



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.

CELDAS SOLARES DE Cu-Cu₂O -----».c.s. bc. C.u.-C.u.20

DE BARRERA SCHOTTKY

A state of the sta

DE PARED ANTERIOR

INDICE

.

	INTRODUCCION	1
Cap.1	CONTACTOS	
1.1	Generalidades	5
1.2	Metales, Semiconductores y Aislantes	6
1.3	Contactos metal-metal y metal-semiconductor	11
1.4	Rectificación en el Contacto metal-semiconduc-	
	tor tipo P	28
1.5	Determinación de la Altura de la Barrera	35
1.6	Conclusiones	38
C a p. 2	CELDAS FOTOVOLTAICAS DE BARRERA SCHOTTKY	
2.1	El Efecto Fotovoltaico	39
2.2	Parámetros Fotovoltaicos	42
2.3	Fotocorriente y Fotovoltaje	48
2.4	Parámètros Limitadores de la Eficiencia	53
2.5	Conclusiones	57
C a p. 3:	TECNOLOGIA Y CARACTERIZACION DE UNA CELD	A
	SOLAR DE CU-CU20 DE BARRERA SCHOTTKY DE	
	PARED ANTERIOR	
3.1	Técnica de Elaboración	61
3.2	Caracterización	82
3.3	Conclusiones .	101
	CONCLUSIONES GENERALES	105
	BIBLIOGRAFIA	109

INTRODUCCION

Uno de los problemas más grandes que afrontan todos los paises del mundo es el de los energéticos. Los materiales con los que se cuenta para producir energía que son del tipo no renovables (tales como el Petróleo, el Carbón, el -Uranio, etc.) son escasos y muy pocos paises los tienen; además, presentan el inconveniente de que sus desechos son contaminantes. Teniendo esto presente, la mayoría de los paises del mundo hacen investigaciones para encontrar otros medios de obtener energía. Uno de estos medios es el de la conversión directa de la energía luminosa a energía eléctri_ ca, que tecnicamente se le denomina "conversión fotovoltai ca".

Desde un punto de vista estrictamente técnico, los generadores fotovoltaicos representan la solución ideal para obtener energía, ya que su mantenimiento es practicamen te nulo y no es necesario suministrarie combustible para su funcionamiento. Debido a esto, se tiene el hecho de que en las dos últimas décadas se ha incrementado el estudio acerca del aprovechamiento de la energía solar; ésta, es una fuente inagotable de energía, no produce desechos contaminantes, nos llega a la Tierra en forma gratuita y, por medio del uso de generadores fotovoltaicos, ésta energía lu

- 1 -

minosa puede ser transformada directamente a energía eléc trica sin recurrir a ningún proceso intermedio. Los gener<u>a</u> dores fotovoltaicos reciben comunmente el nombre de "Ce<u>l</u> das Solares ", ya que su función es la de transformar dire<u>c</u> tamente la energía luminosa a energía eléctrica. Por esta razón, la conversión fotovoltaica representa una de las más prometedoras formas de aprovechar la energía solar.

La tecnología actual sobre celdas solares, se basa en celdas de silicio monocristalino, celdas hechas con los compuestos III-V o por evaporación de los compuestos II-VI . En todos los casos, el costo por Watt de potencia eléctrica dada por la celda es muy caro. En general, las investigaciones que se realizan en este campo, tienen como objetivos principales el aumentar la eficiencia de conversión y simplificar los procesos de elaboración (para f<u>a</u> bricarlas en serie) empleando materiales baratos, con la finalidad de reducir el costo de ellas.

Este trabajo esta enfocado a las Celdas Solares de -Barrera Schottky de Cu-Cu₂O. Hay varias características del óxido cuproso (Cu₂O) que lo hacen un candidato muy importante para la elaboración de una celda solar de bajo costo. Este material es un semiconductor tipo P, con tra<u>n</u> sición electrónica directa y con un ancho de banda de ener

- 2 -

(1,2)gras prohibidas de 1.95 eV . Esta característica directa es deseable para que los fotones puedan ser efectivame<u>n</u> te absorbidos en películas delgadas. La banda de energías prohibidas tiene un intervalo aceptable que permite un ac<u>o</u> plamiento efectivo con el espectro solar. Una característica muy significativa del Cu₂O es que puede obtenerse – por oxidación del cobre a altas temperaturas. Otra característica muy importante de éste material es que la unión – o contacto entre el Cu y el Cu₂O constituyen una Barrera Schottky. Este contacto metal semiconductor es la base – de los llamados rectificadores Cu/Cu₂O.

Las celdas solares de Barrera Schottky de Cu-Cu₂O pueden ser elaboradas en dos configuraciones: las de Pared Anterior que son iluminadas por la parte del metal, y las de Pared Posterior que son iluminadas por la parte de semiconductor. En el caso de las celdas de Pared Posterior, una capa superficial del substrato de cobre es convertido a Cu₂O por oxidación a una temperatura entre 1000 y -(3) 1050 C . La unión rectificadora existe en la interface entre el cobre "madre" y la película de Cu₂O. Las celdas de Pared Anterior se hacen formando la Barrera Schottky entre el substrato de Cu₂O y la película metálica formada sobre la superficie del substrato. Esta película se puede -

- 3 -

formar por reducción química de la superficie del Cu₂O a una unión Cu-Cu₂O⁽⁴⁾ Otra manera de formar ésta unión es depositando por evaporación una película metálica so-bre el substrato de Cu₂O. En ambas configuraciones, la barrera que se forma es la responsable de la separación de las cargas (electrón-hueco) que resultan de la absorción de luz en el semiconductor.

Tomando en cuenta el estudio que realizó F.Zapien sobre celdas solares de Barrera Schottky de Cu-Cu2O de pared posterior, y los antecedentes que se tienen de los -(5,6,7) especialistas con respecto a la eficiencia de conversión de este tipo de celdas en las dos configuraciones, se decidió hacer celdas solares de Barrera Schottky de Cu-Cu₂O de pared anterior.

Cobre de grado metalúrgico es el que se empleó pahacer este tipo de celdas (material que no es muy caro) y la técnica empleada para su elaboración -que es relativamente sencilla - consistió en depositar por evaporación una película de cobre sobre un substrato de óxido cuproso (Cu₂O).

CAPITULO 1 / CONTACTOS

1.1- Generalidades

El término SOLIDO se aplica en general a substan-cias elásticas rígidas; es decir, a substancias que tienen un comportamiento elástico no solo cuando se le somete a fuerzas hidróstáticas si no también a esfuerzos cortantes y de tensión. Los materiales que se pueden considerar como sólidos de acuerdo con esta definición, se dividen en dos categorías: los amorfos y los cristalinos. Los sólidos amor fos son aquellos en que sus átomos o moléculas pueden estar enlazados entre sí con bastante firmeza; pero, no po-seen regularidad o periodicidad geométrica en la forma en que los átomos estan dispuestos o acomodados en el espacio. Los sólidos cristalinos se caracterizan por tener una periodicidad perfecta o casi perfecta en su estructura atómica, lo cuál facilita la tarea de comprender y estudiar sus propiedades físicas.

