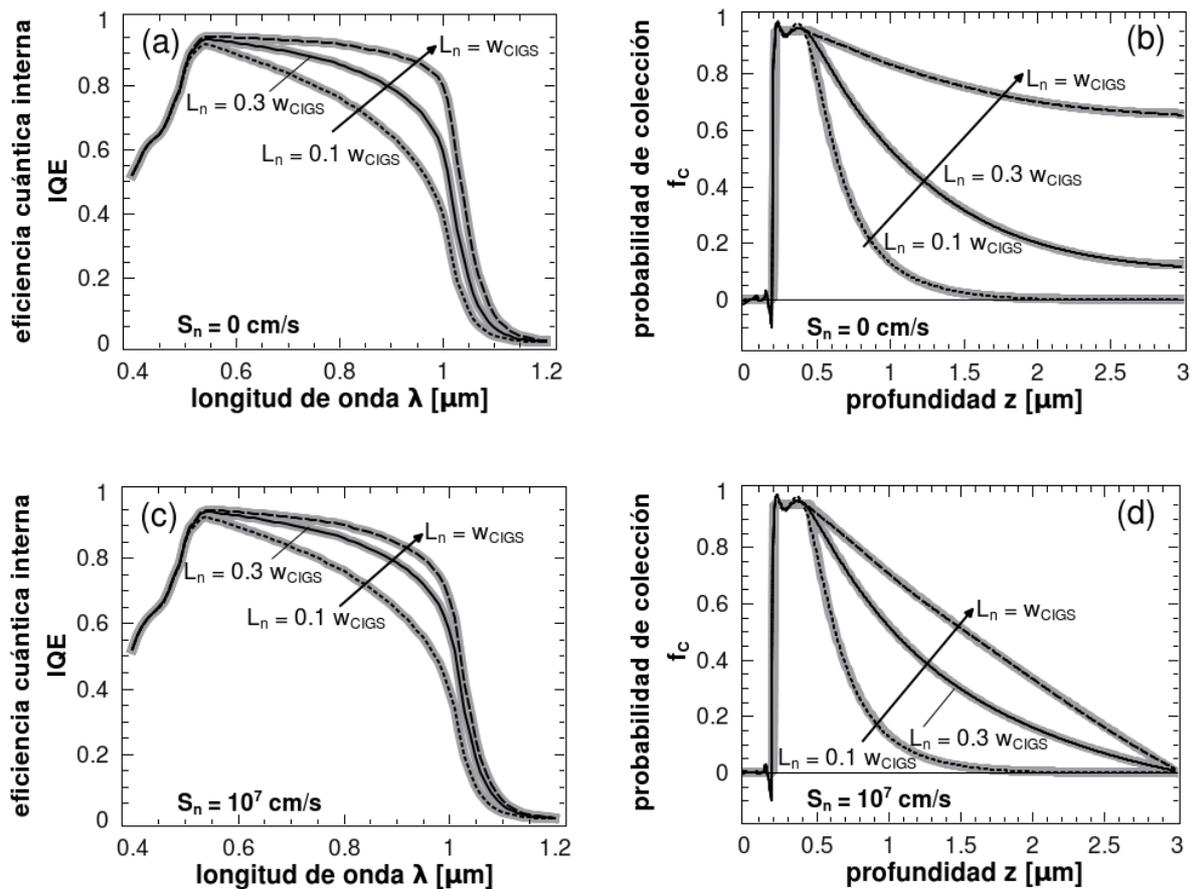


Figura 3: En la columna izquierda, eficiencia cuántica interna $\text{IQE}^{\text{sim}}(\lambda)$ (líneas grises) y $\text{IQE}^{\text{rec}}(\lambda)$ (líneas negras) en función de la longitud de onda λ de los fotones incidentes considerando longitudes de difusión $L_n = 0.1, 0.3$ y 1 veces el espesor de la capa de CIGS w_{CIGS} y velocidades de recombinación $S_n = 0$ cm/s (a) y $S_n = 10^7$ cm/s (c). En la columna derecha, probabilidades de colección $f_c^{\text{sim}}(z)$ (líneas grises) y $f_c^{\text{rec}}(z)$ (líneas negras) en función de la profundidad de la celda solar considerando diferentes L_n para $S_n = 0$ cm/s (b) y $S_n = 10^7$ cm/s (d).

