

MODELADO DE LA EFICIENCIA CUÁNTICA DE CELDAS SOLARES DE Cu(In,Ga)Se₂ DE ALTA EFICIENCIA

M. Troviano, K. Taretto.

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
Fundamentos de Electrónica – Departamento de Electrotecnia – Universidad Nacional del Comahue –
Buenos Aires 1400 C.P. 8300 – Neuquén
Tel/Fax. 0299 – 4488305 e-mail: troviano@uncoma.edu.ar

RESUMEN

Este trabajo presenta un modelo para la eficiencia cuántica interna IQE de celdas solares de Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS). Contando con los parámetros de absorción de cada capa de la celda, realizamos muy buenos ajustes a curvas de IQE medidas, utilizando métodos de ajuste de minimización por simulación de templado. Los parámetros extraídos son la longitud de difusión L_n , la eficiencia de colección de la capa de sulfuro de cadmio $f_{C_{CdS}}$ y la eficiencia de colección de la región de carga espacial de la capa de CIGS $f_{C_{SCR}}$. Los parámetros hallados para las celdas de CIGS de alta eficiencia analizadas son L_n entre 0.5-1.1 μm , y $f_{C_{CdS}} = 0$, revelando que la capa de CdS no contribuye a la fotocorriente. La región de carga espacial, por el contrario, arroja $f_{C_{SCR}} > 0.95$, indicando la eficiente colección de portadores en esta región.

Palabras clave: energía fotovoltaica, eficiencia cuántica interna, longitud de difusión, CIGS, energía de Urbach.

INTRODUCCIÓN

Las celdas solares tienen el potencial para contribuir significativamente a suplir las demandas energéticas de los próximos años. El crecimiento sostenido del mercado mundial de paneles fotovoltaicos y la necesidad de nuevas fuentes de energía renovable, ha impulsado la investigación de diversas tecnologías y materiales. Las celdas solares de lámina delgada, cuyo espesor ronda el micrómetro, pueden ser producidas por técnicas de deposición económicas y sobre sustratos de bajo costo tanto rígidos como flexibles, lo cual permitiría que se transformen en una fuente de energía económicamente competitiva en el futuro. Las celdas de Cu(In,Ga)Se₂ CIGS, han alcanzado las más altas eficiencias de todas las celdas de lámina delgada, llegando al 19.5 % (Contreras et al, 2006). Esta cifra es comparable al rendimiento de las celdas de silicio policristalino, mayormente utilizadas en la industria fotovoltaica con una participación de más del 60 % en el mercado. A diferencia de las celdas de silicio, no existe aún un conocimiento profundo de ciertas propiedades del dispositivo y algunos de los procesos que tienen lugar en la celda de CIGS (Rau y Schock, 1999). Por ello, un modelo que se base sobre razonables suposiciones puede ayudar sustancialmente a disminuir la distancia entre el estado del arte experimental de estas celdas y la física del dispositivo.

Uno de los métodos de caracterización más utilizados en celdas solares, es la medición de la Eficiencia Cuántica Interna IQE. La IQE, para una determina longitud de onda, se define como el número de pares electrón-hueco que contribuyen a la fotocorriente dividido el número de fotones que ingresan a la celda. Poder describir la IQE de la celda solar de CIGS a través de un modelo analítico, permitiría conocer mejor cómo influyen variables tales como la longitud de difusión de portadores y la eficiencia de colección de portadores de cada capa en el comportamiento espectral de la celda solar.

En este trabajo, se propone un modelo de la eficiencia cuántica interna para una celda CIGS completa y se analiza la sensibilidad del mismo a distintos parámetros. Luego se toman datos experimentales y mediante un algoritmo de simulación de templado se obtienen los valores de un conjunto de variables desconocidas. Estas variables son utilizadas en el modelo de IQE y se contrastan las curvas resultantes con los datos experimentales. Finalmente se discuten los resultados obtenidos.

MODELO

Las celdas basadas en CIGS de alto rendimiento se componen de seis capas. Si bien el material absorbente propiamente dicho es el CIGS, las demás capas intervienen directamente en el comportamiento óptico de la celda, y por ello resulta necesario modelar la absorción de fotones en las mismas. 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 MgF₂ 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 heterojuntura pn 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, y la región neutral, en la que el campo eléctrico resulta despreciable.

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. 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. Considérese que el flujo de fotones se halla fuera de escala en esta figura, y, en realidad, la capa de CIGS absorbe más del 95 % del flujo de fotones que atraviesan la primera capa de la celda.