Las muestras macroscópicas de sólidos cristalinos ta les como metales,cerámicas,sales iónicas, etc., no siem-pre se componen de un solo cristal, si no que a menudo estan formados por un conjunto de pequeñas unidades de cris

- 5 -

tal, cada una con diferente orientación separadas entre sí por "fronteras o límites de grano ", las que se pueden co<u>n</u> siderar como regiones definidas de ruptura y dislocaciones reticulares muy grandes.

1.2- Metales, Semiconductores y Aislantes

Por sus propiedades electrofísicas, todas las substa<u>n</u> cias de la naturaleza pueden ser divididas en tres grandes grupos: Metales, Semiconductores y Aislantes . La clasif<u>i</u> cación más simple de las substancias es aquella que se hace en base a su resistividad eléctrica.

Si la resistividad de la substancia esta entre 10⁻⁰ y 10⁻⁴ ohm.cm, ésta es un metal . Con el aumento de -la temperatura, la resistividad (?) de algunos metales qu<u>i</u> micamente puros es aproximadamente.proporcional a la tem_ (8) peratura absoluta (T), es decir

$$\mathfrak{P} \approx \frac{\mathfrak{R}}{\mathfrak{T}} \mathbf{T} \quad ;$$

donde \oint_{0} es la resistividad del-metal a 0 C y $T_{0}=273$ K. A partir de la Ec.(1.1) es claro observar que si T aumenta, \oint también y por lo tanto, la conductividad (\P) del metal disminuye ya que $\P = \frac{1}{2}$. De lo anterior, -

1.1

- 6 -

podemos decir que los metales a temperatura ambiente no – son tan buenos conductores eléctricos como lo son a bajas – temperaturas.

Si la resistividad de la substancia se encuentra en el intervalo comprendido entre 10⁻⁴ y 10¹⁰ ohm.cm, se dirá que la substancia es un semiconductor. Para los semiconductores, el caracter de la relación entre la temperatu-(8) ra y la resistividad es, en forma general :

 $S = S_{\circ} \exp\left(\frac{\beta}{T}\right)$, 1.20

y por consiguiente la conductividad (() es

donde So, To y Boon constantes; Tes la temperatura en K.

Es obvio que a partir de la Ec.(1.2b), al disminuir la temperatura, la conductividad del semiconductor disminuye. Cuando la temperatura se aproxima al cero absoluto, en determinadas condiciones, los semiconductores se com- portan como aislantes. Estas substancias son aquellas cuya resistividad es mayor que 10¹⁰ ohm.cm.

Los semiconductores y los aislantes son sólidos que tienen amarres del tipo iónicos o covalentes (pudiendo te-

-7

ner los dos). A 0 K es imposible distinguirlos por su conductividad, pues a esta temperatura, todos los electro nes estan ligados a los átomos de la red cristalina; a tem-peraturas mayores de 0 K, los átomos pueden perder elec-trones a consecuencia de la agitación térmica.

La conductividad de un semiconductor se puede ex-plicar si se parte de las consideraciones energéticas. En un semiconductor, el estado energético de los electrones libres se diferencia de los electrones ligados en una cierta cantidad de energía E_G . Esto lo podemos ver mediante el diagrama energético de la Fig.1.1. En éste diagrama, E_C es la energía mínima que puede tener un electrón li-bre. Los posibles valores de energía que tienen los elec-trones libres forman una zona o banda llamada BANDA de -CONDUCCION. E_V es la energía máxima de los electrones en un enlace completo y debajo de este valor, se en-cuentran todos los electrones de valencia ligados cuyas energías forman una banda llamada BANDA de VALENCIA.

Si todos los enlaces estan completos, todos los esta_ dos de la banda de valencia estan ocupados y en la banda de conducción no hay electrones. Para romper estos enlaces hay que suministrar una mínima cantidad de energía. -La magnitud de ésta energía es EG y caracteriza la anch<u>u</u>

- 8 -



Fig. 1.1 - Diagrama énergético de un

semiconductor IntrInseco.

ra de la banda de energías prohibidas de un semiconductor.

La ruptura del enlace del par electrónico en el diagrama energético es equivalente, al traspaso de un electrón de la banda inferior a la banda superior, debido a lo cuól, se tiene un electrón en la banda de conducción y, en la banda de valencia, se tiene un hueco "libre" con las mis-mas características del electrón pero con carga positiva. -Al semiconductor, en el que a causa de la ruptura de los enlaces de valencia se forma, una cantidad igual de elec-trones y huecos se le ilama INTRINSECO.

La anchura de la banda de energras prohibidas se de termina por la naturaleza del enlace químico y, a la vez, depende de la clase de átomos que forman-la red cristalina. Por consiguiente, para crear en un semiconductor intrinseco portadores de carga libres, hay que suministrarle una energra del orden del ancho de la banda de energras prohibidas. Esta energra se puede dar no solo por calentamiento si no también por diferentes tipos de radiación, o bien, por medio de intensos campos magnéticos y eléctricos.

De lo anterior, la corriente eléctrica en el semico<u>n</u> ductor intrinseco se determina por dos componentes: la corriente electrónica y la corriente por huecos, generadas termicamente o por algún campo externo aplicado.

- 10 -

Ahora bien, si a un semiconductor intrinseco se le introducen pequeñas cantidades de impurezas, puede suce-der dos cosas: a) que al producirse los enlaces completos quede una cantidad de electrones libres desprendidos de la impureza; debido a esto, la concentración de electrones se rá mayor que la de huecos y tendran un papel dominante en la conductividad del cristal, recibiendo el nombre de portadores mayoritarios. b) que no se produzcan enlaces com pletos y que quede una cantidad de huecos libres que se pueden mover por los enlaces del semiconductor, y por lo tanto, que participen en la conductividad del cristal. Entonces, al ser la cantidad de huecos mayor que la de los electrones, éstos reciben el nombre de portadores mayoritarios.

A este tipo de semiconductores se les llama EXTRIN-SECOS tipo N y tipo P respectivamente.

1.3- Contactos metal-metal y metal-semiconductor

En esta sección se discutirán los fenómenos de con-tacto que se llevan a cabo entre una unión metal-metal y una unión metal-semiconductor, con el objeto de analizar las propiedades físicas que estos implican.

