



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

CELDA SOLARES DE $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$
DE BARRERA SCHOTTKY

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :

SEBASTIAN LOPEZ ROMERO

MEXICO, D. F.

6601

1979

1000.

6



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION	I
Cap. 1.- Teoría de la rectificación en contactos Metal - Metal y Metal-Semiconductor.	
I.1 Generalidades	3
I.2 Contactos Metal-Metal y Metal-Semiconductor	8
I.3 Cualidad rectificadora del contacto Metal-Semiconductor	17
I.4 Determinación de $e\phi_b$	22
I.5 Efecto Fotovoltaico	23
I.6 Conclusiones	25
Cap. 2.- Celdas de Barrera Schottky	
2.1 Fabricación del Substrato	26
2.2 Analisis del Substrato	28
2.3 Teoría y cálculo de los parámetros fotovoltaicos de celdas de Cu-Cu ₂ O	32
2.4 Factores que afectan la eficiencia	44
2.5 Conclusiones	46
2.6 Conclusiones generales	47
BIBLIOGRAFIA	50

INTRODUCCION

Este trabajo tiene la intención de contribuir - de manera sencilla y humilde a la posible solución de la - crisis mundial de los energéticos. Ocasionada por las limitaciones y problemas inherentes en el aprovechamiento de - las fuentes de energía ó por problemas derivados de la forma en que la sociedad la usa. Dicha crisis aparece ó aparecerá en todos y cada uno de los países del orbe. Por eso -- una gran cantidad de recursos humanos y económicos se dedican a encontrar una solución; de lo contrario se sufrirán graves consecuencias.

Una celda solar es un dispositivo que se puede obtener como resultado de unir un metal con un semiconductor, ó un semiconductor con otro semiconductor, y que bajo ciertas condiciones propias de la unión, cuando se les ilumina, ocurre en ellas el efecto fotovoltaico; con la consiguiente transformación de energía luminosa a energía eléctrica. El contenido versa sobre la fabricación, parametrización y aumento de la eficiencia de conversión de celdas - solares de Cu - Cu₂O de barrera Schottky Es un paso más en el desarrollo continuo de la investigación que se realiza - sobre celdas solares en el C.I.M.. Anteriormente, los físicos Fernando Zapién N.⁽¹⁾ y Aarón Sánchez J.⁽²⁾ ya habían - reportado resultados en el mismo tema.

La utilización de cobre en la fabricación de -- celdas solares está basada en las siguientes consideraciones:

- a).- El Cu es abundante en la naturaleza y relativamente barato.
- b).- El sustrato semiconductor de Cu₂O puede ser fabricado por oxidación de cobre, en atmósfera normal, entre los 1000°C y -- 1050 C⁽³⁾.
- c).- La unión Cu - Cu₂O es una unión rectificadora.

dora de barrera Schottky, ya que la función de trabajo del metal es menor que la del semiconductor.

- d).- En la unión el efecto fotovoltaico que se da puede utilizarse para aprovechar la -- energía solar; ya que el ancho de la banda de energía prohibida del semiconductor se acopla al espectro solar.

Existen dos tipos de configuraciones para las celdas solares de barrera Schottky: la de pared anterior y la de pared posterior. La primera es iluminada por la parte del metal, y la segunda por la parte del semiconductor. En este trabajo se estudiarán las de la primera configuración. Por razones de continuidad; esta investigación tiene como -- punto de partida el trabajo realizado por el físico Aarón -- Sánchez J⁽²⁾. En sus conclusiones expresa que la baja eficiencia obtenida por sus dispositivos se debe, entre otras causas posibles, a una estructura de grano desordenada y a una región de interface que divide al semiconductor en dos partes; que funcionan como centros de atrape de los electrones.

Por consiguiente, dichas conclusiones serán -- nuestras hipótesis de trabajo; teniendo como objetivo fundamental el estudio de la influencia de la estructura de grano policristalino, en el Cu_2O , sobre la eficiencia de con--versión de la celda.

CAPITULO 1. TEORIA DE LA RECTIFICACION EN CONTACTOS METAL - METAL Y METAL - SEMI CONDUCTOR.

1.1 GENERALIDADES.

Los sólidos pueden clasificarse de acuerdo a su conductividad eléctrica (σ), a la temperatura ambiente - en: Conductores (ó metales), que tienen una conductividad - entre 10^4 y $10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{Cm}^{-1}$; aislantes (ó dieléctricos), - cuya conductividad es muy pequeña (menor que $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{Cm}^{-1}$) y, finalmente los semiconductores, que poseen una conductividad menor que la de los conductores pero mayor que la de los aislantes.

Para conductores químicamente puros, la resistividad eléctrica (que es el inverso de la conductividad) es directamente proporcional a su temperatura absoluta (T):

$$\rho = \frac{\rho_0}{T_0} T \quad , \quad 1.1$$

donde ρ_0 es la resistividad a 0 K y $T_0 = 273$ K.

Para los semiconductores las relaciones cuantitativas de la resistividad y conductividad con respecto a la temperatura son:

$$\rho = \rho_0 e^{\beta/T} \quad \text{y} \quad 1.2(a)$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\beta/T} \quad 1.2(b)$$

Donde ρ_0 , σ_0 y β son constantes positivas y T la temperatura absoluta. De la ecuación 1.2(b) se puede ver que si la temperatura aumenta, la conductividad aumenta. Si la temperatura baja y se aproxima al cero absoluto, entonces el semiconductor se comportará como un aislante; -- teniendo una alta resistividad ($\sim 10^{10} \Omega \cdot \text{Cm}$).

En los cristales de estructura no metálica, a temperaturas bajas y en ausencia de campos externos, no existen electrones libres que contribuyan a la conductividad eléctrica; sino que todos ellos están ligados a sus respectivos átomos. Sin embargo, cuando reciben energía del exterior pueden liberarse de sus átomos y contribuir a la conductividad. En un cristal, a la cantidad de energía con la cual un átomo mantiene ligado a un electrón se le llama "energía de activación". Esta energía de activación puede darse a los electrones en forma de luz, campos eléctricos ó, también, térmicamente. Un cristal de estructura metálica tendrá una energía de activación igual a cero, ya que en ellos los electrones de conducción se mantienen siempre libres. Los semiconductores tienen menor energía de activación que los aislantes, esto hace que la conductividad de los mismos sea superior en alto grado a la de los aislantes, comparados a igual temperatura.

El comportamiento de los electrones dentro de un semiconductor dependerá del nivel de energía que ocupen. Los electrones "libres" tienen una energía E_g por lo menos mayor que la que tienen los electrones ligados, donde E_g es la banda de energías prohibidas. En una gráfica de energía se ilustra este hecho, (ver fig. 1.1).

En donde E_v es la energía máxima que pueden tener todos los electrones ligados, cuyas energías forman una banda casi continua llamada Banda de Valencia. E_c es la energía mínima que pueden tener los electrones "libres", cuyas energías forman una banda casi continuo, que se denomina Banda de Conducción. E_g significa, además, la cantidad de energía que hay que suministrar a un electrón de valencia para llevarlo a la banda de conducción.

Ahora bien, ¿ que ocurre con el enlace roto ?.- Al enlace incompleto, que deja el electrón al saltar de la banda de valencia a la de conducción se le llama hueco. Y -

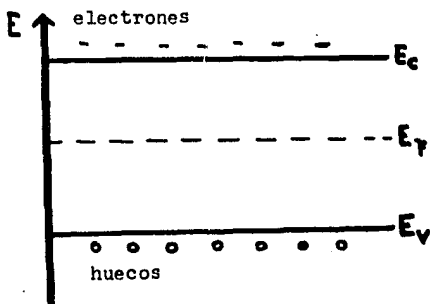


Fig. 1.1 Esquema energético de un semiconductor intrínseco.

físicamente se representa como una carga eléctrica positiva de igual magnitud a la del electrón. Bajo la acción de un campo eléctrico, el hueco puede volver a ser ocupado por un electrón de un enlace vecino y éste, a su vez, deja un hueco de donde provino; así sucesivamente hasta constituir un movimiento dirigido de los huecos contrarios al de los electrones.

A un semiconductor en que se forman igual número de electrones libres y de huecos se le llama INTRINSECO. Además, la corriente eléctrica total está dada por la corriente electrónica y la corriente de huecos. A la ruptura de un enlace (por la acción de calor, luz, etc.) y a la consiguiente aparición de un electrón "libre" y un hueco se le llama generación de pares electrón - hueco. Al proceso inverso (es decir, a la desaparición de un par electrón - hueco) se le llama de recombinación.

Cuando a un semiconductor se le introducen impu

rezas, puede suceder que éstas incrementen - considerablemente - el número de electrones libres ($n_o > p_o$), donde n_o - es el número de electrones libres generados por impurezas - y p_o el número de huecos. En esta situación se dice que el semiconductor es "Extrínseco" tipo N. Si por el contrario, sucede que las impurezas incrementan el número de huecos -- ($n_o < p_o$), se dirá que el semiconductor es "Extrínseco" tipo P.

En consecuencia, en un semiconductor tipo N predominará la corriente de electrones sobre la de huecos, -- cuando se aplica un campo eléctrico externo y viceversa para un semiconductor tipo P.

Los estados de energía generados por impurezas en un semiconductor tipo N están localizados dentro de la - banda de energías prohibidas, próximos al borde de la banda de conducción (ver Fig. 1.2.a). Los estados generados por - impurezas en un semiconductor tipo P se localizan dentro de la banda de energías prohibidas, pero próximos al borde de la banda de valencia (ver Fig. 1.2.b).