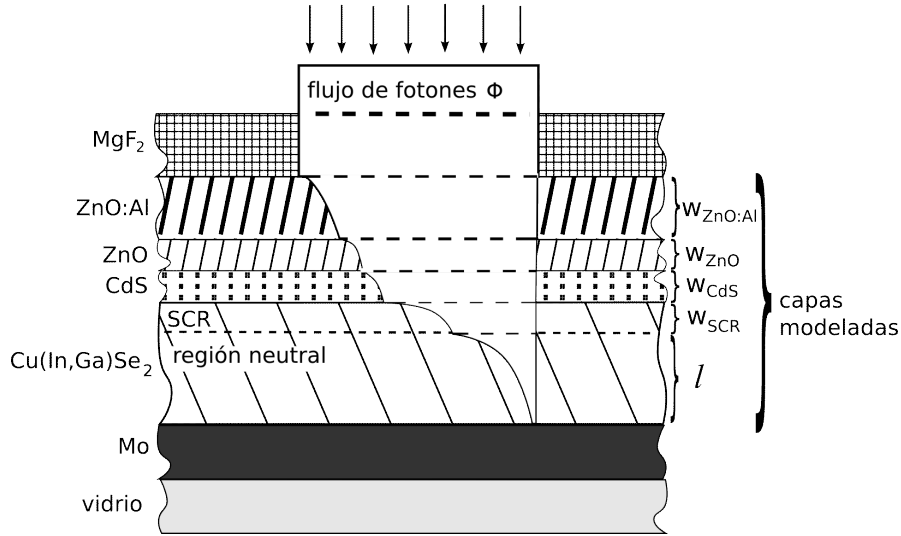


Figura 1: Corte transversal de una celda solar basada en $Cu(In,Ga)Se_2$ mostrando las capas de distintos materiales (indicados a la izquierda) y su espesor w_i (a la derecha). La línea punteada en la capa de $Cu(In,Ga)Se_2$ separa la región de carga espacial, denominada SCR, y la región neutral.

Aquí obtendremos una expresión analítica para la eficiencia cuántica interna espectral $IQE(\lambda)$ de la celda de CIGS de acuerdo a la configuración mostrada en la figura 1. Definida como la fracción de portadores de carga extraídos de la celda por fotón absorbido en la misma, $IQE(\lambda)$ resulta:

$$IQE(\lambda) = \frac{J_{total}(\lambda) / q}{\Phi(\lambda)} \quad (1)$$

donde J_{total} es la densidad de fotocorriente aportada por la celda, la cual, dividida por la carga q del electrón, arroja el flujo de portadores; y Φ es el flujo de fotones que atraviesa la superficie de la celda. Escribimos J_{total}

$$J_{total}(\lambda) = J_{CdS}(\lambda) + J_{SCR}(\lambda) + J_{neutral}(\lambda) \quad (2)$$

donde separamos la fotocorriente en contribuciones debidas a la capa de sulfuro cadmio J_{CdS} , el aporte J_{SCR} de la región de carga espacial en la capa de CIGS, y el de la región neutral, $J_{neutral}$. En esta expresión se han despreciado posibles aportes de las capas de $ZnO:Al$ y ZnO , que poseen un ancho de la banda prohibida de 3.6 eV y 3.2 eV respectivamente. Se asume entonces que todos los portadores de carga fotogenerados en estas capas no alcanzan la juntura. En adelante obtendremos expresiones de las componentes de la ec. 1, que genéricamente denominamos $J_i(\lambda)$, considerando las propiedades ópticas y electrónicas de cada capa. Para el sistema de capas de la fig. 1, si la capa i -ésima posee una transmitancia óptica T_i , entonces el flujo de fotones Φ_j que ingresa en la capa j de la celda viene dado por

$$\Phi_j(\lambda) = \Phi \prod_{i=1}^{j-1} T_i(\lambda) \quad (3)$$

De acuerdo a la ley exponencial de Beer-Lambert (Nelson, 2003) la transmitancia de cada capa viene dada por

$$T_i(\lambda) = \exp[-\alpha_i(\lambda) w_i] \quad (4)$$

En esta expresión, α_i es el coeficiente de absorción y w_i es el espesor de la capa i -ésima. El flujo absorbido en la capa j -ésima se halla integrando el flujo Φ_j en el espesor de dicha capa. Denominamos eficiencia de colección fc_j a la fracción del flujo absorbido en la capa j -ésima que efectivamente constituye la fotocorriente aportada por la misma. Por lo tanto, escribimos las componentes J_{CdS} y J_{SCR} según

$$J_{CdS} = q \Phi T_{ZnO:Al} T_{ZnO} fc_{CdS} \int_0^{w_{CdS}} \exp(-\alpha_{CdS} x) dx = q \Phi T_{ZnO:Al} T_{ZnO} fc_{CdS} [1 - \exp(-\alpha_{CdS} w_{CdS})] \quad (5)$$

$$J_{SCR} = q \Phi T_{ZnO:Al} T_{ZnO} T_{CdS} fc_{SCR} \int_0^{w_{SCR}} \exp(-\alpha x) dx = q \Phi T_{ZnO:Al} T_{ZnO} T_{CdS} fc_{SCR} [1 - \exp(-\alpha w_{SCR})] \quad (6)$$

donde $f_{c_{CdS}}$, $f_{c_{SCR}}$, son las eficiencias de colección de las capas de CdS y de la SCR, respectivamente. En la práctica, el espesor w_{SCR} de la región de carga espacial puede hallarse indirectamente midiendo curvas de capacitancia vs. tensión en reversa (Schroder, 1990), o bien estimarse mediante la siguiente expresión (Sze, 1981):

$$w_{SCR} = \sqrt{\frac{2 \epsilon_0 \epsilon N_D + N_A}{q N_D N_A} V_{bi}} \quad (7)$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío, ϵ es la constante dieléctrica relativa del CIGS, q es la carga del electrón, N_D es la concentración de átomos donadores y N_A es la concentración de átomos aceptores. En esta expresión, la tensión interna V_{bi} viene dada por $V_{bi} = kT \ln(N_A N_D / n_i^2)$, siendo k la constante de Boltzmann, T la temperatura, y n_i la concentración intrínseca de portadores de carga que calculamos según $n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp(-E_g / 2kT)$. En esta expresión, N_c , N_v son las densidades efectivas de estados de la banda de conducción y valencia respectivamente y E_g es el ancho de la banda prohibida del CIGS.