- 11 -

A) CONTACTO METAL-METAL .- Supongamos que se tienen dos placas metálicas M₁ y M₂ con las mismas dimensiones, superficies perfectamente limpias y que ten-gan funciones de trabajo diferentes. Al ponerlas en contac to, los metales comienzan a intercambiar electrones predominando el flujo de electrones del metal con mayor energia de Fermi (función de trabajo menor) hacia el metal con menor energía de Fermi (función de trabajo mayor). Este flujo prosigue hasta que la energía de Fermi para todo el sistema se iguale, generando una diferencia de "potencial de contacto " en equilibrio entre ambos. Este proceso se ilustra en la Fig. 1.2. En la Fig.1.2a, dos metales que tienen funciones de trabajo diferentes estan separados por una distancia d ; los niveles de Fermi no coinciden y el sistema no esta en equilibrio. Para lograr el equilibrio en tre ambos metales, los electrones deben de pasar a través de la barrera de potencial del metal cuya energía de Fermi es mayor hacia el metal cuya energía de Fermi es menor, hasta que se llegue a una condición de equilibrio en el que los dos niveles de Fermi coincidan. Esto no se logra hasta que los dos metales esten en contacto; es decir, hasta que la distancia desea del orden de unos cuantos múl-tiplos de la distancia interatómica (ver Fig. 1.2b). La

- 12 -

(11)





funciones de trabajo diferentes.

- 13 -

corriente de electrones crea una carga negativa en el metal de la derecha (metal con energía de Fermi menor). – El exceso de iones positivos que quedan en el metal de la izquierda, da origen a una carga positiva en esa región. – Así, se establece un campo eléctrico que eleva la energía potencial de los electrones de la derecha con respecto a los de la izquierda, hasta que coinciden los niveles de Fermide los dos metales (ver Fig.1.2c). En estas condiciones, el sistema esta en equilibrio y la corriente neta desciende a cero. Sin embargo, la transferencia de electrones del metal de la izquierda al de la derecha, ha establecido una diferencia de potencial de magnitud $\phi_2 - \phi_1$ entre los dos metales. A ésta se le denomina Diferencia de Potencial de Contacto entre los dos metales.

(11) B) CONTACTO METAL-SEMIC ONDUCTOR .- En

el caso de un contacto metal-semiconductor, se puede se-guir el mismo razonamiento que se utilizó en el contacto metal-metal para deducir sus propiedades. Sin embargo, un semiconductor se diferencia de un metal ya que en éste (el semiconductor) puede existir un campo eléctrico en su interior, lo que no se puede tener en un metal. Por este hecho, puede suceder que en el contacto metal-semicon_ ductor, el potencial de contacto este localizado dentro del semiconductor y no en la interface de contacto como sucede en una unión metal-metal.

Consideremos un contacto metal-semiconductor tipo N y analícemos los siguientes casos:

> Función de trabajo del metal (φ_m) mayor que la función de trabajo del semiconductor (φ_{sc}).
> Función de trabajo del metal (φ_m) menor que

la función de trabajo del semiconductor (ϕ_{sc}).

1) Si $\phi_m > \phi_{cc}$, lo que sucede es lo siguiente: inicialmente el metal y el semiconductor estan separados una distancia d , lo suficientemente grande para impedir el flujo de electrones del semiconductor hacia el metal (ver Fig.1.3a). Conforme d'empieza a disminuir hasta llegar al contacto, hay un momento en que se forma un flujo de electrones a través de la barrera debido a que, hay algunos electrones en la banda de conducción del semiconduc tor, que tienen la suficiente energia para pasar a través de ésta y, ocupar estados inicialmente vacios en el metal ;ya que, la energía de Fermi del semiconductor (E_{FS}) es mayor que la del metal (Epm) (ver Fig. 1.3b). Este flujo de electrones tiende a cero conforme los niveles de Fermi del metal y del semiconductor se equilibran. En el instante que se llega al equilibrio, el flujo de electrones se







para establecer el equilibrio entre un

semiconductor tipo_N_y un metal con

función de trabajo mayor,

16

De esta forma, el campo que se crea debido a hace cero. la diferencia de potencial de contacto existe ahora dentro del semiconductor; la energía potencial de un electrón en reposo en la banda de conducción dentro del semiconductor, difiere de la energía potencial de un electrón de éste tipo que se encuentre en la superficie en la cantidad $e(\phi_{n-}\phi_{c})$. Lo anterior implica que los bordes de la banda de conduc-ción y de valencia del semiconductor cambian con respecto al nivel de Fermi conforme se acercan a la superficie de contacto (ver Fig. 1.3c). La densidad de cargo espacial positiva dentro de la región superficial del semiconductor,debida a la concentración en exceso de átomos donadores ionizados sobre la población electrónica, es tal que produ ce un campo eléctrico que basta para conservar la diferen cia de potencial $(\phi_m - \phi_c)$ entre los dos materiales.

Cerca de la superficie del semiconductor, la densi-dad neta de portadores libres se reduce con respecto a suvalor de equilibrio en el volúmen. A esta capa_superficial se le denomina " región de deficiencia ".

Si la diferencia de potencial de contacto $(\oint_m - \oint_{sc})$ es muy grande, el cambio de las bandas de valencia y de conducción con respecto al nivel de Fermi puede ser grande, trayendo como consecuencia que, cerca de la superficie, la

- 17 -

banda de valencia esté más cerca al nivel de Fermi que la de conducción y el material inmediatamente adyacente a la superficie se convierte en tipo P. Si esto sucede, se dice entonces que la superficie invierte su tipo de conductivi- dad y a esta región se le llama " región de inversión " (ver Fig.1.4)

Es importante observar en éste cuso lo siguiente: a)- En la superficie se forma una barrera de potencial de altura $e(\phi_m - \phi_{SC})$. La formación de esta barrera de potencial y la existencia de la región de deficiencia son la base - como se verá más adelante- para explicar como funciona un rectificador de contacto metal-semiconductor: b)- En general, la región de deficiencia es muy ancha, por lo que no exíste la posibilidad de que los electrones puedan establecer un túnel a través de dicha barrera. c)- En dos materiales que estan unidos en contacto íntimo, el espaciamiento d de las Figs. 1.3c y 1.4 es practicame<u>n</u> te cero y la única barrera que hay es la barrera superficial (11) del semiconductor

2) Si $\phi_m \langle \phi_{Sc} \rangle$, entonces el nivel de Fermi del metal es mayor que el del semiconductor trayendo como consecue<u>n</u> cia que, al ponerlos en contacto Intimo, se crea un flujo de electrones del metal al semiconductor hasta que se llega

- 18 -





es muy grande. Obsérvese que la ban-

da de valencia ([°]E_V) se aproxima al n<u>i</u> vel de Fermi (Ef) formando así la re-

gión de inversión.

- 19 -

al equilibrio termodinámico en el que los niveles de Fermi de ambos materiales coinciden. En éste caso, el semicon~ ductor adquiere una carga negativa y el metal una positiva y, las bandas de valencia y conducción del semiconductor,se desplazan hacia abajo en la superficie (ver Fig.1.5).

Como resultado de lo anterior, tendremos que en lugar de formarse una barrera de potencial se forma una región de " acumulación " en la que la concentración de ele<u>c</u> trones es mayor que la de los átomos donadores ionizados. -El exceso en la concentración electrónica en la región de acumulación superficial crea la carga espacial necesaria para mantener la diferencia de potencial de contacto entre los dos materiales.