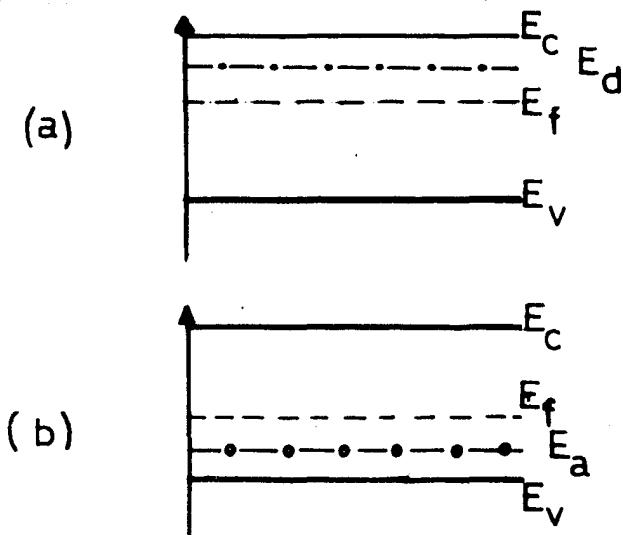


Fig. 1.2 Diagramas de bandas de energía para --
 semiconductores tipo N (en a) y tipo P
 (en b)

1.2 CONTACTO METAL - METAL Y METAL - SEMICONDUCTOR.

En esta sección se va a describir el proceso -- que ocurre cuando se forma una unión entre dos metales diferentes y entre un metal y un semiconductor. Esta descripción será hecha tomando como marco teórico el desarrollado por W.Schottky⁽⁴⁾. El cual tiene como concepto principal la formación de una barrera física en la interface y cuya magnitud está dada por la diferencia entre las funciones de -- trabajo de los metales, o bien, entre las funciones de trabajo del metal y el semiconductor.

Se hará énfasis en la descripción de la unión metal - semiconductor, cuando la función de trabajo del metal (ϕ_m) sea menor que la del semiconductor (ϕ_g); siendo -- éste último tipo P. Esto se debe a que el tipo de fotocelda estudiada en este trabajo es del tipo Cu(metal)/ Cu₂O (semiconductor) que satisfacen la condición anterior.

Entre las diferencias que puede haber entre un metal y un semiconductor está la de que en el interior de -- éste último si puede existir un campo eléctrico. Por tanto, puede suceder que el potencial de contacto, que aparece en la unión metal - semiconductor, penetre el interior de éste último y modifique la distribución de la carga en la unión. En el contacto Metal - Metal el potencial de contacto es -- superficial y no espacial.

Considérese dos metales (M_1 y M_2) de funciones de trabajo ϕ_1 y ϕ_2 respectivamente con $\phi_1 \neq \phi_2$. Si estos -- dos metales están separados una distancia (d) inicialmente, su diagrama de bandas de energía es como el que muestra la figura 1.3 (a). Al ponerlos en contacto, se provocará una -- transferencia de electrones del metal con función de trabajo menor (energía de Fermi mayor) al metal con función de trabajo mayor (energía de Fermi menor)⁽⁵⁾ (ver Fig. 1.3b).

En el metal con función de trabajo menor se for-- mará una carga superficial positiva y, en el otro, una --

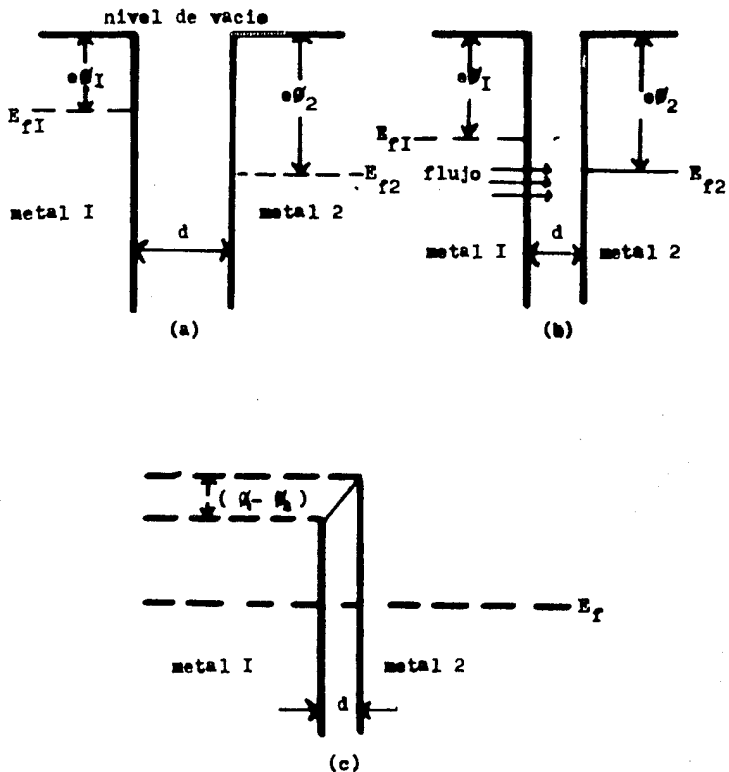


Fig. 1.3 Situaciones que describen el proceso - en el cual dos metales con funciones - de trabajo diferentes alcanzan el equi- librio.

carga superficial negativa, Cuando se alcanza el estado de equilibrio, las energías de Fermi de ambos metales coinciden, entonces la corriente neta total en la región de contacto desciende a cero. El nuevo arreglo de cargas en la superficie de contacto, entre los metales M_1 y M_2 , crea una barrera de potencial de magnitud $\phi_2 - \phi_1$ y un campo eléctrico en la interface (ver Fig. 1.3c). A $\phi_2 - \phi_1$ se le llama "potencial de contacto".

Por otro lado, en una unión metal - semiconductor tipo N, dependiendo de la relación entre las respectivas funciones de trabajo, se pueden tener los siguientes casos:

- 1.- Función de trabajo del metal (ϕ_m) mayor que la función de trabajo del semiconductor (ϕ_s).
- 2.- Función de trabajo del metal (ϕ_m) menor que la función de trabajo del semiconductor.

Caso 1.- $\phi_m > \phi_s$.

Si inicialmente el semiconductor y el metal están separados una distancia (d) muy grande en comparación con la distancia interatómica, entonces su diagrama de bandas de energía es como el de la figura 1.4 (a). Cuando el contacto se lleva a cabo aparece un flujo de electrones hacia el metal que provienen de la banda de conducción del semiconductor (ver Fig. 1.4b). Conforme se va alcanzando el equilibrio, se van igualando las energías de Fermi respectivamente; hasta que alcanzado el mismo e igualadas las energías de Fermi cesa el flujo de electrones (ver Fig. 1.4c).

En este momento, la energía potencial de un electrón en la banda de conducción dentro del semiconductor difiere de la energía potencial de un electrón que se encuentre en el metal por la cantidad $e(\phi_m - \phi_s)$; que es el potencial de contacto generado en la unión metal - semiconductor. Debido a esta diferencia de potencial se crea dentro del semiconductor un campo eléctrico, que hace que los

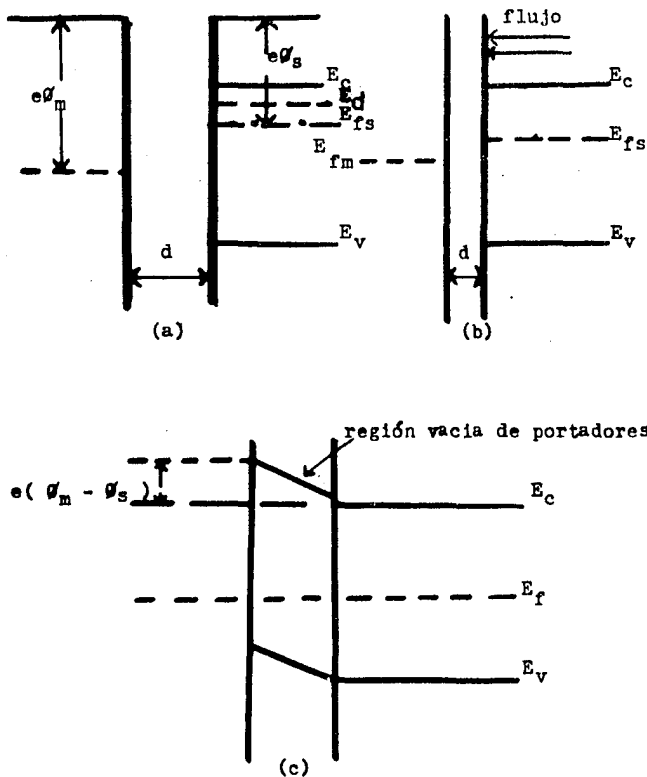


Fig. I.4 Etapas que describen el proceso de unión entre un metal y un semiconductor tipo N con $\phi_m > \phi_s$.

bordes de las bandas de conducción y de valencia cambien su posición con respecto al nivel de Fermi; a medida que se acercan a la superficie de contacto (ver Fig. 1.4c).

Debido a la transferencia de portadores mayoritarios libres (-) del semiconductor al metal, se crea cerca de la región de contacto, en el semiconductor, una región deficiente en electrones. A esta se le llama "Región de deficiencia" y es deficiente con respecto a la densidad de portadores libres (n_0) en equilibrio.

Si la diferencia de potencial de contacto ($\phi_m - \phi_s$) es muy grande, la deflexión de las bandas de conducción y de valencia, con respecto al nivel de Fermi, también puede ser grande, logrando con ésto que cerca de la superficie de contacto la banda de valencia este más cerca del nivel de Fermi que la banda de conducción. Esto hace que el material próximo a dicha superficie se convierta en tipo P. Al suceder esto, se dice que la superficie invierte su tipo de conductividad y a ésta zona se le llama "Región de inversión" (ver Fig. 1.5).

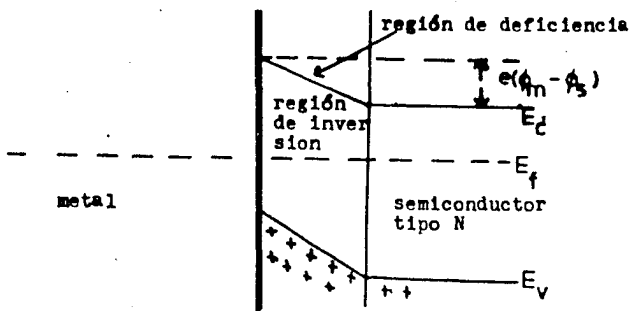


Fig. 1.5 Si $\phi_m - \phi_s$ es muy grande, la banda de valencia esta muy próxima al nivel de Fermi formando la región de inversión.