Hemos visto en esta sección que resolviendo el problema inverso se reconstruyen satisfactoriamente las probabilidades de colección, utilizando datos de IQE simulados. Las curvas de IQE utilizadas representan la condición ideal de medición en la que no existen errores en los datos. Para aproximarnos más a una situación real, debemos estudiar los resultados que arroja la solución del problema inverso cuando se utilizan datos que contienen errores.

4.2 Análisis del ruido

A continuación, analizamos el efecto que tiene sobre las soluciones, utilizar datos de $\text{IQE}^{\text{sim}}(\lambda)$ que contienen ruido, simulando así el posible efecto del ruido proveniente de mediciones de IQE. Para ello, a las $\text{IQE}^{\text{sim}}(\lambda)$ generadas en la sección anterior se les incorpora una componente aleatoria de distribución gaussiana con media igual al dato y desvío estándar relativo porcentual σ_r dado. Aumentamos σ_r y monitoreamos los resultados observando como parámetro de la calidad de la solución, el coeficiente de correlación R entre $\text{IQE}^{\text{sim}}(\lambda)$ e $\text{IQE}^{\text{rec}}(\lambda)$. Del mismo modo se establece el coeficiente de correlación entre $f_C^{\text{sim}}(z)$ y $f_C^{\text{rec}}(z)$. Debido a que la solución tiene una componente aleatoria, se realizaron 10 ensayos para cada valor σ_r .

En la Figura 4a, se muestra el coeficiente de correlación R entre la eficiencia cuántica simulada con ruido y la eficiencia cuántica reconstruida, en función del desvío estándar relativo porcentual del ruido σ_r que se incorpora en los datos de IQE. Se observa que R decae a medida que aumenta el nivel de ruido presente en los datos. Esto nos indica que $\text{IQE}^{\text{rec}}(\lambda)$ se diferencia cada vez más de $\text{IQE}^{\text{sim}}(\lambda)$ a medida que los datos contienen más nivel de ruido. Sin embargo, R sigue siendo cercano a uno, dando soluciones que consideramos válidas para el análisis. En la Figura 4b, se observa el coeficiente de correlación R en función del desvío estándar relativo del ruido entre curvas de $f_C^{\text{sim}}(z)$ y $f_C^{\text{rec}}(z)$. Los valores de R se mantienen cercanos a uno y, por lo tanto, las $f_C^{\text{rec}}(z)$ reproducen fielmente a $f_C^{\text{sim}}(z)$.