Analicemos ahora el contacto metal-semiconductor tipo P. Como se verá, las características de contacto no son las mismas. Consideremos los casos siguientes:

> 1) La función de trabajo del metal (φ_m) es mayor – que la del semiconductor (φ_{sc}).

> 2) La función de trabajo del metal (ϕ_m) es menor que la del semiconductor (ϕ_{sc}).

1) Si $\phi_m > \phi_{Sc}$, entonces el nivel de Fermi del metal (Efm) es menor que el del semiconductor (Efs). Esto trae como consecuencia que al ponerlos en contacto Intimo,

- 20 -





Fig. 1.5- Etapas sucesivas para establecer el

equilibrio entre un metal y un semi_

conductor tipo N con 句mく句sc

electrones de la banda de valencia del semiconductor flu-yan hacia el metal (hasta alcanzar el equilibrio), quedan do vacia la región de contacto del semiconductor adquirien do cargas positivas, por lo que las bandas de valencia y conducción del semiconductor se flexionan hacia arriba. -En ésta región, el semiconductor se enriquece de huecos. que son portadores mayoritarios — y el metal adquiere elec trones. Esto hace que se forme un campo eléctrico que detiene el flujo de portadores mayoritarios. La diferencia de potencial de contacto es ($\phi_m - \phi_{sc}$) (ver Fig.1.6).

2) Si $\phi_m \langle \phi_{sc} \rangle$, entonces la energía de Fermi del metal (E_{fm}) es mayor que la del semiconductor (E_{fs}). -Esto trae como consecuencia que al ponerlos en contacto -Intimo, electrones del metal pasen a ocupar algunos estados desocupados en la banda de valencia del semiconductor, e<u>n</u> riqueciendo de electrones la región de contacto dentro del semiconductor; dichos electrones pasan a ser portadores mino-itarios en el semiconductor, formándose así una región de acumulación. En consecuencia, las bandas de valencia y conducción del semiconductor se flexionan hacia abajo -(ver Fig.1.7). La diferencia de-potencial de contacto es ($\phi_{sc} - \phi_m$).

Se han analizado las propiedades de un contacto me-



(8)

V 217











 $cuando \phi_m < \phi_{sc}$. En (a) antes del -

contacta y en (b) estando en contacto.

tal-metal y de un contacto metal-semiconductor. En am-bos casos se forma una barrera de potencial en la unión, con la diferencia de que en el contacto metal-semiconductor, la barrera se localiza casi en su totalidad dentro del semiconductor. Cuando el semiconductor es tipo N, los portadores de carga mayoritarios son electrones; si $\phi_m^{>} \phi_{sc}$, cuando se alcanza el equilibrio se forma una barrera de potencial de altura $e \phi_b = e(\phi_m - \phi_{sc})$, que no permite el flujo de estos portadores del semiconductor al metal. Cuando el semiconductor es tipo P, los portadores de carga mayori_ tarios son huecos; si $\phi_m < \phi_{sc}$, cuando se alcanza el equi librio se forma una barrera de potencial de altura $e \phi_b = e(\phi_{rc} \phi_{sc})$, que no permite de equi tarios son huecos; si $\phi_m < \phi_{sc}$, cuando se alcanza el equi librio se forma una barrera de potencial de altura $e \phi_b = e(\phi_{rc} \phi_m)$ que no permite el flujo de estos portadores del semiconductor al metal.

Antes de seguir adelante con el análisis del contacto metal-semiconductor, cabe mencionar que cuando en dicho contacto la barrera de potencial que se forma está determinada por la diferencia en la función de trabajo del. metal (ϕ_m) y la función de trabajo del semiconductor -(ϕ_{sc}), se dice que la barrera es una "Barrera Schottky "; ya que el modelo que se usa para determinar la barrera es el Modelo Schottky. Debido a esto, podemos decir que los cuatro casos que se trataron para un contacto metal-sem<u>i</u>

- 25 ·

conductor se analizaron siguiendo el Modelo Schottky.

Vamos a analizar un poco más en detalle el contacto metal-semiconductor tipo P cuando $\phi_m < \phi_{sc}$, ya que es el caso que se tiene en nuestro estudio de la celda solar de Cu-Cu₂O.

Consideremos el diagrama de la Fig. 1.8. En esta do de equilibrio, ciertos huecos del semiconductor tendrán la suficiente energía para sobrepasar la barrera de potencial creando un flujo de corriente de derecha a izquierda J_D; también se tendrá un flujo de huecos del metal al se miconductor J_p^{\dagger} . De acuerdo con el Principio de Balance Detallado*, estos dos flujos deben de ser iguales en magni tud en estado de equilibrio. De la misma manera se tiene un flujo de electrones J_n^{\dagger} y J_n^{\dagger} . El primero J_n^{\dagger} se compone de electrones que están en el metal y que tienen la suficiente energía para sobrepasar la barrera de potencial y entrar al semiconductor. El flujo J, consiste en electrones de la banda de conducción del semiconductor que pasan al metal. Nuevamente en equilibrio estos dos flujos son iguales. Debido a lo antes dicho, no se tiene

*Principio General de la Mecánica Estadística que estable ce que en condiciones de equilibrio termodinámico, cualquier proceso microscópico dado y su proceso inverso deben producirse a la misma velocidad.

- 26 -



Fig. 1.8- Contacto metal-semiconductor tipo P siendo $\phi_m < \phi_{sc}$ en equilibrio ter-modinámico.

un flujo neto de huecos y electrones.

Si el contacto se polariza directamente con un voltaje externo (V_a) tal que el semiconductor es positivo con respecto al metal, la barrera de potencial (ϕ_b) se ve disminuida en V_a , trayendo como consecuencia que una gran cantidad de huecos fluyan del semiconductor al metal; aumentando el flujo J_p^- . Si se polariza inversamente, la barrera ϕ_b se incrementará en V_a trayendo como consecuencia que el flujo J_p^- se redusca.

De lo anterior, pademos deducir que el contacto me_tal-semiconductor tipo P es un contacto rectificador cuando $\phi_m < \phi_{sc}$. En la siguiente sección se hace un análisis detallado de ésta rectificación.

1.4- Rectificación en el contacto metal-semiconduc_ tor tipo P

En esta sección se analizará la característica corrie<u>n</u> te-voltaje de un rectificador de unión metal-semiconductor tipo P. El modelo de la unión que se adoptará es el que se ilustra en la Fig.1.8.

Cuando se polariza directamente el contacto con un voltaje externo (V_{a}) (ver Fig.1.9a), la altura de la



Fig. 1.9- En (a) y (b) esquemas de un contacto metalsemiconductor tipo P ($\phi_m < \phi_{sc}$) con polarización directa e inversa,respectivamente. En (c) y (d) diagramas de bandas cuando el contacto se polariza directa e⁻inversa,respectivamente.