Caso 2.- Si $\phi_m < \phi_s$.

Cuando el metal y el semiconductor estén separados una distancia (d) su diagrama de energías es como el de la figura 1.6 (a). Al ponerse en contacto aparece un flujo de electrones del metal al semiconductor y, a la par con - ésto, se van igualando sus respectivas energías de Fermi; - hasta que alcanzado el equilibrio termodinámico el flujo de electrones se hace cero. El semiconductor ha adquirido carga negativa, quedando el metal con carga positiva. Las bandas de valencia y conducción del semiconductor se deflectan hacia abajo, cerca de la superficie de contacto, y en el - semiconductor se forma una Región de Acumulación próxima a la superficie de contacto (ver Fig. 1.6b). La nueva distribución forma una carga espacial que crea la diferencia de - potencial de contacto entre el metal y el semiconductor.

Ahora, supongamos que tenemos un contacto Metal - Semiconductor tipo P, entonces, y al igual que en el caso antes descrito tendremos los siguientes dos casos:

- 1.- Función de trabajo del metal (ϕ_m) mayor que la función de trabajo del semiconductor (ϕ_s).
- 2.- Función de trabajo del metal (ϕ_m) menor que la función de trabajo del semiconductor (ϕ_s).

Caso 1.- $\phi_m > \phi_s$.

Cuando el metal y el semiconductor no están en contacto, su diagrama de bandas de energía es como el de la figura 1.7 (a). La energía de Fermi del metal es menor que la del semiconductor. Al darse el contacto íntimo metal - semiconductor tipo P, aparece un flujo de electrones de la banda de conducción del semiconductor al metal. La región - del semiconductor próxima a la superficie de contacto queda con carga positiva, por lo que las bandas de valencia y con - ducción se deflectan hacia arriba. Esta nueva distribución de las cargas crea un potencial de contacto dado por $(\phi_m - \phi_s)$ (ver Fig. 1.7b).

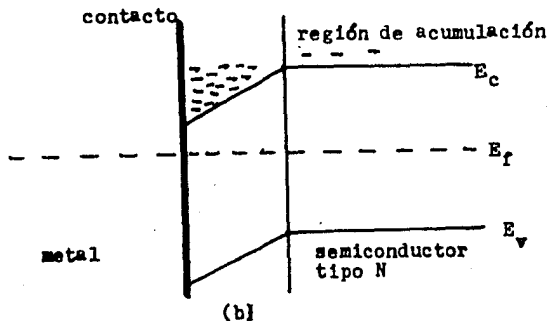
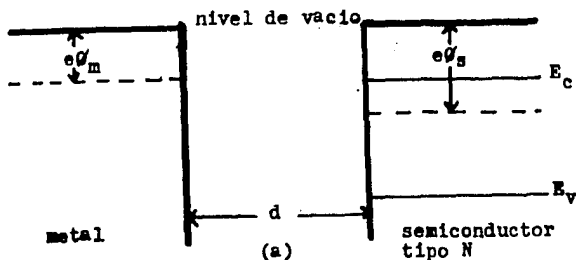


Fig. 1.6 Situaciones que describen el proceso para alcanzar el equilibrio termodinámico entre un metal y un semiconductor tipo N; tal que $\phi_m < \phi_s$.

Caso 2.- $\phi_m < \phi_s$.

Si inicialmente los materiales están separados una distancia (d), su diagrama de bandas de energías es como el de la figura 1.8 (a). La energía de Fermi del metal es mayor que la del semiconductor. Al hacer la unión, un flujo de electrones provenientes del metal pasa a la banda de valencia del semiconductor aumentando la concentración de electrones cerca de la superficie de contacto de éste, formándose así una región de acumulación. Por consiguiente,

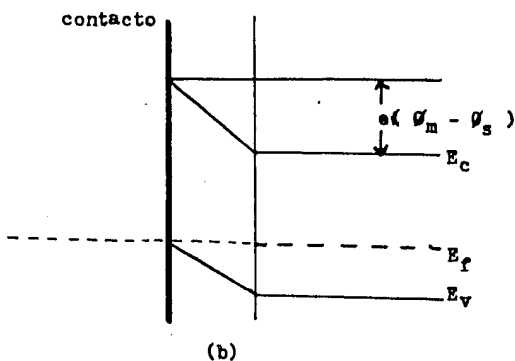
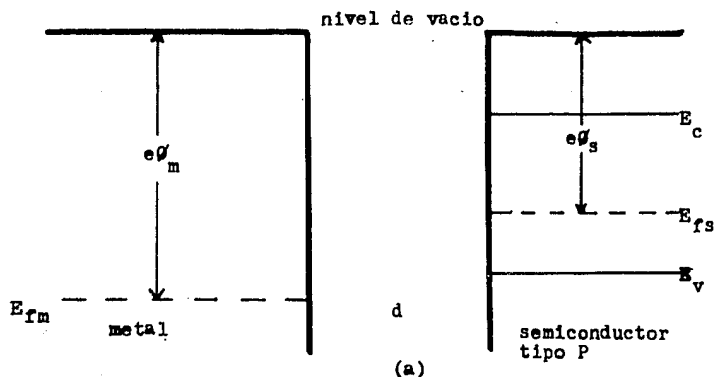


Fig. 1.7 Situaciones que describen el contacto Metal - Semiconductor tipo P cuando $\phi_m > \phi_s$.

las bandas de valencia y conducción se deflectarán hacia abajo (ver Fig. 1.8b). La diferencia de potencial de contacto es $(\phi_s - \phi_m) = \phi_b$.

Como las fotoceldas que en este trabajo se estudian están constituidas por una unión metal - semiconductor tipo P con $\phi_m < \phi_s$, se enfatizará más en la descripción de

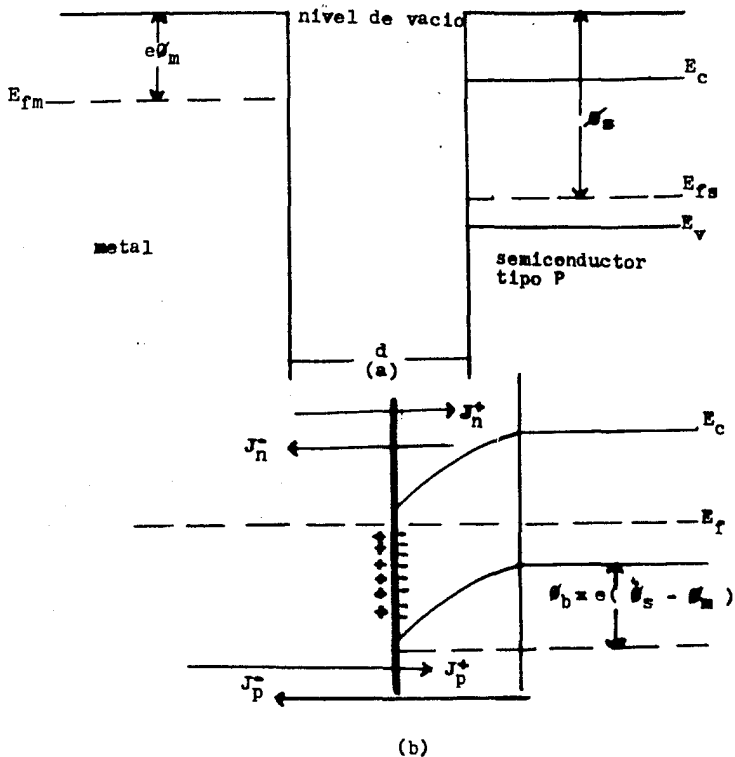


Fig. I.8 Situaciones que describen el proceso para alcanzar el equilibrio termodinámico en una unión metal semiconductor tipo P tal que $\phi_m < \phi_s$.

esta unión . En situación de equilibrio aparecen cuatro flujos de corriente que son:

J_n^- = Electrones de la banda de conducción del semiconductor que pasan al metal.

J_n^+ = Electrones del metal con suficiente energía para pasar la barrera de potencial y llegar al semiconductor.

J_p^- = Huecos del semiconductor con suficiente energía para pasar la barrera de potencial y llegar al metal.

J_p^+ = Huecos que pasan del metal al semiconductor.

Ahora bien, obedeciendo el postulado de el "Balance Detallado" (Principio general de la Mecánica Estadística que establece que en condiciones de equilibrio, cualquier proceso microscópico dado y su proceso inverso deben de producirse a la misma velocidad), el flujo J_p^- será igual a J_p^+ y, además, $J_n^+ = J_n^-$, en estado de equilibrio. Por consiguiente, en este estado no se tendrá ningún flujo neto de electrones ó de huecos.

1.3 CUALIDAD "RECTIFICADORA" DEL CONTACTO METAL - SEMICONDUCTOR TIPO P.

Si se aplica un voltaje externo V_a , al arreglo de la figura 1.8 (b), se tienen los siguientes casos posibles:

- 1.- Polarización directa (semiconductor positivo, y metal negativo). La magnitud de la barrera ϕ_b se verá reducida una cantidad V_a y se tendrá una barrera de magnitud $\phi_b - V_a$. V_a al ser positivo en el semiconductor repele a los huecos (portadores mayoritarios) forzándolos a que lleguen al metal y aumentando considerablemente el flujo J_p^- (ver Fig. 1.9a).
- 2.- Polarización inversa (semiconductor negativo y metal positivo). En este caso, la altura de la barrera de contacto ϕ_b se verá aumentada en una cantidad V_a . Esto hará menos probable que los huecos pasen del semiconduc

tor al metal, reduciéndose el flujo J_p^- (ver Fig. 1.9b).