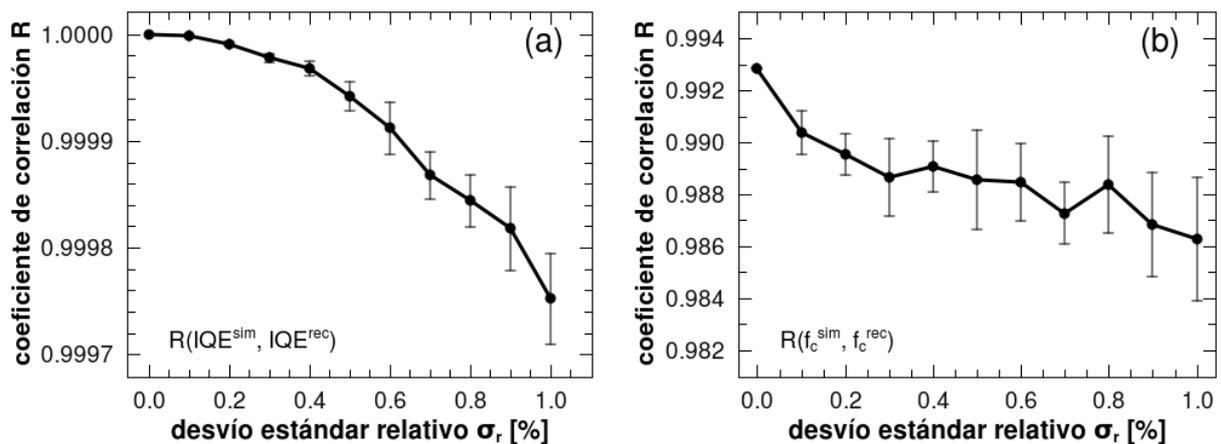


Figura 4: Coeficientes de correlación R entre la eficiencia cuántica interna simulada $\text{IQE}^{\text{sim}}(\lambda)$ y reconstruida $\text{IQE}^{\text{rec}}(\lambda)$ en función del desvío estándar relativo porcentual del ruido de los datos σ_r . (a). El gráfico (b) muestra el coeficiente de correlación R entre la probabilidad de colección simulada $f_C^{\text{sim}}(z)$ y reconstruida $f_C^{\text{rec}}(z)$ en función del desvío estándar relativo porcentual del ruido de los datos σ_r .

Cabe mencionar que los gráficos mostrados en la Figura 3a y Figura 3c, se ubican en el caso de $\sigma_r = 0$ de la Figura 4a mientras que los gráficos mostrados en la Figura 3b y Figura 3d

corresponden al caso de $\sigma_r = 0$ de la Figura 4b.

La Figura 5a muestra un caso en el que se introduce ruido con $\sigma_r = 1\%$ a la $IQE^{\text{sim}}(\lambda)$ en línea gris gruesa, correspondiente a la curva con $L_n = 0.3w_{\text{CIGS}}$ y $S_n = 0$ de la Figura 3a, y en línea negra se muestra la eficiencia cuántica interna reconstruida. En la Figura 5b, mostramos las correspondientes $f_C^{\text{sim}}(z)$ (línea gris) y $f_C^{\text{rec}}(z)$ (línea negra). Se observa una oscilación en la región de carga espacial y una deformación con respecto a la solución obtenida con $\sigma_r = 0\%$ (comparar en Figura 3b con $L_n = 0.3w_{\text{CIGS}}$ y $S_n = 0$). Esta diferencia se refleja en los coeficientes de correlación de la Figura 4a y Figura 4b.

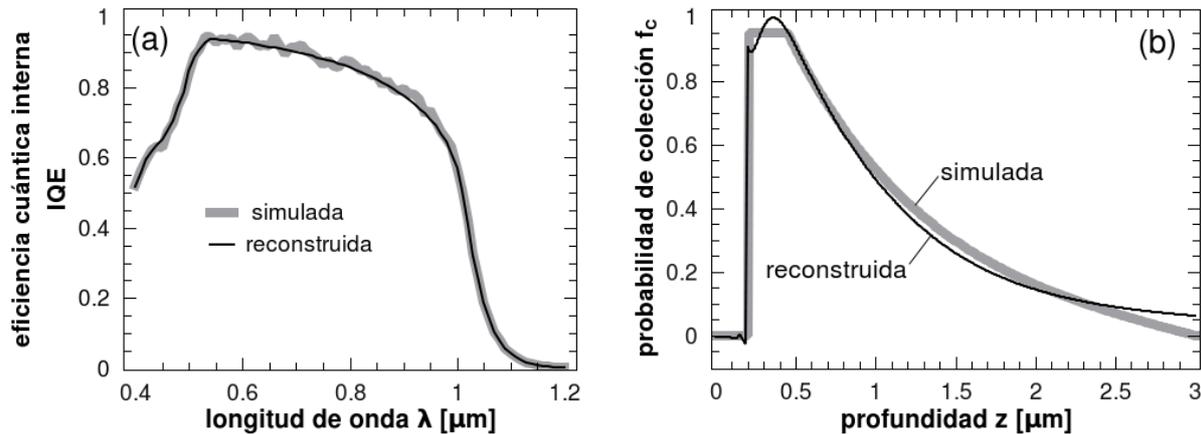


Figura 5: eficiencia cuántica interna simulada $IQE^{\text{sim}}(\lambda)$ con ruido generado utilizando un desvío estándar relativo $\sigma_r = 1\%$ (línea gris) y reconstruida $IQE^{\text{rec}}(\lambda)$ (línea negra) en función de la longitud de onda λ . El gráfico (b) muestra la probabilidad de colección simulada $f_C^{\text{sim}}(z)$ (línea gris) y reconstruida $f_C^{\text{rec}}(z)$ (línea negra) en función de la profundidad de la celda solar.