En forma análoga a las expresiones de las capas de CdS y la SCR, escribimos la expresión de la fotocorriente de la región neutral de la capa de CIGS según

$$J_{neutral} = q \Phi T_{ZnO:Al} T_{ZnO} T_{CdS} T_{SCR} f_{c_{neutral}} \quad (8)$$

Expresaremos la eficiencia de colección $f_{c_{neutral}}$ de acuerdo a la expresión (Arora et al., 1980)

$$f_{c_{neutral}} = \frac{\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \left(\alpha L_n - \frac{\cosh(l/L_n) + (D_n/S_n L_n) \sinh(l/L_n) + [\alpha L_n (D_n/S_n L_n) - 1] \exp(-\alpha l)}{\sinh(l/L_n) + (D_n/S_n L_n) \cosh(l/L_n)} \right) \quad (9)$$

ecuación que incorpora la longitud de difusión L_n de electrones en la región tipo p , el espesor l de la región neutral, D_n es la constante de difusión de los electrones, y la velocidad de recombinación superficial S_n de electrones en la interfase entre el contacto posterior de Mo y el CIGS. En la ec. 9 interviene el coeficiente de absorción α para CIGS, modelado semi empíricamente por Orgassa, 2004 y modificado por Mattheis et al., 2007 para considerar la absorción de Urbach (Urbach, 1953). En CIGS, los estados de defectos dentro de la banda prohibida contribuyen importantemente a la absorción, dada por una energía característica denominada energía de Urbach E_U . Por lo tanto, el coeficiente de absorción se desdobra en dos componentes, la primera es válida para la absorción entre bandas (cuando $h\nu > E_g + kT$), dada por

$$\alpha(h\nu) \Big|_{h\nu > E_g + kT} = A_1 \sqrt{h\nu - \frac{E_g}{kT}} + B_1 \exp[B_2(h\nu - E_g)] \quad (10)$$

y el coeficiente de absorción para estados en la banda prohibida ($h\nu < E_g + kT$), el cual responde a la ecuación

$$\alpha(h\nu) \Big|_{h\nu < E_g + kT} = A_1 \exp\left(\frac{h\nu - E_g - kT}{E_U}\right) + B_1 \exp\left[\left(0.63 B_2 - 1/E_U\right) E_g + B_2(kT - E_g) + \frac{h\nu - kT}{E_U}\right] \quad (11)$$

Los coeficientes A_1 , B_1 , B_2 , E_2 , E_3 , y la energía de la banda prohibida E_g dependen a su vez de la relación Ga/(Ga+In) en el CIGS, que aquí denominamos x . Orgassa permite predecir el valor del coeficiente de absorción para CIGS en todo el rango $0 \leq x \leq 1$, al utilizar A_1 , B_1 , B_2 , E_2 , E_3 y E_g , según las siguientes expresiones:

$$A_1 [cm^{-1}] = 10^4 (2.74 x^2 - 3.57 x + 6.07) \sqrt{kT} \quad (12)$$

$$B_1 [cm^{-1}] = 10^3 (-4.86 x^2 + 2.42 x + 6.04) \quad (13)$$

$$B_2 [eV^{-1}] = 1.455 x^2 - 1.401 x + 2.746 \quad (14)$$

$$E_g [eV] = 0.276 x^2 + 0.43 x + 1.029 \quad (15)$$

$$E_2 [eV] = 0.401 x^2 + 0.214 x + 1.574 \quad (16)$$

$$E_3 [eV] = E_2 - 0.37 E_g \quad (17)$$

La fig. 2 muestra la dependencia de α en función de la energía del fotón. Se comparan datos experimentales (triángulos) con el modelo dado por las ecs. 10 y 11 (líneas). Con distintos tipos de líneas se ejemplifica la variación de α con distintos valores de la Energía de Urbach E_U , la cual en este caso oscila entre 10-30 meV. Los datos experimentales corresponden a mediciones en CIGS con una fracción de Ga/(In+Ga) de $x = 0.23$ (Orgassa, 2004).

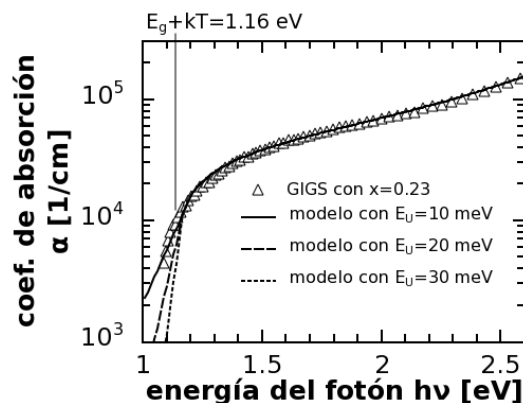


Figura 2: Gráfico semi logarítmico del coeficiente de absorción en función de la energía del fotón. Se comparan datos experimentales (en triángulo) con el modelo propuesto (en líneas). Se muestra con distintos tipos de líneas, la variación del comportamiento del modelo a distintos valores de la Energía de Urbach E_U .