Por los procesos que ocurren en los casos 1 y 2 anteriores, se dice que la unión tiene propiedades "Rectificadoras". Los flujos J_p^- y J_n^+ , que son los que mayormente contribuyen a la conductividad de la unión, dependerán de las respectivas concentraciones en el semiconductor y metal y son proporcionales al factor⁽⁶⁾

$$\exp[-e(\phi_b - V_a)/kT \cdot A] \quad , \quad 1.3$$

donde A es el factor de calidad de la unión (cuyo valor ideal es 1), K es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

Si $A = 1$, J_p^- y J_p^+ se pueden escribir como:⁽⁷⁾

$$J_p^- = J_{p0} \exp[-e(\phi_b - V_a)/kT] \quad , \quad 1.4$$

$$J_n^- = J_{n0} \exp[-e(\phi_b - V_a)/kT] \quad , \quad 1.5$$

donde J_{p0} y J_{n0} son los flujos de huecos y electrones cuando la unión está en equilibrio.

Los flujos J_p^+ y J_n^- son flujos de portadores minoritarios que intervienen en el proceso y no dependen más que del número de huecos que pueden salir del metal y del número de electrones generados térmicamente en el semiconductor, no dependen de la diferencia $e(\phi_b - V_a)$.

J_p^+ y J_n^- se pueden escribir como:

$$J_p^+ = J_{p0} \exp[-e\phi_b/kT] \quad , \quad 1.6$$

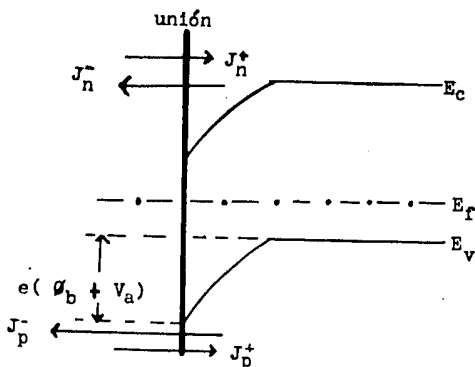
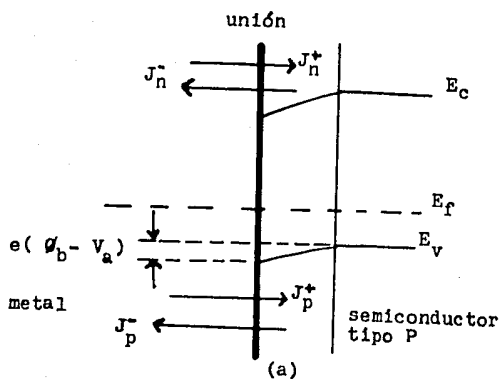


Fig. I.9 Diagrama de bandas de energía para un contacto metal semiconductor tipo P cuando $\phi < \phi_s$; en (a) polarización directa, en (b) polarización inversa.

$$J_n^- = J_{n_0} \exp[-e\phi_b/kT] \quad 1.7$$

El flujo total de huecos y electrones en el sistema está dado por :

$$J_p = J_p^+ + J_p^- \quad , \quad 1.8$$

$$J_n = J_n^+ + J_n^- \quad . \quad 1.9$$

Sustituyendo las ecuaciones 1.4 y 1.6 en la ecuación 1.8, y las ecuaciones 1.5 y 1.7 en la ecuación 1.9, se tendrá que:

$$J_n = J_{n_0} \exp[-e\phi_b/kT] \cdot \{ \exp[eV_0/kT] - 1 \} \quad , \quad 1.10$$

y

$$J_p = J_{p_0} \exp[-e\phi_b/kT] \{ \exp[eV_0/kT] - 1 \} \quad . \quad 1.11$$

La corriente total del sistema esta dada por

$$I_{tot.} = e(J_n - J_p) \quad 1.12$$

Sustituyendo las ecuaciones 1.10 y 1.11 en la ecuación 1.12 se tendrá que:

$$I_{TOT} = I_0 \{ \exp[eV_0/kT] - 1 \} \quad , \quad 1.13$$

donde:

$$I_0 = C \exp[-e\phi_b/kT] \quad , \quad 1.14$$

y

$$C = e[J_{n0} + J_{p0}] \quad . \quad 1.15$$

Si se aplica un voltaje externo V_a a la unión - tal que el semiconductor sea negativo con respecto al metal, (ver Fig. 1.9b). La altura de la barrera ϕ_b se verá incrementada en una cantidad eV_a , y los flujos J_p^- y J_p^+ serán:

$$J_p^- = -J_{p0} \exp[-e(\phi_b + V_a)/kT] \quad , \quad 1.16$$

$$J_n^+ = J_{n0} \exp[-e(\phi_b + V_a)/kT] \quad . \quad 1.17$$

Si se hace V_a mucho mayor que kT , entonces J_p^- y J_n^+ tenderán a cero, y por consiguiente el flujo total de huecos y electrones (ecuaciones 1.8 y 1.9) quedarán como:

$$J_p = J_p^+ \quad y \quad J_n = J_n^- ,$$

haciendo que la corriente total, de la ecuación 1.12, sea:

$$I_{TOT} = e[J_{n0} + J_{p0}] \exp[-e\phi_b/kT] \quad , \quad 1.18$$

que no es otra cosa que I_0 establecida en la ecuación 1.14. A I_0 se le conoce como "Corriente Inversa de Saturación" y es sólo la aportación de huecos y electrones generados térmicamente; es decir son independientes del voltaje aplicado.

A la gráfica de la ecuación 1.13 se le conoce como la curva característica V vs. I de un diodo rectificador y es como lo muestra la figura 1.10. Para $V_a > 0$, la corriente crece exponencialmente conforme a la ecuación 1.13, para $V_a < 0$, la corriente tiende al valor de I_0 .

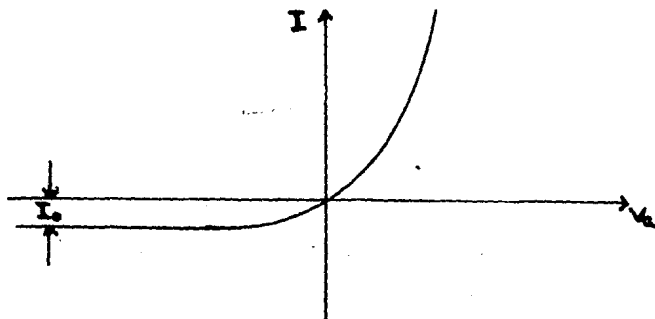


Fig. 1.10 Gráfica de V_a vs I para un diodo rectificador.

1.4 DETERMINACION DE LA ALTURA DE LA BARRERA.

En esta sección se expondrá un método para medir $e\phi_b$. La ecuación característica de una unión Metal - Semiconductor tipo P, con $\phi_m < \phi_s$, $A = 1$, polarizada con un voltaje externo V_a en sentido directo y en la oscuridad (condición de diodo), está dada por la ecuación:

$$I = I_0 \{ \exp[eV_a/kT] - 1 \} \quad 1.19$$

Si se grafica el logaritmo de la corriente de diodo (I) contra el voltaje aplicado V_a , se tiene una curva como la de la figura 1.11. A partir de cierto valor de V_a - aplicado en sentido directo contra $\ln I$, la curva llega a ser una línea recta de pendiente $\frac{e}{kT}$. La extrapolación de la línea recta hacia el eje $\ln I$ da el punto $(0, \ln I_0)$; donde;

$$\ln I_0 = \ln C - e\phi_b/kT \quad 1.20$$

Despejando la magnitud $e\phi_b$, de la ecuación 1.20, se tendrá que:

$$e\phi_b = kT | \ln C - \ln I_0 | \quad 1.21$$

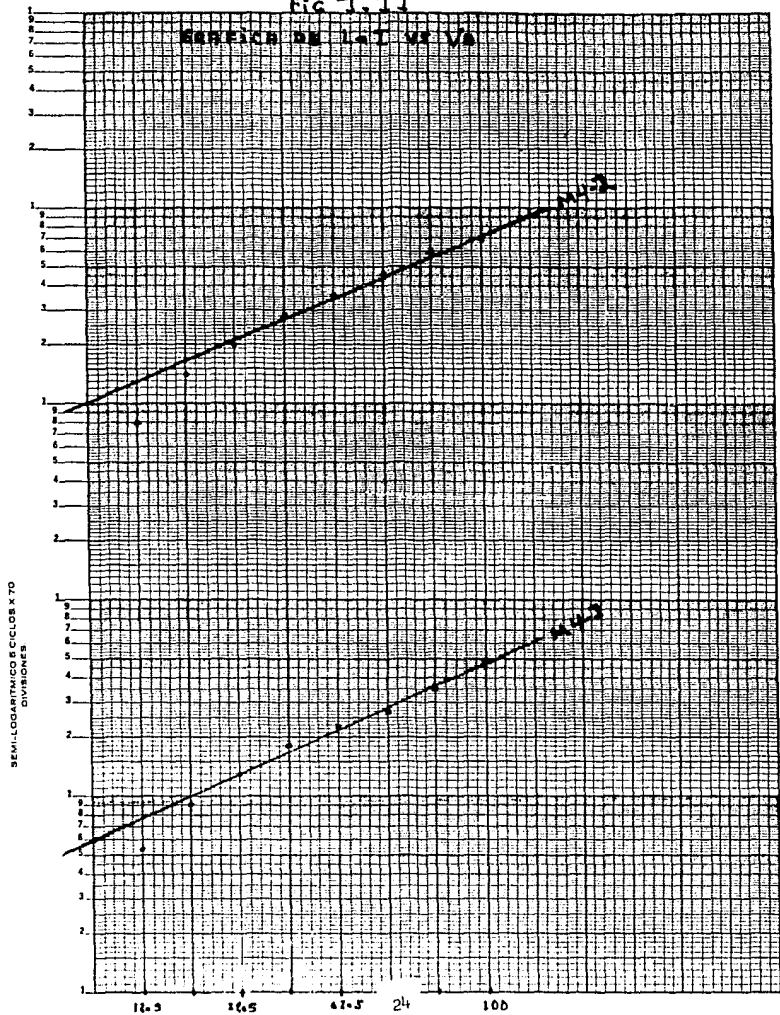
Si $e\phi_b$ es pequeño, I_0 será grande; indicando un contacto óhmico. Si $e\phi_b$ es grande, I_0 será pequeña; indicando un contacto rectificador.