Los resultados expuestos nos permiten suponer que se puede extraer la probabilidad de colección $f_C(z)$ utilizando como datos, curvas medidas de $IQE(\lambda)$ para celdas solares de CIGS, aún cuando contengan errores propios de los métodos de medición. En la siguiente sección se resuelve el problema inverso, utilizando curvas experimentales de $IQE(\lambda)$ de celdas solares de CIGS, y se obtienen las curvas de $f_C(z)$.

5 APLICACIÓN A DATOS EXPERIMENTALES

Las celdas solares estudiadas, fueron fabricadas en el IPE (Institut für Physikalische Elektronik, Univ. de Stuttgart, Alemania), quienes nos proveyeron de las celdas solares y todos los datos de su fabricación. Los coeficientes de absorción $\alpha(\lambda)$ de las capas de ZnO:Al, ZnO y CdS fueron publicados en [Orgassa \(2004\)](#) y el $\alpha(\lambda)$ de la capa de CIGS se calcula siguiendo los pasos descritos en [Troviano y Taretto \(2007\)](#).

Las curvas de $IQE(\lambda)$ se determinan a partir de mediciones espectrales de la eficiencia cuántica externa $EQE(\lambda)$ y de la reflectividad $r(\lambda)$, evaluando punto a punto la ecuación $IQE(\lambda) = EQE(\lambda) / (1 - r(\lambda))$. Las curvas $EQE(\lambda)$ se obtuvieron indirectamente midiendo la corriente de cortocircuito de la celda, en función de la longitud de onda, proveniente de la salida de un monocromador SPEX "Minimate" iluminado mediante una lámpara de Xenón de una potencia de 250 W. Los datos se tomaron a intervalos de 10 nm en λ . La corriente de cortocircuito fue medida utilizando un amplificador tipo lock-in EG&G 5210 con interfaz a computadora. Descripciones detalladas del método de medición pueden hallarse en [Smestad \(2002\)](#).

Por otra parte, para obtener la matriz de generación $g(z, \lambda)$ es necesario contar con información detallada del proceso de fabricación de cada celda en estudio. Los datos

requeridos son: la relación del contenido de Ga/(Ga+In), los espesores de cada capa de la celda solar, y el valor E_U , energía característica de absorción por debajo de la banda prohibida. Estos datos se resumen en la Tabla 1, junto a w_{SCR} y L_n , parámetros extraídos del análisis de los resultados, según explicamos abajo.

| Celda solar | E_U [meV] | $Gal/(Ga+In)$ | $w_{ZnO:Al}$ [μm] | w_{ZnO} [μm] | w_{CdS} [μm] | w_{CIGS} [μm] | w_{SCR} [μm] | L_n [μm] |
|-------------|-------------|---------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 402-44 | 39.05 | 0.39 | 0.10 | 0.05 | 0.05 | 2.8 | 0.23 | 0.43 |
| 416-46 | 32.07 | 0.35 | 0.10 | 0.05 | 0.05 | 2.7 | 0.34 | 0.55 |
| 391-36 | 27.69 | 0.30 | 0.10 | 0.05 | 0.05 | 2.5 | 0.46 | 0.66 |

Tabla 1: Parámetros de celdas solares fabricadas por el IPE, y resultados obtenidos para el ancho de la región de carga espacial w_{SCR} y la longitud de difusión de electrones en el CIGS, L_n .