La energía de Urbach E_U es una incógnita en el modelo de α , y en el apéndice de este trabajo brindamos un método sencillo para su obtención a partir de datos experimentales de IQE. Mostramos que para longitudes de onda correspondientes a energías tales que $hv < E_g + kT$, el logaritmo natural de los puntos experimentales de la eficiencia cuántica interna IQE_{exp} , en función de la energía del fotón hv , forma una recta cuya pendiente es la inversa de la energía de Urbach E_U^{-1} , de acuerdo a

$$\ln(IQE_{CIGS}) \approx \ln[(T_1 f_{SCR} w_{SCR} + T_2 K_1 L_n) K_2] + \frac{hv}{E_U}. \quad (18)$$

Nos interesa explorar la sensibilidad del modelo a la longitud de difusión L_n , la eficiencia de colección de la capa de sulfuro de cadmio f_{Cds} y la eficiencia de colección de la región de carga espacial f_{SCR} . Por consiguiente, se calcularon curvas de IQE mostradas en la fig 3 mediante las ecs. 1, 5, 6 y 8, para las cuales se tomaron como base los parámetros de la celda 3 (tabla 1). La fig. 3a asume $f_{Cds} = 0$ y $f_{SCR} = 0.95$, y muestra la influencia de la longitud de difusión L_n en la IQE, para una celda cuyo espesor de CIGS es de $2.8 \mu m$. Por debajo de la longitud de onda correspondiente al ancho de la banda prohibida del CdS $\lambda_{g,CdS} = 0.51 \mu m$, los portadores fotogenerados se absorben en la capa de CdS y dentro de la SCR en el CIGS, por lo que el tramo de las curvas hasta $\lambda_{g,CdS}$ no depende de L_n . Por encima de $\lambda_{g,CdS}$, una porción creciente de los fotones penetra dentro de la región neutral de CIGS, y la curva depende fuertemente de L_n . Para $L_n = 10 \mu m > l$ prácticamente todos los portadores fotogenerados en la región neutral y en la SCR son extraídos, por lo que la forma de la IQE es determinada exclusivamente por las características de absorción del CIGS. En la figura 3b, calculada con $f_{SCR} = 0.95$ y $L_n = 0.89 \mu m$, se observa la dependencia de IQE con la eficiencia de colección f_{Cds} en la capa de CdS. Por debajo de $\lambda_{g,CdS} = 0.51 \mu m$, la curva de IQE con $f_{Cds} = 0$ refleja la extracción de portadores fotogenerados en la SCR. Al aumentar f_{Cds} , se agrega la fracción f_{Cds} de los portadores fotogenerados en la capa de CdS que no han sufrido recombinación. La figura 3c muestra la dependencia de IQE con la eficiencia de colección de la región de carga espacial f_{SCR} , asumiendo $f_{Cds} = 0$ y $L_n = 0.89 \mu m$. Debido a que el CIGS es un semiconductor directo, su coeficiente de absorción es elevado y absorbe la mayoría de los fotones en las cercanías de su superficie delantera, donde se halla la SCR. Por lo tanto, una fracción importante de los fotones son absorbidos en esta región, incidiendo fuertemente en IQE.

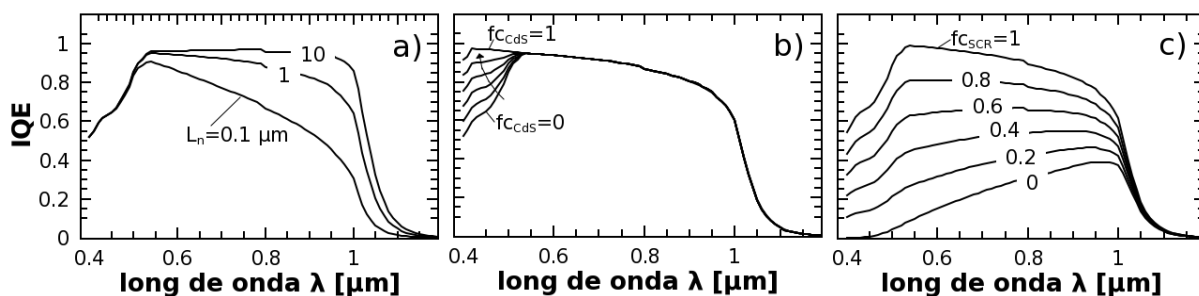


Figura 3: Sensibilidad del modelo de IQE a la variación de la longitud de difusión a), a la eficiencia de colección de portadores fotogenerados en la capa de sulfuro de cadmio b) y la eficiencia de colección de portadores de carga fotogenerados de la región de carga espacial de la capa de CIGS c).

EXPERIMENTAL

En la figura 4 se muestran las tres curvas de IQE halladas experimentalmente (puntos), las cuales analizamos y simulamos utilizando las expresiones 1, 5, 6 y 8 (líneas continuas en la figura 4). Las curvas experimentales de la figura 4a y 4b fueron extraídas de la literatura, denominadas “celda 1” (Orgassa, 2004) y “celda 2” (Ramanathan et al., 2005), mientras que la