- 29 -

barrera original $e \varphi_b$ se ve disminuida en el cantidad $e V_a$ (ver Fig. 1.9c), produciéndose así una barrera de altura:

$$e(\phi_{b} - V_{a}) = e(\phi_{sc} - \phi_{m} - V_{a})$$
1.3

Evidentemente, los flujos J_p^- y J_n^+ estarán regidos por el número de portadores presentes en el semiconductor y en el metal, que posean la suficiente energía para sobrepasar dicha barrera. Este número es proporcional a $\exp \frac{-e(\Phi_b - V_a)}{AKT}$ (11). Los otros dos flujos J_n^- y J_p^+ solo dependen, respectivamente, del número de electrones termicamente generados que haya en el interior del semiconductor y de la cantidad de huecos del metal que viniendo desde la izquierda puedan sobrepasar la barrera. Es tos dos flujos son funciones solo de la temperatura y de los parámetros de las dos substancias, e independientes de la altura de la barrera $e(\Phi_{L}-V_{a})$.

Cabe aclarar que en la expresión $\exp -\frac{e(\phi_b - V_a)}{AKT}$, A representa el factor de calidad de la unión y que para el caso ideal, su valor será la unidad; es decir, A = 1.

De lo anterior y considerando que A=1, J² y

J⁺_n se pueden expresar como;

 $\overline{J_{p}} = -J_{p_{0}} \exp \frac{-e(\phi_{b} - v_{0})}{v_{-}}$

- 30 -

$$y \qquad J_n^{\dagger} = J_{n_0} \exp \frac{-e(\phi_b - V_a)}{k_T} ,$$

donde J_{po} y J_{no} son constantes que expresan los flujos de huecos y electrones de cualquier energía que inicial mente inciden sobre la barrera superficial cuando el sistema está en equilibrio; K es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta.

Puesto que J_p^+ y J_n^- deben de ser iguales a $-J_p^$ y $-J_n^+$, respectivamente cuando no se aplica ningún vol (11) taje, estos flujos se pueden representar como

$$J_{p}^{+} = J_{P_{0}} \exp \frac{-e\phi_{b}}{kT} \qquad 1.6$$

$$J_{n}^{-} = -J_{n_{0}} \exp \frac{-e\phi_{b}}{kT} \qquad 1.7$$

El flujo total de huecos y electrones se puede representar como:

$$\mathcal{I}^{b} = \mathcal{I}^{b} + \mathcal{I}^{b}$$

y

У

 $J_n = J_n^+ + J_n^-$

У

De las Ecs. (1.4) a (1.7) se tiene que

$$J_{n} = J_{n_{o}} \exp \frac{-e \phi_{b}}{kT} \left[\exp \left(\frac{eV_{a}}{kT}\right) - 1 \right]$$

$$J_{p} = -J_{p_{o}} \exp \frac{-e \phi_{b}}{kT} \left[\exp \left(\frac{eV_{a}}{kT}\right) - 1 \right]$$
1.10

31.

1.5

De las dos expresiones anteriores se puede obtener la densidad total de corriente eléctrica que es igual a la diferencia de los dos flujos multiplicada por la carga del electrón; es decir,

$$I_{\tau_{ol}} = e(J_n - J_p) \qquad 1.12$$

Con las Ecs. (1.10 y 1.11) se deduce que

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_{\tau_{o}I} &= \mathbf{I}_{o} \left[\exp\left(\frac{\mathbf{e} V_{0}}{\mathbf{k} T}\right) - \mathbf{L} \right] &, \\ \mathbf{I}_{o} &= \mathbf{C}_{o} \exp\left(\frac{-\mathbf{e} \Phi_{b}}{\mathbf{k} T}\right) &, \\ \mathbf{I}_{o} &= \mathbf{I}_{o} \left[\exp\left(\frac{-\mathbf{e} \Phi_{b}}{\mathbf{k} T}\right) - \mathbf{L} \right] &, \end{aligned}$$

donde Io=Cexp-KT,

siendo $C = e(J_{n_0} + J_{p_0})$ 1.15

Si polarizamos inversamente el contacto con un voltaje externo' (V_n) — es decir, que el semiconductor sea negativo con respecto al metal (ver Fig.1.9b)-, la altu ra de la barrera e 🔶 se incrementará en la cantidad eVa (ver Fig.1.9d). Esto trae como consecuencia que los flu jos J_p^- y J_n^+ sean:

$$2\underline{b} = -\overline{2b^{\circ} - \overline{a}} \frac{kL}{-\overline{a}(\phi^{0} + A^{0})}$$
1.16

y
$$J_n^+ = -J_{n_0} = \exp \frac{-e(\phi_0 + V_0)}{KT}$$
 . 1.17

Si
$$V_{\alpha}$$
 >> $\frac{KT}{R}$, entonces estos flujos tenderán a cero y
el flujo total de huecos y electrones (Ecs. 1.8 y 1.9) será:

$$J_{p} = J_{p}^{+} \qquad J_{n} = J_{n}^{-} \qquad 1.18$$

Por lo tanto, de las Ecs. (1.6 y 1.7) y de la Ec.(1. 12), la densidad total de corriente en polarización inversa será :

$$I_{\tau_{ol}} = e \left[J_{n_o} + J_{\underline{P}_o} \right] exp \frac{-e \phi_{\underline{b}}}{K\tau} \qquad 1.19$$

La Ec.(1.19) no es otra cosa que I_o dada por la Ec.(1.14). Al valor de I_o se le dé el nombre de "corrie<u>n</u> te inversa de saturación " y se debe únicamente a los flujos de electrones y huecos qu<u>e son generados termicam</u>ente y que son independientes del voltaje aplicado.

La Ec.(1.13) expresa una relación entre corriente y voltaje aplicado. Si se grafica esta relación obtenemos la gráfica de un diodo rectificador de corriente, donde I_o corresponde a la corriente inverso de saturación (ver la Fig.1.10).

Se observa de las Ecs.(1.13 y 1.14) que un conta<u>c</u> to metal —semiconductor—tipo P con $\phi_m < \phi_{sc}$ tiene el comportamiento de un diodo rectificador de corriente, donde para V_a > 0 la corriente total crece de acuerdo con la



Fig. 1.10 - Gráfica corriente contra voltaje aplicado de la Ec.(1.13). Esta gráfica corresponde a la de un -

diodo rectificador de corriente

ideal (A = 1).

ley exponencial dada por la Ec.(1.13). Para $V_a < 0$ (polarización inversa), la corriente total tiende a tomar el -valor de I_o dada por la Ec.(1.14).

Hay que aclarar aqu' que el contacto metal-semiconductor tipo N con $\phi_m > \phi_{sc}$ tiene el mismo comportamiento que el caso que tratamos; es decir, es un contacto rectificador. Sin embargo, el caso del contacto metal-semiconductor tipo N con $\phi_m < \phi_{sc}$ (ver Fig.1.5) y el contacto metal-semicon ductor tipo P con $\phi_m > \phi_{sc}$ (ver Fig.1.6b), son contactos -6hmicos para el flujo de los portadores mayoritarlos; es de cir, no son contactos rectificadores.