La Figura 6 muestra, en la columna de la izquierda, la eficiencia cuántica interna $IQE(\lambda)$ en función de la longitud de onda λ . En círculos se muestra la $IQE(\lambda)$ medida para tres celdas solares, y en líneas continuas se representan las $IQE(\lambda)$ obtenidas, indicando un alto grado de correlación. Los coeficientes de correlación R obtenidos entre las $IQE(\lambda)$ medidas y las obtenidas luego del cálculo de $f_c(z)$ son $R=0.997$ (a), $R=0.998$ (c) y $R=0.997$ (e). A la derecha se muestra la probabilidad de colección hallada $f_c(z)$.

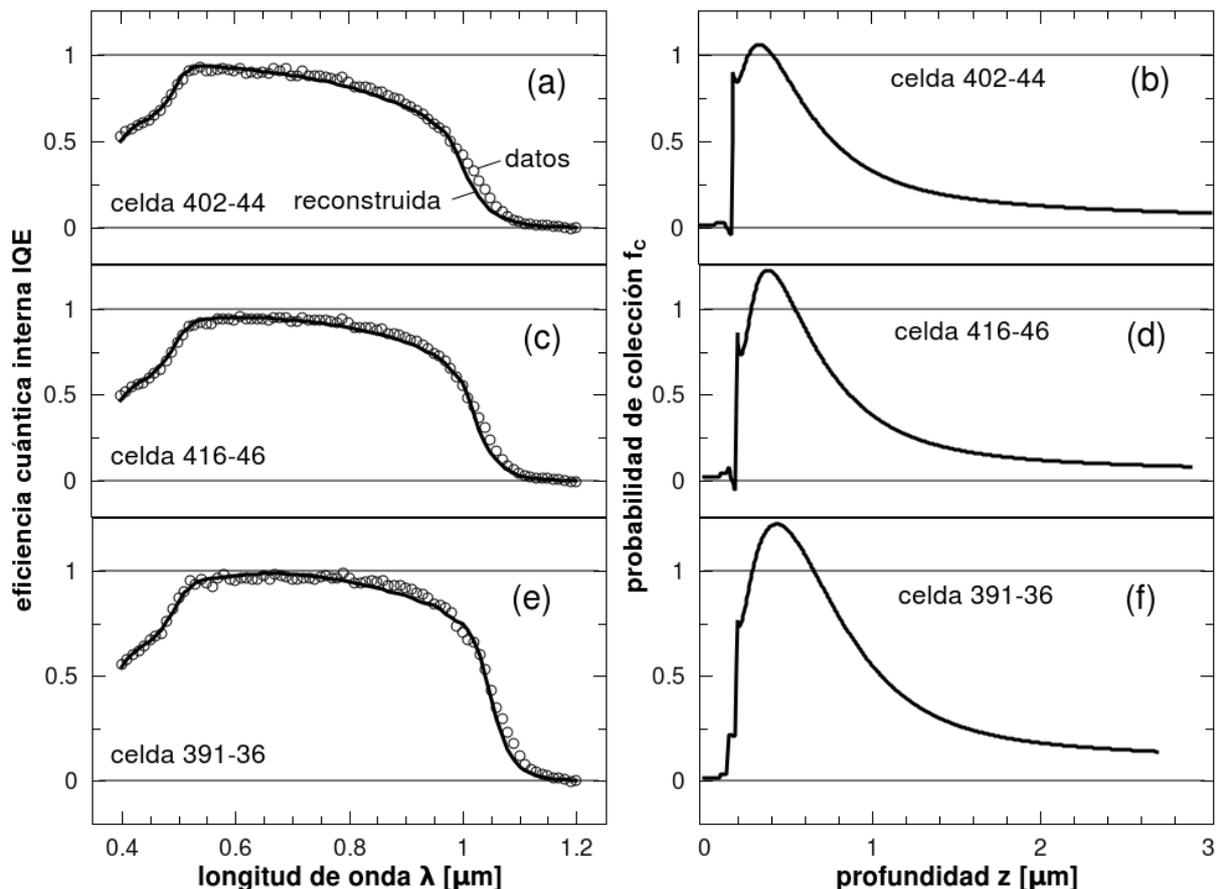


Figura 6: En la columna izquierda se muestra la IQE en función de la longitud de onda de tres celdas solares de CIGS. En círculos se muestran los datos medidos y en líneas negras las IQE obtenidas. En la columna derecha,

se muestran las probabilidades de colección f_C halladas en función de la profundidad de la celda solar.