curva mostrada en la figura 4c fue medida en nuestro laboratorio (“celda 3”). La celda 1 fue fabricada en el IPE (IPE Institut für Physikalische Elektronik, Univ. de Stuttgart, Alemania), posee una eficiencia de 13.5 % y su capa de CIGS tiene una relación Ga/(In+Ga) de $x = 0.24$ (Orgassa, 2004). La celda 2, con un rendimiento del 18.4 %, fue fabricada en el NREL (Ramanathan et al., 2005). La energía de la banda prohibida reportada para esta celda es de $E_g = 1.21$ eV, con un $x = 0.31$. Aquí fue necesario utilizar $x = 0.35$ para esta celda, valor que de acuerdo al modelo de Orgassa arroja el valor de E_g reportado. La celda 3 nos fue cedida por el IPE y posee un rendimiento de 17.3 %, con $x = 0.35$. Determinamos la curva IQE_{exp} de la celda 3 a partir de mediciones espectrales de la eficiencia cuántica externa $EQE(\lambda)$ y la reflectividad $R(\lambda)$. Luego se calculó la IQE_{exp} punto a punto mediante la expresión $IQE_{exp}(\lambda) = EQE_{exp}(\lambda) / [1 - R(\lambda)]$. Las mediciones se realizaron midiendo la corriente de cortocircuito en función de la longitud de onda proveniente de la salida de un monocromador SPEX “Minimate” iluminado mediante una lámpara de Xenon de una potencia de 250 W. El monocromador de grillas de difracción utilizado permite una resolución 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).

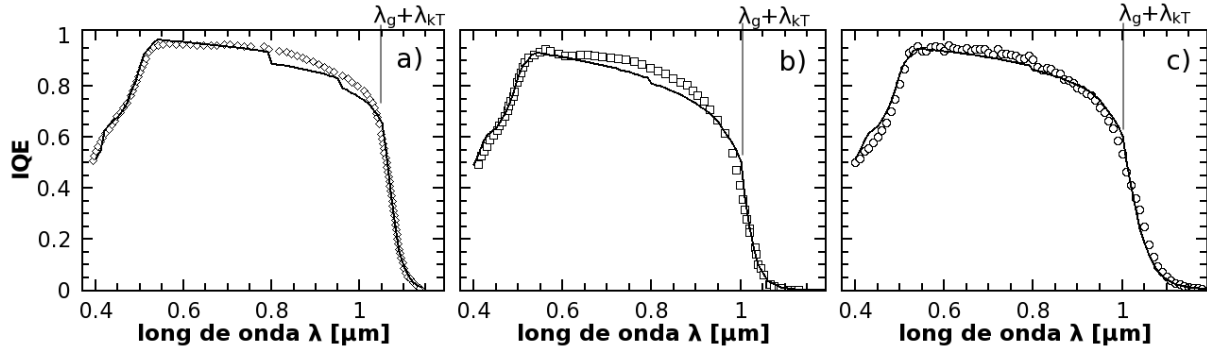


Figura 4: Curvas de IQE en función de la longitud de onda de celdas CIGS. Las líneas de puntos corresponden a mediciones (a: (Orgassa, 2004), b: (Ramanathan et al., 2005), c: XLS-0416 celda 46 IPE), mientras que las curvas de líneas continuas fueron obtenidas por ajuste utilizando la ec. (19). Los parámetros de ajuste resultantes se hallan en la tabla 2.

En la figura 4a apreciamos que el modelo presenta un comportamiento escalonado para longitudes de onda entre 0.8 μm y 1 μm . Esto es consecuencia de los escalones que presentan los datos del coeficiente de absorción del ZnO:Al en este rango del espectro. En esta celda, el espesor reportado de ZnO:Al es casi tres veces mayor al de las celdas 2 (figura 4b) y 3 (figura 4c), lo que hace que este efecto sea más notable que en las otras celdas.

La tabla 1 contiene los parámetros utilizados en nuestro modelo de IQE para cada celda analizada. Los valores de x , $w_{ZnO:Al}$, w_{ZnO} y w_{CdS} son dato, al igual que $\alpha_{ZnO:Al}$, α_{ZnO} y α_{CdS} . extraídos del trabajo de Orgassa (Orgassa, 2004). El valor de $D_n/S_n = 10^{-7}$ cm es una estimación considerando una constante de difusión de electrones de $D_n = 1$ cm²s⁻¹ y una velocidad de recombinación en el contacto posterior de $S_n = 10^7$ cm s⁻¹, ya que dicha superficie no posee tratamiento pasivante. Los valores de w_{SCR} de la tabla 1 fueron estimados usando la ec.7, considerando $\epsilon = 10$, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ C²N⁻¹m⁻², $N_D = 1.1 \cdot 10^{18}$ cm⁻³, $N_A = 2 \cdot 10^{16}$ cm⁻³, $N_c = 2.2 \cdot 10^{18}$ cm⁻³, $N_v = 1.8 \cdot 10^{19}$ cm⁻³, $kT = 25.86$ meV. El espesor de la región neutral viene dado por $l = w_{CIGS} - w_{SCR}$, donde w_{CIGS} es el espesor de la capa de CIGS. Los valores de E_U se extrajeron del análisis de las curvas IQE_{exp} . La figura 5 muestra el $\ln(IQE_{exp})$ en función de $h\nu$ de las celdas estudiadas en este trabajo (puntos). Las líneas continuas describen el resultado del ajuste lineal realizado, cuya pendiente es la inversa de la energía de Urbach E_U^{-1} (ver ec. 18).

	E_U [meV]	x	w_{MgF2} [μm]	$w_{ZnO:Al}$ [μm]	w_{ZnO} [μm]	w_{CdS} [μm]	w_{SCR} [μm]	l [μm]	D_n/S_n [cm]
celda 1	17.66	0.24	-	0.30	0.05	0.05	0.25	1.75	10^{-7}
celda 2	19.88	0.35	0.100	0.12	0.09	0.05	0.25	2.25	10^{-7}
celda 3	33.49	0.35	0.105	0.10	0.05	0.05	0.25	2.55	10^{-7}

Tabla 1: Parámetros utilizados en el modelo de la Eficiencia Cuántica Interna para cada celda analizada.