1.5 - Determinación de la Altura de la Barrera

Consideremos que el contacto metal-semiconductor es ideal (A=1). La manera de determinar la altura de la barrera e¢, del contacto es la siguiente: a partir del modelo Schottky, la ecuación para el flujo de corriente so bre la barrera es (Ec. 1.13)

$I = C \exp \frac{-e\phi_b}{KT} \left[\exp\left(\frac{eV_a}{KT}\right) - 1 \right] , \qquad 1.20$

donde C es una constante que depende del modelo de flujo de portadores (emisión o difusión) considerados.

- 35 -

Si aplicamos la función Logaritmo a ambos miembros de la Ec. (1.20) y graficamos el Ln I contra el voltaje aplicado (V_a) en polarización directa, lo que obtenemos es la curva que se muestra en la Fig. 1.11. A partir de cierto valor de V_a , tal que, eV_a >> KT, la curva se comporta como una línea recta con pendiente e/KT y la extrapolación de ésta línea recta hacia el eje LnI nos dá el punto de intersección ($0, Ln I_a$). Como sabemos que

$$I^{n} = C exb \frac{-KL}{-e\phi^{p}}$$

entonces $\ln I_0 = \ln C - \frac{e \phi_0}{KT}$. 1.21

Por lo que la altura de la barrera (edu) es

 $|e\phi_b| = KT |L_nC |L_nI_o|$ 1.22

De esta manera, se puede conocer aproximadamente la altura de la barrera del contacto metal-semiconductor. Conociendo el valor de la altura de la barrera, éste nos in dicará la calidad del contacto que se tenga. Si el valor de $e\varphi_b$ es pequeño, la corriente inversa de saturación (I_o) será grande trayendo como consecuencia que el contacto tienda a ser óhmico. Si el valor de $e\varphi_b$ es grande, entonces I_o será pequeña y el contacto será rectificador.



Fig. 1.11 - Gráfica del LnI vs V_{α} . Esta es

una forma geométrica para determinar la altura de la barrera en el co<u>n</u>

tacto metal-semiconductor cuando -

éste se considera ideal.

1.6- Conclusiones

De los resultados obtenidos anteriormente se puede inferir lo siguiente:

a) Al poner en contacto un metal con un semiconductor, se forma una barrera de potencial que no permite el flujo de los portadores de carga del semiconductor hacia el metal. b) Al polarizar el contacto metal-semiconductor con un vol taje externo, éste puede tener dos tipos de comportamientos (para el flujo de portadores de carga mayoritarios): que sea óhmico o bien, que sea rectificador. Es rectificador si sucede que el semiconductor es tipo N y $\phi_m > \phi_{sc}$, o si el semiconductor es tipo P y $\phi_m < \phi_{sc}$. Es óhmico si sucede que el semiconductor es tipo N y $\phi_m < \phi_{sc}$, o si el semitipo P y $\phi_m > \phi_{sc}$.

El hecho de que el contacto metal-semiconductor tipo P sea rectificador cuando $\oint_{m} \langle \oint_{Sc} es muy importante, ya$ que ha partir del análisis que se realizó se podrá comprender el comportamiento que tiene la celda solar de Cu-Cu₂O,debido a que en éste tipo de celdas, se tiene una unión me $tal-semiconductor donde <math>\oint_{m} \langle \oint_{Sc}$. Por otra parte, se utilizará el hecho de que el contacto es óhmico cuando $\oint_{m} \langle \oint_{Sc}$, ya que se necesita tener una capa metálica sobre el semi-conductor, para poder recolectar a los portadores de carga.

- 38 -

CAPITULO 2 / CELDAS FOTOVOLTAICAS

DE BARRERA SCHOTTKY

2.1- Efecto Fotovoltaico

El efecto fotovoltaico es la generación de una fuerza electromotriz como resultado de la absorción de radia ción ionizante sobre dos substancias. Esto puede ocurrir -(15) en gases, líquidos y sólidos ; pero es en sólidos y espe cialmente en los semiconductores donde son observadas eficiencias de conversión de energía solar aceptables.

Para que se produsca el efecto fotovoltaico en un dispositivo con semiconductores es necesario que dos proce sos se lleven a cabo; primero, que portadores de carga — po sitivos y negativos — sean generados en exceso por radiación ionizante; y segundo, que el exceso de portadores de carga de signo opúesto puedan ser separados por una barre~ ra electrostática, ya sea en una homounión P-N, en una unión metal-semiconductor o en una heterounión.

A continuación se examinará cada uno de estos dos procesos.

--- Absorción de luz en semiconductores: - Consideremos un

- 39 -

rayo de luz monocromático incidiendo sobre un semicondu<u>c</u> tor homogéneo. Sea el eje X normal al plano de la face constante de la onda monocromática incidente. Conforme la luz penetra en el material, su intensidad decae en función del coeficiente de absorción (\ll) del material. Si el número de fotones que llegan a la superficie del semi-conductor por unidad devárea y de tiempo es $Nf_0(\lambda)$, después de penetrar una distancia x, el número de foto-(15) nes que no han sido absorbidos por el material será

$$Nf(x) = Nf_0(\lambda) exp(-\infty x) = 2.1 - 2$$

El parámetro ∝ es una función de la longitud de o<u>n</u> da (λ), o bien, <u>de la energía de los fotones (hl^g−)</u>, del rayo incidente.

Si $hV > E_G$ (la energĩa de los fotones es mayor – que la energĩa correspondiente al ancho de la banda de – energĩas prohibidas del semiconductor), la luz absorbida por el material generará pares electrón-hueco; es decir, – portadores de carga libres. Si por el contrario $hV < E_G$, la luz absorbida por el material es aprovechada por la red dispersándose en forma de calor.

Cuando la energía de los fotones del haz incidente es mayor que la energía correspondiente al ancho de la ban

40 -

da de energías prohibidas del semiconductor, se dice que el haz de luz es ionizante.

En general, se puede afirmar que un semiconductor que tenga un ancho de banda de energïas prohibidas (EG) menor que la energïa de los fotones (hi^g) del espectro s<u>o</u> lar, constituye un candidato para formar una celda fotovo<u>l</u> (15) taica .

---- Separación de cargas en una celda fotovoltaica: - Una vez que se ha producido el exceso de portadores de carga -(electrón-hueco) por la radiación ionizante, se requiere de una diferencia de potencial entre dos regiones de la cel da fotovoltaica para poder separarlas. Tal diferencia de potencial electrostático puede ser producida por una homounión P-N, por una heterounión, o bien, por una unión metal-semiconductor. Recuérdese que en el caso de una unión metal-semiconductor, la diferencia de potencial electrostático; i.e. la altura de la barrera de potencial, depende exclusivamente de las funciones de trabajo del metal y del semiconductor (sin considerar la calidad de la unión).