Similarmente al modelo dado en la sección 2, las curvas de $f_C(z)$ revelan que estas celdas no colectan portadores fotogenerados en las capas de ZnO y CdS (hasta $z = 0.2 \mu\text{m}$), en concordancia con lo hallado en Troviano y Taretto (2007). En la región de CdS también aparecen oscilaciones o escalones, que atribuimos a la imposibilidad del método de solución de poder seguir discontinuidades de $f_C(z)$ originadas en discontinuidades propias del cambio del tipo de material. Continuando nuestro análisis de los resultados de la Figura 6b,d,f, notamos que a partir de $z = 0.2 \mu\text{m}$ ingresamos a la región de carga espacial del CIGS, en donde abruptamente $f_C(z)$ asume valores elevados, tal como se espera en esta zona. Incluso $f_C(z)$ resulta excesiva en esta zona, ya que adquiere valores $f_C(z) > 1$. Este exceso, que atribuimos a las discontinuidades entre los materiales, también es observado en los experimentos numéricos, tanto en $f_C^{\text{rec}}(z)$ para valores exactos de IQE (Figura 3) como para las $f_C^{\text{rec}}(z)$ con $\text{IQE}^{\text{sim}}(\lambda)$ a las que se les añadió ruido (Figura 5).

No obstante, notamos también en los experimentos que pese a las oscilaciones, las $f_C(z)$ halladas reproducen el ancho de la región de carga espacial w_{SCR} . Nos valemos de esta propiedad para estimar w_{SCR} en las celdas estudiadas en esta sección, considerando los puntos donde $f_C(z)$ supera el valor '1' como limitadores de la región de carga espacial, obteniendo los valores expuestos en la Tabla 1.

Siguiendo los pasos realizados en Donolato (2001) obtuvimos a partir de $f_C(z)$ los valores de la longitud de difusión L_n que se resumen en la Tabla 1. Estos valores mantienen concordancia con los reportados por otros autores y ayuda a validar el método para la obtención de estos parámetros en celdas solares de CIGS.

6 DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En este trabajo se ha desarrollado un método de obtención de la probabilidad de colección de portadores fotogenerados $f_C(z)$ en celdas de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) a partir de curvas de eficiencia cuántica interna IQE y tasas de fotogeneración $g(z,\lambda)$. Siguiendo métodos tipo Tikhonov, obtenemos soluciones estables aplicando el criterio de cuasiopimalidad. El método fue probado primeramente con curvas conocidas de $g(z,\lambda)$ y $f_C(z)$, observando que las soluciones reproducen con coeficientes de correlación superiores a 0.99 los datos para una amplia gama de parámetros posibles en $f_C(z)$.

Utilizamos el método para obtener $f_C(z)$ a partir de curvas de IQE medidas en celdas solares de alta eficiencia de CIGS. Del análisis de las $f_C(z)$ halladas, se desprende que las capas de ZnO:Al, ZnO y CdS tienen una probabilidad de colección prácticamente nula. Este resultado es esperable en el caso de las capas de ZnO:Al y ZnO ya que las mismas no son fotovoltaicamente activas para el ancho espectral estudiado, pero el mismo ratifica la validez de las soluciones que arroja el método de resolución utilizado. El análisis de $f_C(z)$ para la capa de CdS es dificultoso debido a lo angosto de esta capa (50 nm) y a que se produce un cambio abrupto en el comportamiento de $f_C(z)$ debido al cambio de material. Estas particularidades del dispositivo, introducen errores numéricos en el método de resolución y la $f_C(z)$ resultante presenta oscilaciones. El comportamiento de $f_C(z)$ en la capa de CIGS refleja la existencia de dos regiones bien definidas. La primera región muestra una elevada $f_C(z)$ de colección alrededor de uno, la cual permite establecer el espesor de la región de carga espacial w_{SCR} , la cual se halla entre $0.23 \mu\text{m}$ y $0.46 \mu\text{m}$ en las celdas analizadas. La segunda región permite

calcular la longitud de difusión de electrones L_n en el CIGS, arrojando valores entre 0.43 μm y 0.66 μm en los casos estudiados.