1.5 EFECTO FOTOVOLTAICO EN UNIONES METAL - SEMICONDUCTOR.

La figura 1.8 (b) representa el diagrama de bandas de energías para una unión metal - semiconductor tipo - P en estado de equilibrio termodinámico, aislado de cualquier efecto externo y con la función de trabajo del metal ϕ_m menor que la del semiconductor (ϕ_s). Si ahora se hace incidir un haz de luz monocromático de energía $h\nu \geq E_g$ sobre el semiconductor, habrá electrones en la banda de valencia que absorban fotones y pasen a la banda de conducción.

Fig 1.11

GRÁFICO DE $\ln I$ vs V_a



Los electrones afectados podrán pasar a la región del metal bajo la acción del campo eléctrico en la unión y por tender a un estado de menor energía. Esta separación de cargas crea un campo eléctrico contrario al campo creado por difusión. Si el número de fotones absorbidos es bastante grande, entonces estos dos campos crearán un voltaje a circuito abierto igual a $\phi_b - \phi_{pn}$, donde $e\phi_b$ es la altura de la barrera Schottky y $e\phi_{pn}$ es el voltaje creado por la separación de cargas. Si estos electrones pueden fluir a través de una resistencia de carga, energía eléctrica puede ser obtenida. A este flujo de portadores se le conoce como fotocorriente. A la generación de este voltaje y al flujo de corriente debido a la radiación luminosa se le denomina "Efecto Fotovoltaico".

1.6 CONCLUSIONES DEL CAPITULO 1.

Al actuar algún tipo de energía (calor, luz,..) sobre la estructura cristalina, se generan electrones libres que se mueven en sentido contrario al del campo eléctrico aplicado. El desligamiento del electrón de su enlace, origina un hueco de carga positiva que se mueve en dirección del campo. Al introducir apropiadamente impurezas en un semiconductor intrínseco es posible crear semiconductores extrínsecos, con cualidades conductivas diferentes.

Una unión metal - semiconductor tipo P con $\phi_m < \phi_s$ se comporta como un diodo rectificador en la oscuridad bajo la acción de un voltaje aplicado adecuadamente. Dicha unión bajo iluminación adecuada puede transformar energía luminosa en energía eléctrica.

CAPITULO 2. CELDAS DE BARRERA SCHOTTKY.

2.1 FABRICACION DEL SUBSTRATO.

La figura 2.1 muestra la posición desordenada de los granos y la región de interface. La existencia de ambos provoca que algunos electrones libres sean atrapados y se recombinen por lo cual habrá una considerable disminución de la fotocorriente. Tomando como hipótesis de trabajo el hecho de que la baja eficiencia se debe a la posición -- desordenada de los granos y a la región de interface anteriormente nombradas, se procedió a tratar de crear semiconductores de Cu_2O con estructura de grano ordenada; de configuración policristalina fibrosa y, en consecuencia, anular la interface. Para lograrlo, se sometieron a proceso de oxidación por calentamiento varias láminas de cobre comercial de 2 cm^2 de área. El proceso de oxidación se realizó en una munfla Lindberg (Mod. 51848) con una precisión de \pm un grado C. Los parámetros que intervinieron en la oxidación de las muestras fueron la temperatura (T) y el tiempo (t). Este último determinado con una precisión de \pm un minuto. La tabla 2.1 muestra los valores de temperatura y tiempo para algunas de las muestras y, además, los relaciona con las fotografías de cada uno. Se barrió un intervalo de tiempos de 3 a 8 horas de horneado, pero los resultados de más interés para este trabajo estuvieron en los extremos 3 y 8 horas y en el punto intermedio de 4 horas. Los puntos intermedios - 5, 6 y 7 horas mostraron poca diferencia con los correspondientes a 8 horas, mostrándose además quebradizos.



Fig. 2.1 Fotografía de un corte transversal de un semicon--
ductor de Cu_2O . Se muestra la estructura de grano
desordenada y una interface en su interior. (corte
sía de Aarón Sánchez J.)

TABLA 2.1 Relación entre la temperatura y tiempo -
con la forma y arreglo de los granos. Ver
las figuras 2.2, 2.3 y 2.4.

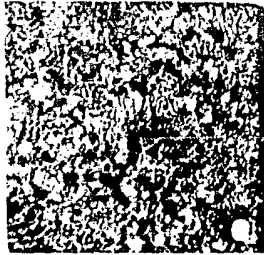
MUESTRA	TEMPERATURA °C	TIEMPO (h)	No. FIGURA
M3-1	1030	3	2.2
M4-1	1030	4	2.3
M8-1	1030	8	2.4

2.2 ANALISIS DEL SUBSTRATO.

En la figura 2.2 (a) se muestra la superficie - de un substrato típico del conjunto de muestras M3, en donde puede observarse que el tamaño de grano es del orden de 1 mm^2 y muy irregular. Un corte transversal de dicho substrato se puede observar en la figura 2.2 (b). En esta fotografía se observa la presencia de la interface y los granos irregulares. Sin embargo, nótese que el grano transversal - ya es más regular que el correspondiente a la figura 2.1.

En las figuras 2.3 (a) y (b) se muestran las -- fotografías correspondientes a un substrato típico del conjunto de muestras M4, antes y después del corte. El tamaño de grano es mucho mayor en estos substratos que en los anteriores ($\approx 45 \text{ mm}^2$). Además, el arreglo de granos en el -- plano es más regular. Respecto a la dirección transversal - (fig. 2.3b) nótese que la interface está prácticamente aniquilada.

El arreglo ya es fibroso y la curvatura que presentan las fronteras de grano probablemente se deba a es--- fuerzos internos que se provocaron al crecer el grano. Por otro lado, puede observarse que en la región en la cual se presentaría la interface, tienden a ubicarse las impurezas que contiene el cobre (99.5% de pureza). Por esta razón, es recomendable, para futuras investigaciones, partir de cobre cuya pureza sea mayor.



(a)



(b)

Fig. 2:2 En (a), fotografía de un sustrato de Cu_2O . En -
(b), fotografía de un corte transversal del mismo. Nótese en (a) el tamaño de grano pequeño y en (b) la interface.

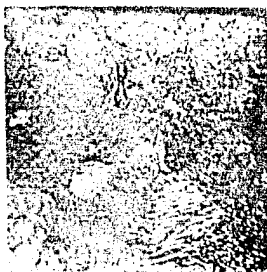


(a)

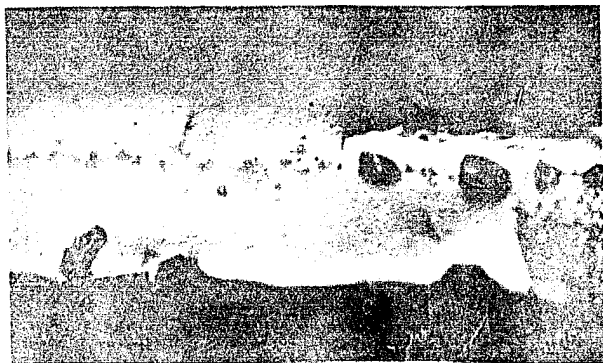


(b)

Fig. 2.3 En (a), fotografía del sustrato M4-1 y en (b), - la fotografía del corte transversal de la misma. - Nótese en (a) el tamaño de grano grande, y en (b) el arreglo fibroso de los cristales, con la anulación de la interface.



(a)



(b)

Fig. 2.4 En (a), fotografía sacada a un sustrato cuyo --
tiempo de horneado fué de 8 horas (M8-1). En (b) -
se muestra la fotografía de un corte transversal -
de la misma.

Así mismo, las figuras 2.4 (a) y (b) ilustran - las fotografías sacadas de la muestra típica M8. En la figura 2.4 (a) puede verse que el tamaño, de grano es similar al de las muestras M4 ($\approx 45 \text{ nm}^2$). La superficie presenta rugosidades y fracturas, por lo que los substratos son quebradizos y difíciles de manejar. Esto se cree que es debido al choque térmico que se les dá al momento de extraerlos de la munfla. En la figura 2.4 (b) se ilustra el corte transversal, en donde se nota claramente la regularidad y gran tamaño de los granos. Sin embargo, en las fronteras de grano se han acumulado las impurezas, formando conglomerados - que afectarán el rendimiento de la celda. Por otro lado, - nótese que las impurezas tienden a ubicarse en la superficie del substrato y en las fronteras de grano; entonces, - se puede inferir que por este método es posible obtener monocristales de Cu_2O .

Hasta este punto se ha modificado el arreglo - policristalino de los substratos, ahora vemos como se refleja en la eficiencia de las celdas.

2.3 TEORIA Y CALCULO DE LOS PARAMETROS FOTVOLTAICOS DE LAS CELDAS DE Cu - Cu_2O DE BARRERA SCHOTTKY.

En la sección 1.5 se expresó que una unión metal - semiconductor tipo P de barrera Schottky, con $\phi_m < \phi_s$, se comporta como un diodo rectificador en la oscuridad, si es sometido a un voltaje externo (V_a). La ecuación que relaciona el voltaje aplicado (V_a) con la corriente neta (I) de la unión, en la oscuridad, está dada por la ecuación 1.13:

$$I_{\text{TOT}} = I_0 \{ \exp[eV_a/kT] - 1 \} \quad , \quad 2.1$$

donde (I_0) es la corriente inversa de saturación debida solamente a huecos y electrones en el semiconductor y metal -

que son generados térmicamente.