Habiéndose producido los portadores de carga libres, estos se moveran hacia la barrera bajo la influencia de un gradiente de concentración.

Resumiendo, para el caso de un contacto metal-semi-

- 41 -

conductor tipo P con $\phi_{m} < \phi_{sc}$ tenemos : cuando se hace incidir un haz de luz ionizante sobre la superficie del semico<u>n</u> ductor, una fracción de la radiación penetrará al material generando pares electrón-hueco, que se mueven libremente hasta que, por acción de la barrera de potencial, ésta los se para, trayendo como consecuencia que en el metal se forme un exceso de electrones (carga negativa) mientras que en el semiconductor, queda un exceso de huecos (carga po sitiva) debido a que la barrera les impide el paso. Este proceso se manifiesta externamente como una fuerza electro motríz. A la generación de esta fuerza electromotríz se le conoce como efecto fotovoltaico.

2.2- Parámetros Fotovoltaicos

Consideremos una celda fotovoltaica de Barrera -Schottky; es decir, una celda formada por una unión metalsemiconductor donde el contacto esta explicado por el Modelo Schottky. Este tipo de celda puede tener, como ya se mencionó, dos configuraciones o arreglos: el de pared ante rior, que consiste en una celda para ser iluminada por el lado del metal; y el de pared posterior, para ser iluminada por el lado del semiconductor. Consideremos el primer arreglo ya que es el que oc<u>u</u> pa este trabajo. La Fig. 2.1 muestra el esquema del arreglo de pared anterior para la unión de un metal con un semiconductor tipo P, siendo $\phi_m < \phi_{sc}$. En la Fig. 2.2 se ilustra el diagrama de bandas de energía correspondiente a éste arreglo.

Si se hace incidir luz ionizante $(h\sqrt[p]{} > E_G)$ sobre la superficie del metal (capa metálica transparente), entonces ésta será absorbida por el semiconductor, generánd<u>o</u> se pares electrón-hueco. El exceso de portadores de carga de signos opuestos se mantienen libres y, bajo la influen-cia de un gradiente de concentración llegan hasta la barr<u>e</u> ra de potencial en la región de contacto, donde son separ<u>a</u> dos por acción de ésta. La Fig.2.3 ilustra este proceso.

La relación corriente-voltaje dada por la Ec.(1.13) para cuando se aplica un voltaje de polarización en sent<u>i</u> do directo e inverso, corresponde a la de un diodo rectificador de corriente. Esta misma relación corresponde a la de un diodo ideal de Barrera Schottky en la obscuridad. -Esta relación la podemos escribir como

$$I_{d} = I_{\circ} \left[\frac{e_{x} \rho \left(\frac{e_{Va}}{kT} \right) - 1}{1} \right]$$

En esta relación, $T_{\rm d}$ es la corriente que dá el diodo o cel-

- 43 -



Fig. 2.1- Esquema de una celda fotovoltaica de Ba-

rrera Schottky en iluminación. I es la fotocorriente y V el fotovoltaje de salida a través de RL .



Fig. 2.2 - Diagrama de bandas en el contacto metalsemiconductor tipo P siendo φ_m<φ_{sc}. La -

altura de la barrera de potencial es e ϕ_b .





unión metal-semiconductor tipo P, siendo $\phi_m < \phi_{sc}$, bajo iluminación. EG es el ancho de banda de energías prohibidas , h ϑ la energía de los fotones incidentes (h ϑ > EG) y W es el ancho de la re gión de inversión.

- 45 -

da cuando se le aplica un voltaje externo (V_a) en la obscuridad. Una gráfica de esta relación se observa en la ~ Fig. 2.4.

Ahora bien, al hacer incidir un haz de luz sobre el diodo de Barrera Schottky o celda tal y como se ilustra en la Fig. 2.1, el comportamiento que se tiene entre la co-rriente y el voltaje es el que se ilustra en la Fig. 2.5.

La parte de la curva que se localiza en el cuarto cuadrante de la Fig. 2.5 es el que interesa en celdas sola res de cualquier tipo. En ella podemos definir cinco parámetros que son los que indicarán que tan eficiente es la cel da. Estos parámetros son: la corriente a corto circuito (Isc) que correspon<u>de al máximo valor de corriente que</u> puede entregar la celda; el voltaje a circuito abierto (Voc) que corresponde al máximo voltaje que puede proporcionar la celda; el voltaje Vmp y la corriente Imp corresponden a los valores de voltaje y corriente para máxima potencia Pmax); es decir, Pmax = Imp Vmp . Con el valor de Pmax (podemos obtener la resistencia de carga (RL), Este valor de RL se determina en forma geométrica inscribiendo en la curva I, vs V, (Fig. 2.5) el rectángulo de mayor área posible (área del rectángulo igual a Pmax), y el valor del in verso de la pendiente de la recta trazada desde el origen -

- 46 -





Fig. 2.5- Curva corriente vs voltaje de una celda so lar bajo iluminación. Se observan los parémetros importantes: la corriente a corto circuito (Isc), el voltaje a circuito abier to (Voc), la corriente (Imp) y el voltaje (Vmp) para máxima transferencia de poten cia.

- 47 -

al punto A corresponde al valor de R_L (ver Fig.2.5). -Con este valor de R_L se puede asegurar que se tendrá la m<u>á</u> xima transferencia de potencia desde la celda a la resisten<u></u> cia de carga.

2.3- Fotocorriente y Fotovoltaje

Se sabe que todo generador de potencia eléctrica tie una resistencia interna. Las celdas solares, por ser genera dores de potencia eléctrica, también poseen una cierta resistencia interna. Esta se compone de dos partes : una lla mada Resistencia en Serie (Rs) y la otra llamada Resistencia en Paralelo (Rsh). Las dos intervienen en las característi cas corriente-voltaje de la celda. El origen de Rs se debe principalmente a los electrodos que se colocan en la celda, gunque hay una contribución que tiene su origen debido a la resistencia intrinseca del semiconductor. Su valor se puede determinar a partir de $\left|\frac{dv}{d\tau}\right|$ tomando varios valores en polarización directa. La Rsh tiene su origen debido a las pérdidas superficiales a lo largo de los bordes de la cel da y a los defectos del material. Su valor se puede determi nar de $\left|\frac{dv}{d\tau}\right|$ en polarización inversa y con-la condición de que VI->0

Una celda fotovoltaica de Barrera Schottky se puede representar por medio de un circuito equivalente, como el que se muestra en la Fig. 2.6. En este diagrama, la fot<u>o</u> corriente está representada por un generador de corriente (Iph) y es opuesta en dirección a la corriente en polarización directa (Ij+Irg) del diodo. Las corrientes Ij e Irg (existentes en la obscuridad) son iguales a las densid<u>a</u> des de corriente Jj y Jrg multiplicadas por el área total de la celda. La fotocorriente es igual a la densidad de corriente multiplicada por el área efectiva de la celda; i.e. el área total menos el área que ocupa los contactos o la rejilla.