7 AGRADECIMIENTOS

Agradecemos gentilmente a J. H. Werner y a J. Mattheis del Institut für Physikalische Elektronik por cedernos las probetas CIGS.

REFERENCIAS

- Azulay A., Millo O., Balberg I., Schock H.-W., Visoly-Fisher I., y Cahen D., Current routes in polycrystalline CuInSe_2 and Cu(In,Ga)Se_2 films, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91: 85–90, 2007.
- Björck, A., Least Squares Problems, *SIAM*, 1996.
- Contreras M. A., Romero M. J., y Noufi R., Characterization of Cu(In,Ga)Se_2 materials used in record performance solar cells. *Thin Solid Films* 511-512, pp. 51-54, 2006.
- Donolato, C., Reconstruction of the charge collection probability in a semiconductor diode from collection efficiency measurements by the regularization method, *J. Appl. Phys.* 69 (10): 7287-7294, 1991.
- Donolato C., Reconstruction of the charge collection probability in a solar cell from internal quantum efficiency measurements, *Journal of Applied Physics* 89, 10, 5687-5695, 2001.
- Golub, G. H., Van Loan, C. F., Matrix Computation, 3. ed., Johns Hopkins, 1996.
- Hansen, P. Ch., Analysis of discrete ill-posed problems by means of the L-curve, *Siam Review*, 34 (4): 561-580, 1992a.
- Hansen, P. Ch., Numerical tools for analysis and solution of Fredholm integral equations of the first kind, *Inverse Problems*, 8: 849-872, 1992b.
- Hansen, P. Ch., Regularization Tools. A Matlab package for analysis and solution of discrete ill posed problems, 2007, <http://www2.imm.dtu.dk/~pch>
- Jackson P., Würz R., Mattheis J., Kurth M., Schlötzer T., Bilger G., y Werner J. H., High Quality Baseline for High Efficiency, $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)Se}_2$ Solar Cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 15: 507-519, 2007.
- Kniese R., Powalla M., y Rau U., Characterization of the CdS/Cu(In,Ga)Se_2 interface by electron beam induced currents, *Thin Solid Films*, 515: 6163–6167, 2007.
- Kress, R., Linear Integral Equations, 2. ed., Springer, 1999.
- Michał Ć., Igalson M., Zabierowski P., Kaufmann C.A., y Neisser A., Capacitance profiling in the CIGS solar cells, *Thin Solid Films*, 515: 6229–6232, 2007.
- Nelson J., The physics of solar cells, Imperial College Press, London, pp. 88, 2003.
- Orgassa K., Coherent optical analysis of the $\text{ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se}_2$ thin film solar cell. Tesis doctoral, Universidad de Stuttgart (Alemania), 2004.
- Rau U., y Schock H. W. Electronic properties of Cu(In,Ga)Se_2 heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding, and future challenges, *Applied Physics A* 69, pp. 131-147, 1999.
- Sinkkonen J., Ruokolainen J., Uotila P., y Hovinen A., Spatial collection efficiency of a solar cell, *Applied Physics Letters* 66 (2), 206-208, 1995.
- Smestad G. P., Optoelectronics of Solar Cells, pp. 41-44. *SPIE press*, Washington, 2002.
- Sze S.M., Physics of Semiconductor Devices, 2^{da} ed., Wiley: Nueva York, p.804, 1981.
- Troviano M., Taretto K., Modelado de la eficiencia cuántica de celdas solares de Cu(In,Ga)Se_2 de alta eficiencia, *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 11 04.17-04.24, 2007.
- Vogel C. R., Computational Methods for Inverse Problems, *SIAM*, 2002.