La gráfica de la ecuación 2.1 se ilustra en la figura 2.5 (a). Si ahora la unión es iluminada con fotones de energía $h\nu$ por el lado del metal, en la misma ocurrirá el efecto fotovoltaico bajo la condición de que $h\nu \geq E_g$, y la unión devendrá en fotocelda. La curva de I vs V_a , en la oscuridad, sufrirá un desplazamiento debido a la aparición de la fotocorriente y el fotovoltaaje (ver Fig. 2.5b). En dicha figura la curva discontinua es la curva de diodo de la unión y la curva continua es la gráfica de la corriente contra el voltaje de la unión bajo iluminación en donde se muestran los parámetros fundamentales de la fotocelda, - que son:

V_{oc} = Voltaje a circuito abierto, (máximo voltaje que puede dar la celda).

I_{sc} = Corriente a corto circuito, (máxima corriente que puede dar la celda).

V_{mp} = Voltaje a máxima potencia, (voltaje para máxima transferencia de potencia).

I_{mp} = Corriente a máxima potencia, (corriente para máxima transferencia de potencia).

En la curva continua, de la gráfica 2.5 (b), -- los puntos $(0,0)$, $(0, I_{mp})$, $(V_{mp}, 0)$ y (V_{mp}, I_{mp}) forman un rectángulo de máxima área que representa la máxima transferencia de potencia; esto es:

$$P_{max} = V_{mp} \cdot I_{mp} \quad 2.2$$

Al inverso de la pendiente de la recta que pasa por los puntos $(0,0)$ y (V_{mp}, I_{mp}) se le conoce como resistencia de carga: es la resistencia externa con la cual la fotocelda dará la potencia máxima. La resistencia de carga la denotaremos como R_1 .

Un circuito equivalente sencillo de una fotocelda en operación se muestra en la figura 2.6, donde:

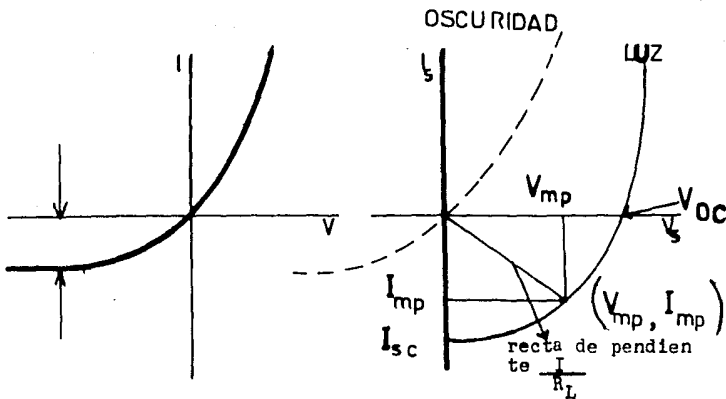


Fig. 2.5 En (a) grafica de I vs V para una unión metal semiconductor tipo P con $\phi_m < \phi_s$ en la oscuridad. En (b) grafica de I_s vs V_s para la misma unión bajo iluminación en donde se muestran los parámetros fundamentales de la celda.

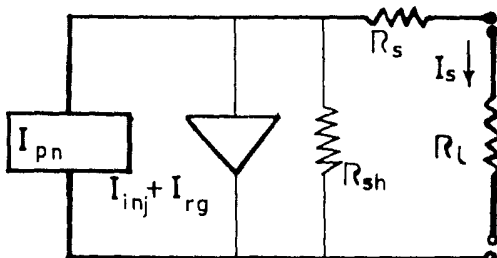


Fig. 2.6 Circuito equivalente de una celda solar en operación, incluyendo resistencia en serie y en paralelo.

I_{pn} = La fotocorriente, que es contraria en dirección a la corriente I .

$I_{inj} + I_{rg}$ = corriente de inyección + corriente de recombinación de la unión en la oscuridad.

R_{sh} = Resistencia en paralelo de la junta.

R_s = Resistencia en serie de la junta.

Los significados físicos de R_{sh} y R_s serán explicados en la sección 2.4.

Utilizando las leyes de Kirchoff se obtiene la siguiente relación entre el voltaje de salida V_s y la corriente de salida I_s :

$$I_s [1 + R_s / R_{sh}] = I_{ph} - V_s / R_{sh} - I_d \quad , \quad 2.3$$

donde I_{inj} e I_{rg} son funciones del voltaje en la unión V_a - con

$$V_a = (V_s + I_s R_s) \quad 2.4$$

Del circuito equivalente de la figura 2.6 se -- puede ver que lo que se puede mejorar con la corriente de salida I_s es que R_{sh} sea grande y R_s sea pequeña. Si se supone que $R_s \longrightarrow 0$ y $R_{sh} \longrightarrow \infty$, la corriente en la oscuridad puede ser escrita como:

$$I_d = I_0 \{ \exp[eV_s / kT] - 1 \} \quad , \quad 2.5$$

donde A es el factor de calidad de la unión. También por la aproximación anterior la ecuación 2.3 se escribe como:

$$I_s = I_{ph} - I_0 \{ \exp[eV_s / kT] - 1 \} \quad 2.6$$

Para caracterizar el comportamiento de la unión como fotocelda, aparte de los parámetros fotovoltaicos V_{oc} ,

I_{sc} , V_{mp} , I_{mp} y R_l , se necesitan; la Eficiencia de conversión de la celda (η) y el Factor de Forma (F.F), que se definen como:

$$\eta = \frac{I_{mp} \cdot V_{mp}}{P_i} \quad , \quad 2.7$$

donde P_i es la potencia de la luz incidente,

$$F.F = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad 2.8$$

La ecuación 2.7 se puede escribir como:

$$\eta = F.F \frac{V_{oc} \cdot I_{sc}}{P_i} \quad 2.9$$

Si el factor de forma aumenta, entonces la eficiencia aumenta para una potencia de luz incidente constante.

Todas las relaciones anteriores fueron obtenidas suponiendo que $R_s \longrightarrow 0$ y $R_{sh} \longrightarrow \infty$, si este no fuera el caso, la expresión para la corriente de salida I_s del circuito equivalente sería:

$$I_s = \frac{1}{1 + R_s/R_{sh}} \left[I_{sc} - I_o \left\{ \exp\left[\frac{eV_s}{kT}\right] - 1 \right\} - \frac{V_s}{R_{sh}} \right] \quad 2.10$$

que difiere de la ecuación 2.3 en el factor:

$$\frac{1}{1 + [R_s/R_{sh}]} \quad ,$$

en el cociente $\frac{V_s}{R_{sh}}$ y también $I_{pn} = I_{sc}$.

La corriente a corto circuito se logra cuando $V_s = 0$, por lo que $I_{sc} = I_{pn}$. Por consiguiente la ecuación 2.6 se escribe como:

$$I_s = I_{sc} - I_o \{ \exp[eV_s/kT] - 1 \} \quad , \quad 2.11$$

y el voltaje a circuito abierto V_{oc} cuando $I_s = 0$ es:

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln \left[\left(\frac{I_{sc}}{I_o} \right) + 1 \right] \quad . \quad 2.12$$

Resultados obtenidos: La figura 2.7, muestra la curva I_s vs V_s para una fotocelda de $Cu - Cu_2O$ con un tiempo de oxidación de 4 horas y a una temperatura de $1030^\circ C$.

El circuito experimental para caracterizar las muestras es el de la figura 2.8. Consta de: la celda conectada a un trazador de curvas B&K Modelo 501A con un error porcentual en el voltaje y la corriente de $\pm 4\%$ y $\pm 3\%$ respectivamente, un osciloscopio y una graficadora H.P. 7046A con un error porcentual para voltaje y corriente de $\pm 0.1\%$ y $\pm 0.5\%$ respectivamente.

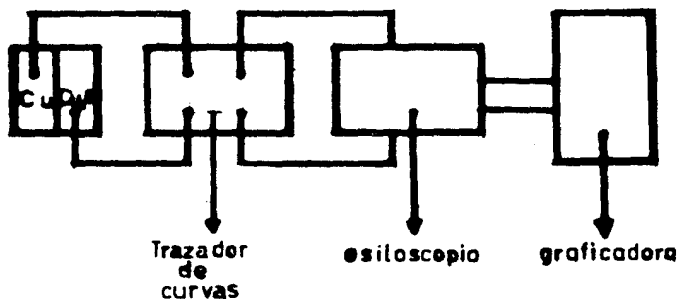
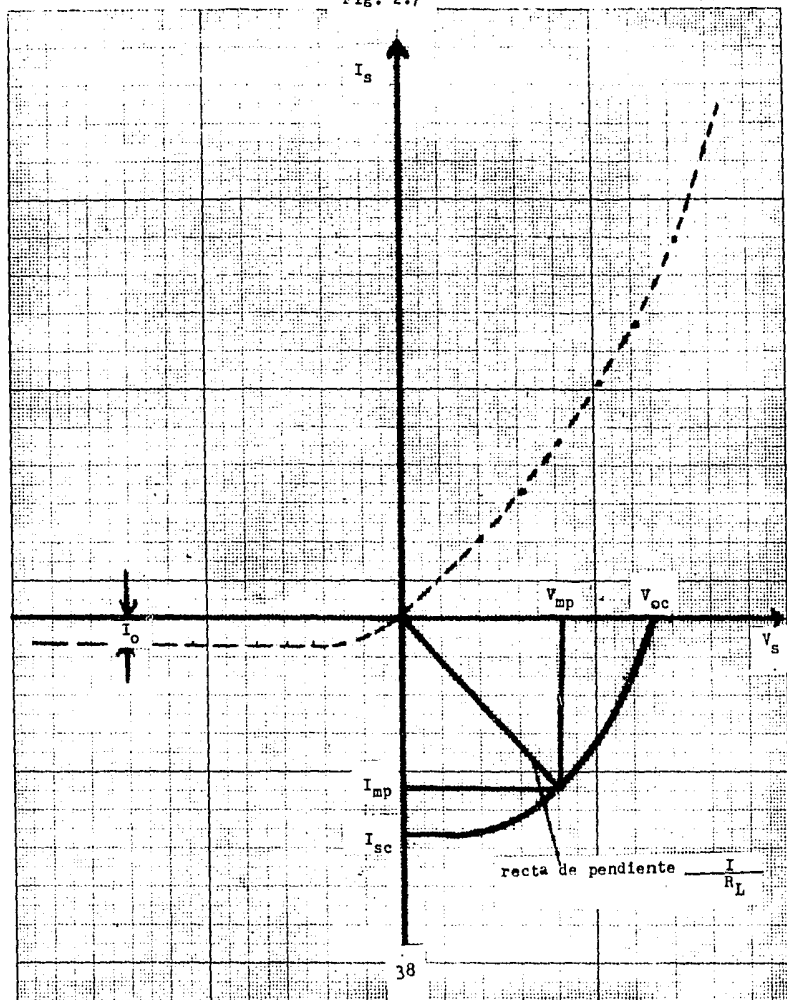


Fig. 2. 8 Circuito empleado para obtener la gráfica I_s vs V_s de una fotocelda de $Cu - Cu_2O$ bajo iluminación y en la oscuridad.