Determinamos los parámetros L_n , f_{SCR} y f_{CdS} mediante el ajuste de las curvas medidas con las ecuaciones 1, 5, 6 y 8, utilizando un algoritmo de ajuste por simulación de templado (Kirkpatrick et al., 1983; Metropolis et al., 1953; Meyer, 1992). El algoritmo busca el conjunto de parámetros que minimizan una función F que representa la sumatoria del cuadrado de las distancias entre todos los puntos experimentales de IQE_{exp} y la IQE modelada, obedeciendo a la ecuación

$$F(L_n, f_{SCR}, f_{CdS}) = \sum_{l=1} [IQE_{exp}(\lambda_l) - IQE(\lambda_l, L_n, f_{SCR}, f_{CdS})]^2. \quad (19)$$

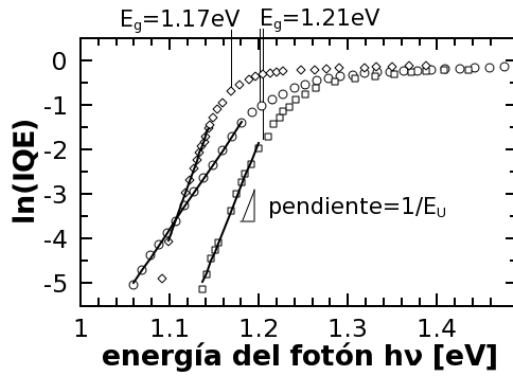


Figura 5: Logaritmo natural de la eficiencia cuántica interna (IQE) en función de la energía del fotón para tres celdas distintas. Las líneas continuas, muestran los resultados del ajuste lineal realizado para cada celda, cuya pendiente permite extraer el valor de la Energía de Urbach E_U .

El algoritmo arrojó como resultado los valores de los parámetros de ajuste volcados en la tabla 2. Estos resultados indican que el CIGS posee longitudes de difusión de electrones del orden de su espesor (ver tabla 1), y eficiencias de colección $f_{c_{cdS}}$ de la región de carga espacial cercanas a la unidad, lo cual es consistente con las eficiencias elevadas de estos dispositivos. Contrariamente, los valores despreciables de $f_{c_{cdS}}$ reflejan que la capa de CdS sólo cumple la función de zona n para generar la juntura, pero no constituye una capa fotovoltaicamente activa.

Notamos que la celda 1 muestra la mayor longitud de difusión que la de las celdas 2 y 3. Sin embargo, su eficiencia es de 13.5 %, la menor de las 3 celdas analizadas. Esto nos sugiere que la eficiencia relativamente baja de la celda 1 no se halla limitada por una colección deficiente de portadores sino por otros factores. En efecto, la celda 1 presenta una mayor resistencia serie debido al diseño no optimizado de su contacto frontal, el cual además cubre más del 7 % de la superficie de la celda (Jackson et al., 2007). Adicionalmente, esta celda carece de capa antirreflejante de MgF_2 , en detrimento de la EQE. En conjunto, estos factores de diseño limitan la eficiencia de la celda 1 aún con el valor relativamente elevado de $L_n = 1.09 \mu m$.

	L_n [μm]	$f_{c_{SCR}}$	$f_{c_{cdS}}$
celda 1	1.09	0.99	0.039
celda 2	0.53	0.94	0
celda 3	0.89	0.95	0

Tabla 2: Valores de los parámetros obtenidos del ajuste por simulación de templado para las celdas analizadas.

Nótese que para longitudes de onda $\lambda > \lambda_g + \lambda_{kT}$ (siendo λ_g la longitud de onda asociada al ancho de la banda prohibida del CIGS y λ_{kT} la longitud de onda asociada a la energía térmica), entra en juego la absorción por estados de Urbach descrita por la expresión 11. Los tres gráficos de la figura 4 presentan un muy buen ajuste del modelo a los datos experimentales en este rango, lo que ratifica la validez del método de obtención del valor de la Energía de Urbach (ver figura 5). En la figura 6 se muestra nuevamente la IQE de la celda 3 (figura 4c), agregando con línea punteada el ajuste del modelo sin considerar la absorción por Urbach. Evidentemente, la incorporación de la absorción de Urbach y la determinación de E_U son fundamentales para explicar curvas de IQE en celdas basadas en CIGS.

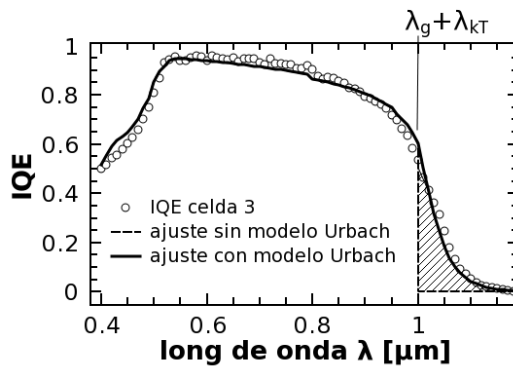


Figura 6: Comparación entre una curva de IQE obtenida experimentalmente (círculos) y el modelo propuesto (Línea continua). La línea punteada muestra cómo ajustaría el modelo si no se considera en éste la absorción para fotones con energías menores a E_g .