Fig. 2.7



La forma de las curvas tanto en la oscuridad -- como bajo iluminación son similares a las curvas teóricas - que aparecen en la figura 2.5 (b). Los valores experimentales para los parámetros fotovoltaicos obtenidos de sus respectivas gráficas en cada fotocelda, sometidas a diferentes tiempos y temperaturas de horneado (oxidación), se muestran en la tabla 2.2.

TABLA 2.2 Valores obtenidos para los parámetros -- fotovoltaicos de un conjunto de celdas.

MUESTRA	Voc(mv)	Isc(ma)	Imp(ma)	Vmp(mv)	Rl(Ω)	η %	F.F.
M3-1	35	0.05	0.02	22.5	910	.01	.32
M3-2	35	0.06	0.03	20.0	660	.01	.28
M4-1	43	0.18	0.10	30.0	300	.34	.40
M4-2	73	0.32	0.15	55.0	360	.21	.41
M8-1	44	0.12	0.06	28.0	466	.03	.30
M8-2	48	0.10	0.04	30.0	710	.01	.25

Relacionando los valores obtenidos para la eficiencia (η) con las fotografías correspondientes a las - figuras 2.2, 2.3 y 2.4, se observa que las eficiencias más altas corresponden a las celdas cuyos sustratos no presenten la interface en su interior y si presentan crecimiento fibroso de grano, (ver Fig. 2.3). Las bajas eficiencias corresponden a celdas cuyos sustratos presentan interface - en su interior y crecimiento desordenado de grano, (ver Figs. 2.2 y 2.4).

Los errores involucrados son: para Voc y Vmp, - experimental del orden de 4%, teórico del orden del 8%; para Isc e Imp, experimental del orden de 5%; teórico del orden de 8%, para Rl, experimental del orden de 1%, teórico - del orden de 8%; para la eficiencia, experimental del orden de 1%, teórico del orden de 3%; para el F.F, teórico del -- orden de 10%, experimental del orden de 1%.

Las diferencias entre los valores de la eficiencia

cia - para celdas que fueron fabricadas bajo las mismas condiciones de tiempo y temperatura - se deben a que al hacer las uniones respectivas con el metal el contacto no resulta ser el mismo para cualquier pareja que se tome, así como al grosor del metal depositado sobre el sustrato.

Los valores para la eficiencia se calcularon -- con la fórmula:

$$\eta = \frac{I_{mp} \cdot V_{mp}}{P_{se}} \times 100 \quad 2.13$$

donde $P_{se} = P_s \times A_e$, es la potencia del sol efectiva que incide sobre la celda y A_e es el área efectiva de la celda. - La potencia de la luz solar se midió con un Piranómetro global (marca Kipp - Zonen, Mod. CM5, con un error de 2%). Los errores involucrados en P_{se} fueron: experimental del orden de 2%, teórico del orden de 4%.

El área efectiva de las celdas fué de 0.5 mm^2 , con un error experimental del orden de 5%, teórico del orden de 10%.

OBTENCION DE LA ALTURA DE LA BARRERA⁽⁷⁾.

De las gráficas de $\ln I$ vs V_a , similares a la -- gráfica de la figura 1.11 obtenidas para cada muestra, se obtiene (I_0). La tabla 2.3 muestra los valores obtenidos de I_0 . Utilizando la ecuación 1.21 con $C = 1$, $K = 1.38 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$ y $T = 300^\circ K$, se calculó $e\phi_b$ para cada muestra, obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 2.3.

Los errores involucrados son: para I_0 , experimental del orden de 3%, teórico del orden de 8%, para $e\phi_b$, experimental del orden de 3%, teórico del orden de 8%.

Respecto a la barrera de potencial ϕ_b , se sabe que su valor óptimo es de 0.7 a 0.8 eV⁽⁸⁾. Los valores aquí encontrados son más pequeños. Se supone que valores bajos - de $e\phi_b$ se atribuyen a contactos metal - semiconductor no - uniformes. O bien a que el metal (cobre en nuestro caso) se

TABLA 2.3 Valores encontrados para I_0 y ϕ_b en un conjunto de muestras (el primer número indica el número de horas en el horno y el segundo el número de la muestra).

MUESTRA	I_0 (ma)	$e\phi_b$ (ev)
M3-1	0.05	0.25
M3-2	0.06	0.25
M4-1	0.01	0.29
M4-2	0.05	0.25
M8-1	0.06	0.25
M8-2	0.04	0.26

oxida, por lo cual, la barrera se va degradando. Al tener estos valores de $e\phi_b$, la corriente de saturación inversa tiende a ser grande. Esto se observa en los valores obtenidos para I_0 , que resultan grandes; ya que, deben de tener un valor óptimo de 10^{-8} amp.

CALCULO DEL FACTOR DE CALIDAD DE LA UNION (A).

Si se hace $I_s = 0$ y se sustituye en la ecuación

$$I_s = I_{sc} - I_0 \{ \exp[eV_s / kT] - 1 \}$$

se tendrá que:

$$I_{sc} = I_0 \{ \exp[eV_{oc} / kT] - 1 \} \quad , \quad 2.14$$

donde $V_s = V_{oc}$. Despejando "A" de la ecuación 2.14 se tendrá que:

$$A = eV_{oc} / kT \ln [(I_{sc} + I_0) / I_0] \quad , \quad 2.15$$

sustituyendo los valores de Voc, Isc e Io, se tienen los valores para (A) que se muestran en la tabla 2.4.

TABLA 2.4 Valores de "A" (factor de calidad de diodo) usando la ecuación 2.15.

MUESTRA	A
M3-1	1.9
M3-2	1.9
M4-1	1.3
M4-2	1.5
M8-1	1.5
M8-2	1.6

Los errores involucrados son: experimental del orden de 7%, teórico del orden de 10%. De acuerdo a los valores reportados en la literatura, una muy buena celda debe de tener un valor para A de 1⁽⁸⁾,. Los valores aquí encontrados estan entre 1 y 2, que según la literatura corresponden a buenas celdas. Nótese que los valores más próximos a 1, corresponden a celdas con mejor estructura cristalina -- (M4-1 y M4-2).

CALCULO DE LA RESISTENCIA EN SERIE Rs Y EN PARALELO Rsh.

Resistencia en serie Rs: el cálculo de Rs se -- realiza considerando el término IRs en la ecuación

$$I = I_0 \{ \exp [eV_a / AKT] - 1 \}$$

con lo cual quedaría como:

$$I = I_0 \{ \exp [(eV_a - eIR_s) / AKT] - 1 \} \quad , \quad 2.16$$

de donde despejando R_s se tendrá que:

$$R_s = \frac{V_a}{I} - \frac{AkT}{eI} \ln\left(\frac{I + I_0}{I_0}\right) \quad , \quad 2.17$$

sustituyendo los valores de (A), (I_0) y con $V_a = V_{mp}$ e $I = I_{mp}$ en la ecuación 2.17, se obtuvieron los valores de R_s para cada celda (ver Tabla 2.5).

Resistencia en paralelo: para calcular R_{sh} se toma la ecuación:

$$I_s [1 + (R_s/R_{sh})] = I_{sc} - I_d - V_s/R_{sh}$$

de donde despejando R_{sh} se tendrá que:

$$R_{sh} = - \frac{I_s R_s + V_s}{I_s + I_d - I_{sc}} \quad . \quad 2.18$$

sustituyendo los valores de I_{sc} , R_s y haciendo $I_s = I_{mp}$, $V_s = V_{mp}$ en la ecuación 2.18 se obtuvieron los valores de R_{sh} para cada celda mostrados en la tabla 2.5.

TABLA 2.5 Valores de R_s y R_{sh} usando las ecuaciones 2.17 y 2.18 respectivamente.

MUESTRA	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
M3-1	12.1	5695
M3-2	40.0	2012
M4-1	16.1	3161
M4-2	39.3	6090
M8-1	18.9	1306
M8-2	33.6	1567

Los errores involucrados son: para R_s , experi--

mental del orden de 6%, teórico del orden de 10%; para Rsh, experimental del orden de 5%, teórico del orden de 10%. Respecto a Rs se observa en la tabla 2.5 un mejoramiento con relación a los valores anteriormente reportados (2), y un acercamiento al valor ideal que está entre 1 y 10 Ω , -- posiblemente esta dispersión con respecto al valor ideal se debe a potenciales de contacto que se generaron entre grano y grano en la dirección transversal en el sustrato de Cu_2O y, a la oxidación de los contactos eléctricos.

En lo que toca a Rsh, también se obtuvo una mejora con respecto a los valores antes reportados (2), y un acercamiento notable al valor ideal que está entre los 10000 y el infinito. Esto trajo como consecuencia que Voc y Vmp aumentara con respecto a lo que ya se tenía. Probablemente no se alcanzaron mejores resultados para Rsh debido a que se tienen todavía dislocaciones, impurezas y defectos cristalinos en el cristal.

2.4 FACTORES QUE AFECTAN LA EFICIENCIA⁽⁸⁾.

Lo que más importa de una fotocelda es que esta transforme la mayor parte de la energía que recibe en forma de luz a energía eléctrica. Los parámetros que miden este grado de transformación son: la eficiencia de conversión (η) y el factor de forma (P.F).

Ahora bien, en el contexto del modelo dado para explicar el comportamiento de una celda solar bajo iluminación (ver secc. 2.3), se observa que la resistencia en serie Rs y en paralelo Rsh juegan un papel fundamental en el buen funcionamiento de la fotocelda.

Efectivamente, si se ponen alternativamente resistencias en serie con una fotocelda bajo iluminación constante, se tendrán, los efectos sobre Is y Vs mostrados en la figura 2.8. De la figura 2.8 se observa que si Rs cambia a valores grandes, Isc disminuye y Voc permanece constante,

reduciendo el factor de forma (F.F); y por ende la eficiencia.

Si se colocan alternativamente varias resistencias en paralelo con una fotocelda bajo iluminación constante, se ven los efectos sobre la curva I_S vs V_S en la figura 2.9, en este caso la corriente a corto circuito I_{SC} no es afectada, pero V_{OC} disminuye cuando R_{sh} disminuye, afectando de manera negativa el factor de forma (F.F) y a la eficiencia de conversión.

La resistencia en serie se debe fundamentalmente a contactos colectores no óhmicos y a recombinación superficial; la resistencia en paralelo se debe a efectos de Borde, fronteras de grano y ralladuras en el sustrato.

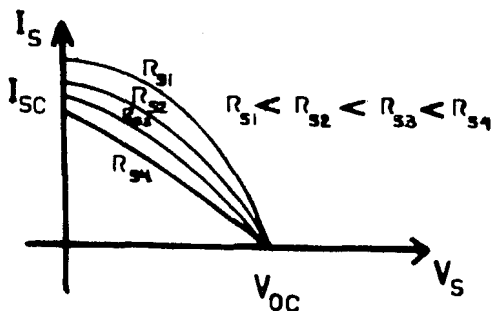


Fig. 2.8 Efecto de la resistencia en serie R_s sobre una celda solar bajo iluminación.

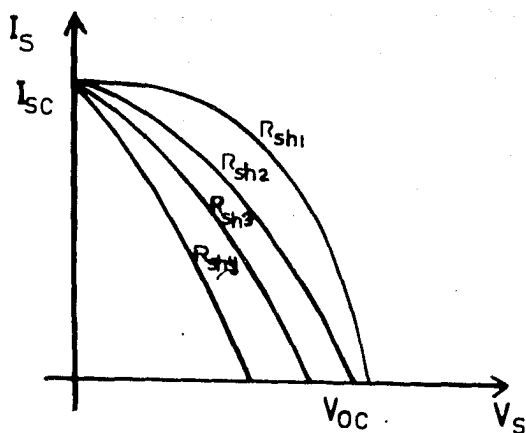


Fig.-2.9 Efecto de la resistencia en paralelo R_{sh} sobre una celda fotovoltaica bajo iluminación.

Otro factor importante para la eficiencia de la celda es el buen acoplamiento entre la banda de energías prohibidas (E_g) del semiconductor con el espectro solar, - pues si $h\nu$ de los fotones es mayor o igual a (E_g), se dará el efecto fotovoltaico. Finalmente se tienen pérdidas por reflexión; cuando se ilumina una fotocelda con determinada intensidad de luz, parte de ella penetra al metal generando pares electrón - hueco, el resto se refleja dependiendo del coeficiente de reflexión del metal, y de su coeficiente de absorción.

2.5 CONCLUSIONES PARTICULARES DEL CAPITULO 2.

Existen un tiempo y una temperatura óptimos para que el sustrato de Cu_2O se forme con estructura de gr no fibroso, y sin interfase en su interior.

Celdas solares de $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$ cuya estructura es de grano fibroso presentan mejores parámetros fotovoltaicos que las que tienen estructura cristalina desordenada.

Y por consiguiente estas mismas celdas tienen una mejor eficiencia de conversión que las otras.

2.6 CONCLUSIONES GENERALES.

El objetivo principal buscado en este trabajo -- fué el de fabricar celdas solares de $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$ de barrera -- Schottky de configuración anterior con una eficiencia mayor que las reportadas en los trabajos anteriores (1,2), que -- fueron de 0.01%. Se supuso que la baja eficiencia obtenida anteriormente, era causada entre otras cosas por la existencia de una región de interface en el sustrato de Cu_2O , -- mismo que, podía funcionar como zona de atrape para los electrones. Se trataba entonces de fabricar un sustrato de -- estructura policristalina por lo menos fibrosa. Para lograr lo, se sometieron láminas de cobre grado metalúrgico a tratamiento térmico. Los resultados obtenidos mostraron claramente que a la temperatura de 1030 grados y por un tiempo -- de 4 y 8 horas se lograba esta configuración. Sin embargo, las muestras correspondientes a 8 horas presentaron rugosidades y fracturas que las hicieron muy quebradizas y menos eficientes que las de 4 horas. Esto se cree que es debido -- al choque térmico (templado) que se les dió al extraerlas -- de la mufla.

Se procedió a analizar los sustratos obtenidos a las diferentes temperaturas, encontrándose que las representativas de M4 presentaron la mejor configuración (policristalina fibrosa).

Estos sustratos se transformaron en celdas -- solares y se procedió a analizarlas; de las características de diodo se determinaron los valores de ϕ_b que resultaron -- ser pequeños (0.25 ev - 0.29 ev) comparados con los reporta

dos en la literatura (0.7 ev - 0.8 ev) (8). Así mismo la corriente de saturación inversa I_0 resultó ser grande ---- ($I_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ a}$) ya que se reportan valores del orden de 10^{-8} a . Esto probablemente se debe a que la heterounión metálica - semiconductor no es uniforme. Por esta razón, se plantea este problema como una futura investigación, ya que es necesario optimizar esta unión para obtener altas eficiencias.

Con respecto al factor de calidad de la unión "A", los valores obtenidos (ver tabla 2.4) caen dentro del intervalo de valores reportados en la literatura (1 - 2) (9). Estos indican que las celdas darán mejores eficiencias que las previamente reportadas. Por otro lado, la resistencia en serie R_s de las muestras oscila entre 12Ω y 40Ω (ver tabla 2.4), el valor ideal es de 5Ω y los valores reportados anteriormente oscilan entre 40Ω y 120Ω . Comparando los primeros con los últimos se nota una disminución de R_s para algunas muestras. Se sabe que la resistencia en serie tiene que ver con los contactos eléctricos, y a potenciales de contacto entre grano y grano. En las muestras típicas M4 la resistencia R_s disminuyó debido a que se anulaban muchas fronteras de grano al tener estructura fibrosa. En lo que respecta a los contactos estos pueden aumentar R_s al oxidarse y no ser óhmicos.

En lo tocante a la resistencia en paralelo R_{sh} los valores obtenidos oscilan entre los 1306Ω y 5695Ω (ver tabla 2.5), el valor ideal para R_{sh} es de 10000Ω , los valores reportados anteriormente están entre los 87Ω y los 143Ω (2). Entre los primeros y los últimos existe gran diferencia, y un acercamiento notable de los primeros al valor ideal. Al haber aumentado R_{sh} hubo un aumento en V_{oc} y V_{mp} , lo cual mejoró la eficiencia de conversión (η) y el factor de llenado F.F para las muestras típicas M4. La diferencia entre el valor ideal y -

los valores reportados se pueden deber a que se tiene una unión metal - semiconductor defectuosa, no uniforme y con impurezas.

Las eficiencias de conversión (η) obtenidas para el conjunto de muestras (ver tabla 2.2) revelan que las muestras típicas M4 tienen una mayor eficiencia que las demás (M3 y M8) correspondiendo además con muestras cuyo subestrato presentan estructura policristalina fibrosa, sin interface en su interior. Por lo que podemos expresar que: El arreglo desordenado de los cristales y la interface en el interior del semiconductor, disminuyen la eficiencia de conversión de las fotoceldas al hacer que R_s aumente, R_{sh} disminuya y por consiguiente V_{oc} , V_{mp} , I_{sc} y I_{mp} disminuyan. El mejoramiento de la eficiencia es del orden de 10 comparado con los valores reportados anteriormente (1,2).

Finalmente el factor de llenado (F.F) mejoró también al aumentar V_{oc} e I_{sc} (ver tabla 2.2) como consecuencia de haber mejorado R_s y R_{sh} para las muestras típicas M4.

Y por último de este conjunto de resultados obtenidos se puede inferir que el método de fabricación de celdas solares de cobre - óxido de cobre, desarrollado en el C.I.M., por el grupo de celdas solares es un método prometedor en el sentido de que con él, se pueden obtener celdas solares con buena eficiencia. Cabe aclarar que éste método no está completamente optimizado, pero que en un lapso de tiempo (~ 1 año) se podrá optimizar.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Fernando Zapien N., "Celdas Fotovoltaicas de Barrera Schottky". Tesis profesional (licenciatura) UNAM (1978).
- (2) Aarón Sánchez J., "Celdas Solares de Cu - Cu₂O de - Barrera Schottky". Tesis profesional (licenciatura) UNAM (1979).
- (3) V. P Smirnov. "Band Structure of a Cuprous Oxide -- Cristal". Soviet Physics Solide State, 8, 2020, -- (1976).
- (4) A.J. Dekker **Solid** State Physics. Prentice - Hall, - Inc.
- (5) W. Schottky, Z. Physik 113, 367 (1939).
- (6) J.P. Mckelvey, "Solid State and Semiconductor Physics". Harper and R. International (1966).
- (7) J.A. Assimos and D. Trivich, "Photovoltaic Properties and Barrier Heights of Single - Cristal and -- Policristaline Cu - Cu₂O Contacts". J.A.P. vol. 44 No. 4 1637 - 1639, abril 1973.
- (8) H. Hovell, "Solar Cell" Academic Press, New York -- 112 - 124 (1975).