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo basado en las ecuaciones de la celda pn para describir la eficiencia cuántica interna (IQE) de celdas solares de alta eficiencia realizadas con heteroestructuras de MgF₂/ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂. Al utilizarlo para ajustar curvas de IQE obtenidas experimentalmente, observamos que este modelo reproduce satisfactoriamente los datos experimentales. La inclusión de la absorción por estados de Urbach permite explicar la forma de la curva de IQE para longitudes de onda correspondientes a energías menores al ancho de la banda prohibida. Al analizar esta región de las curvas, encontramos un método simple para la extracción de la energía de Urbach E_U .

Para las tres celdas de alta eficiencia analizadas, los ajustes realizados indican que los portadores de carga generados en la región de carga espacial, son eficientemente colectados por la misma con eficiencias de colección mayores al 95 %. Por el contrario, la capa de sulfuro de cadmio no aporta a la fotocorriente. Notamos que otros autores (Orgassa, 2004) han reportado que cerca del 20% de los portadores de carga fotogenerados en esta capa contribuyen a la fotocorriente. Igualmente, la baja eficiencia de colección de portadores en la capa de CdS justifica los estudios tendientes a reemplazar este material, o la optimización del espesor de esta capa (Orgassa, 2004; Pudov, 2005; Gloeckler, 2005). Para la región neutral de CIGS en la celda, el modelo permite extraer la longitud de difusión de electrones L_n , obteniéndose valores entre 0.5 μm y 1.1 μm , en concordancia con valores estimados por otros autores (Rau y Schock, 1999).

Si bien las ecuaciones desarrolladas reproducen adecuadamente las curvas medidas de IQE, en trabajos subsiguientes nuestro modelo debería ser contrastado hallando valores de L_n mediante otros métodos experimentales, tales como el análisis de la corriente de saturación de las curvas de tensión-corriente de las celdas o de la estimación de la longitud a partir de los parámetros eléctricos de salida (Taretto et al., 2003). La estimación del espesor de la región de carga espacial debería ser contrastada con mediciones de curvas de capacitancia-tensión.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la colaboración de los doctores G. Meyer (Centro Atómico Bariloche) y J. Mattheis del IPE - Institut für Physikalische Elektronik (Stuttgart, Alemania). Este trabajo es fruto de una cooperación con el IPE, a cargo del Prof. Dr. J.H. Werner. Parte de este trabajo fue financiada mediante el proyecto I120 de la Fac. de Ing. de la UNCo.

APÉNDICE

Para la capa de CIGS de la celda, descomponemos IQE_{CIGS} en dos sumandos, IQE_{SCR} e $IQE_{neutral}$ obteniendo

$$IQE_{CIGS} = IQE_{SCR} + IQE_{neutral} \quad (A1)$$

Por claridad, expresamos $IQE_{SCR} = T_1 f_{c_{SCR}} [1 - \exp(-\alpha w_{SCR})]$, donde T_1 es el producto de las transmitancias $T_1 = T_{ZnO:Al} T_{ZnO} T_{CdS}$. Notamos que en CIGS, para $h\nu < E_g$, $\alpha < 1 \mu\text{m}^{-1}$, mientras que $w_{SCR} \approx 0.25 \mu\text{m}$, por lo que $\alpha w_{SCR} < 0.25$ y vale la aproximación $1 - \exp(-\alpha w_{SCR}) \approx \alpha w_{SCR}$ con un error menor al 3 %, permitiendo expresar

$$IQE_{SCR} \approx T_1 f_{c_{SCR}} w_{SCR} \alpha \quad (A2)$$

Analicemos la $IQE_{neutral}$, para la cual consideramos $IQE_{neutral} = T_{ZnO:Al} T_{ZnO} T_{CdS} T_{SCR} f_{c_{neutral}} = T_2 f_{c_{neutral}}$ donde T_2 es el producto de las transmitancias. Al reemplazar $f_{c_{neutral}}$ según la ec. 9 obtenemos

$$IQE_{neutral} = T_2 \alpha L_n \left[\frac{1}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \left(\alpha L_n - \frac{\cosh(l/L_n) + (D_n/S_n L_n) \sinh(l/L_n) + [\alpha L_n (D_n/S_n L_n) - 1] \exp(-\alpha l)}{\sinh(l/L_n) + (D_n/S_n L_n) \cosh(l/L_n)} \right) \right] \quad (A3)$$

Para absorción por estados de Urbach, con $h\nu < E_g$, el coeficiente de absorción α cumple $\alpha^{-1} \ll L_n$ y $\alpha^{-1} \ll l$ y podemos formular el límite para $\alpha L_n \rightarrow 0$ y $\alpha l \rightarrow 0$ de la expresión entre corchetes de la ec. (A3)

$$\begin{aligned} \lim_{\alpha L_n \rightarrow 0} \lim_{\alpha l \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \left(\alpha L_n - \frac{\cosh(l/L_n) + (D_n/S_n L_n) \sinh(l/L_n) + [\alpha L_n (D_n/S_n L_n) - 1] \exp(-\alpha l)}{\sinh(l/L_n) + (D_n/S_n L_n) \cosh(l/L_n)} \right) \right] &= \\ = \frac{\cosh(l/L_n) + (D_n/S_n L_n) \sinh(l/L_n) - 1}{(D_n/S_n L_n) \cosh(l/L_n) + \sinh(l/L_n)} &= K_1, \end{aligned}$$

siendo K_1 un valor independiente de α . Expresamos $IQE_{neutral} |_{\alpha^{-1} \ll L_n, l} \approx T_2 K_1 L_n \alpha$, lo cual arroja, siguiendo la expresión (A1), la eficiencia cuántica de la capa de CIGS

$$IQE_{CIGS} = IQE_{SCR} + IQE_{neutral} \approx T_1 f c_{SCR} \alpha w_{SCR} + T_2 K_1 L_n \alpha = \alpha (T_1 f c_{SCR} w_{SCR} + T_2 K_1 L_n). \quad (A4)$$

De acuerdo a la ec. 11 para α con $h\nu < E_g + kT$, y agrupando los factores de $h\nu$ obtenemos que $\alpha(h\nu) = K_2 \exp(h\nu/E_U)$ donde

$$K_2 = A_1 \exp\left(\frac{-E_g - kT}{E_U}\right) + B_1 \exp\left[\left(0.63 B_2 - 1/E_U\right) E_g + B_2(kT - E_3) - \frac{kT}{E_U}\right],$$

siendo kT la energía térmica y A_1 , B_1 , B_2 , E_g y E_3 resultan de las ecs. 12-17 para una determinada relación de Ga/(Ga+In). Reemplazando α en la expresión (A4) se obtiene $IQE_{CIGS} \approx (T_1 f c_{SCR} w_{SCR} + T_2 K_1 L_n) K_2 \exp(h\nu/E_U)$, y al aplicar el logaritmo natural a ambos miembros de la expresión, obtenemos

$$\ln(IQE_{CIGS}) \approx \ln[(T_1 f c_{SCR} w_{SCR} + T_2 K_1 L_n) K_2] + \frac{h\nu}{E_U}. \quad (A5)$$

La expresión (A5) es una relación lineal entre el logaritmo natural de la eficiencia cuántica interna de una celda de CIGS y la energía del fotón $h\nu$, cuya pendiente corresponde a la inversa de la energía de Urbach E_U^{-1} .

REFERENCIAS

- Arora N. D., Chamberlain S. G., Roulston D. J. (1980). Diffusion length determination p-n junction diodes and solar cells. *Applied Physics Letters* 37, p. 325.
- Contreras M. A., Romero M. J., Noufi R. (2006). Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ materials used in record performance solar cells. *Thin Solid Films* 511-512, pp. 51-54.
- Gloeckler M. (2005). Device physics of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells. Tesis doctoral. Universidad del estado de Colorado (EEUU).
- Jackson P., Würz R., Matthies J., Kurth M., Schlötzer T., Bilger G., Werner J. H. (2007). High Quality Baseline for High Efficiency, Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Solar Cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 15, pp. 507-519.
- Kirkpatrick S., Gelatt C. D., Vecchi M. P. (1983). Optimization by Simulated Annealing. *Science* 220, pp. 671-680.
- Mattheis J., Rostan P. J., Rau U., Werner J. H. (2007). Carrier collection in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with graded band gaps and transparent ZnO:Al back contacts. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, pp. 689-695.
- Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E. (1953). Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *Journal of Chemical Physics* 21, pp. 1087-1092.
- Meyer G. (1992). Celdas solares de CdS/CdTe. Tesis doctoral. Instituto Balseiro, Univ. de Cuyo (Mendoza).
- Nelson J. (2003). The physics of solar cells, pp. 88. Imperial College Press, London.
- Orgassa K. (2004). Coherent optical analysis of the ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell. Tesis doctoral. Universidad de Stuttgart (Alemania).
- Pudov A.O. (2005). Impact of secondary barriers on CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cell operation. Tesis doctoral. Universidad del estado de Colorado (EEUU).
- Ramanathan K., Teeter G., Keane J. C., Noufi R. (2005). Properties of high-efficiency CuInGaSe₂ thin film solar cells. *Thin Solid Films* 480-481, pp. 499-502.
- Rau U., Schock H. W. (1999) Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding, and future challenges. *Applied Physics A* 69, pp. 131-147.
- Schroder D. K. (1990). Semiconductor material and device characterization, pp. 41-44. John Wiley & Sons, New York.
- Smestad G. P. (2002). Optoelectronics of Solar Cells, pp. 41-44. SPIE press, Washington.
- Sze S. M. (1981). Physics of semiconductor devices, 2ª edición, pp. 77. Wiley Interscience, New York.
- Taretto K., Rau U., Werner J. H. (2003). Method to extract diffusion length from solar cell parameters- Application to polycrystalline silicon. *Journal of Applied Physics* 93, pp. 5447-5455.
- Urbach F. (1953). The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of solids. *Physics Review* 92, pp. 1324.

ABSTRACT

This work presents a model for the internal quantum efficiency IQE of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) solar cells. Considering the proper absorption coefficients of the layers in the cell, simulated annealing fit techniques yield very good fits to experimental IQE curves. The parameters extracted from these fits are the carrier diffusion length L_n , the collection efficiency $f c_{CdS}$ in the CdS layer, and the collection efficiency $f c_{SCR}$ in the space charge region SCR of the CIGS layer. From IQE-curves of high efficiency CIGS solar cells we obtain the parameters L_n from 0.5 μm to 1.1 μm and $f c_{CdS} = 0$, showing that the CdS layer does not contribute to the photocurrent. The space charge region, on the other hand, carries out values $f c_{SCR} > 0.95$, which indicate the efficient charge collection in this region.

Keywords: diffusion length, photovoltaic energy, CIGS, IQE, Urbach Energy.