Aplicando el teorema de Kirchoff para el circuito – de la Fig. 2.6 se puede escribir una relación entre la corriente Is y el voltaje. Vs de salida, Esta relación es

$$\mathbf{I}_{s}\left(\mathbf{1}+\frac{\mathbf{R}_{s}}{\mathbf{R}_{sh}}\right) = \mathbf{I}_{ph} - \frac{\mathbf{V}_{s}}{\mathbf{R}_{sh}} - \mathbf{I}_{d} \quad , \qquad 2.3$$

donde Id es la corriente en la obscuridad, siendo ésta -Ij + Irg . Ij es la corriente debida a la inyección de elec trones del metal al semiconductor, Irg es la corriente de recombinación producida por portadores generados termica mente y que depende del ancho de la banda de energias prohibidas.

- 49 -





ralelo ('Rsh).

- 50 -

Ahora bien, si en la celda hacemos la suposición de que el valor de Rs es muy pequeño y el valor de Rsh es muy grande, entonces sus efectos se pueden despreciar;, y si se considera que

$$I_{d} = I_{o} \left[\exp\left(\frac{e V_{a}}{A k T}\right) - 1 \right] , \qquad 2.4$$

donde A es el "factor de calidad de la unión ", entonces I_{o} tendrá que ser usado aproximadamente como la suma de Ij e Irg siendo éstas funciones de un voltaje V_{a} introdu cido en la unión, el cual, es igual a Vs + IsRs. La ventaja de ésta aproximación es que la Ec. (2.3.) se puede escribir de la forma

$$I_{s} = I_{sc} - I_{\bullet} \left[\frac{e \times \rho \left(\frac{e V_{s}}{A \times T} \right) - 1}{2.5} \right]$$

donde la corriente a corto circuito (Isc.) esta dada por

$$I_{sc} = I_{ph}$$
 2.6

y el voltaje de salida (Vs) esta dado por la relación

$$V_{s} = V_{a} - I_{s}R_{s} \qquad 2.7$$

Una gráfica de la Ec. (2.5) se muestra en la Fig.2.5 en donde se consideró que A=1.

De la Ec.(2.5), si suponemos que Is=0, el voltaje -

de salida (Vs) será igual al voltaje a circuito abierto -(V∞) y, por lo tanto, lo podemos expresar como

$$V_{oc} = \frac{AKT}{e} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_{o}} + 1 \right) \frac{2.8}{e}$$

Refiriéndose a la Fig. 2.5 y a la Ec.(2.5), se debe indicar que el valor de A determina la "curvatura " de la gráfica Is vs Vs <u>y que en condiciones ideales tendrá</u> un valor de uno. Así mismo, la potencia máxima (Pmax) dada por la celda es :

$$P_{max} = I_{mp} \cdot V_{mp}$$
, 2.9

y a la relación

$$F.F. = \frac{I_{mp} \cdot V_{mp}}{I_{sc} \cdot V_{cc}}$$

se le conoce como "Factor de Llenado o Factor de Curva" el cual nos indica la "cuadratura" de la curva Is vs.Vs.

La eficiencia de conversión (η) de una celda se define como

$$\eta = \frac{I_{mp} \cdot V_{mp}}{P_i} , \qquad 2.11$$

donde <u>fi es la potencia de la luz incidente. Haciendo</u> uso de la Ec.(2.10) , la eficiencia N_se puede escribir

$$como \quad \eta = F.F. \frac{I_{sc} V_{oc}}{P_{i}} \quad 2.12$$

En esta expresión, se observa claramente que para una potencia incidente (Pi) fija, la eficiencia de conversión aumenta si el valor de F.F. aumenta.

Todo lo anterior fué obtenido suponiendo que Rs es muy pequeña y que Rsh es muy grande. Si esto no sucedi<u>e</u> ra, entonces de las Ecs. (2.3,2.4 y 2.6) se tiene

$$I_{s} = \frac{1}{1 + \frac{R_{s}}{R_{sh}}} \left\{ I_{sc} - I_{o} \left[exp\left(\frac{eV_{s}}{AKT}\right) - 1 \right] - \frac{V_{s}}{R_{sh}} \right\}, 2.13$$

Comparando Is dada por la Ec.(2.5) e Is dada por la Ec.(2.13), se observa que ésta última se ve disminu<u>i</u> da por el factor $\frac{1}{1+R_s/R_{sh}}$ y por el cociente $\frac{V_s}{R_{sh}}$. Esto trae como consecuencia que el valor de Voc disminuya; la potencia máxima (Pmax) es menor; el factor de llenado (F.F.) es pequeño y por lo tanto la eficiencia de conversión (η) será menor.

2.4- Parámetros limitadores de la Eficiencia

Al elaborar celdas solares, una de las principales – metas que se persigue es que la eficiencia de conversión, – de energía solar a energía eléctrica, sea lo más grande po-

- 53 -

sible. Para lograr obtener celdas con un valor grande de la eficiencia se necesitan resolver ciertos problemas que la limitan, entre los cuales se tienen los siguientes: -A) Pérdidas por utilización parcial de la energía de los fotones:- Cuando los fotones tienen una energía mucho mayor que la necesaria para generar pares electrón-hueco, se tiene una pérdida de energía que se disipa en el mate-rial en forma de calor. Una manera de reducir ésta pérdida de energía es seleccionando al material semiconductor con un ancho de banda de energías prohibidas que se aco-ple al espectro solar. Los fotones con energía menor que el ancho de banda de energías prohibidas siempre la disi-pan en forma de-calor. -B) Pérdidas debido al Factor de Llenado:- La máxima po-tencia que puede entregar una celda solar corresponde al punto A de la Fig. 2.5, el cual se obtiene trazando el rectángulo de mayor área que se pueda inscribir en la curva Is vs Vs . El factor de llenado (F.F.), el cual se definió anteriormente (Ec. 2.10), depende de Imp, Vmp, Isc y Voc. Este valor es representativo de la cuadratura de la curva Is vs Vs. Si este valor es muy pequeño, la eficiencia de conversión de la celda será pequeña, de don de es deseable que Imp e-Isc, lo mismo que Vmp y Voc,

- 54 -

sean del mismo orden y lo mayor posible. Esto solo se logra si el factor de calidad de la unión es bueno (A=1) y si , además, Rs es muy pequeña con Rsh muy grande. -C) Pérdidas debidas a la resistencia en serje (Rs) v a la resistencia en paralelo (Rsh):- Como se mencionó en la Secc.3, la resistencia en serie tiene su principal ori-gen en los contactos eléctricos de la celda. Para ver sus efectos, pongamos una resistencia variable en serie con la (5) celda e iluminémosia con una potencia incidente constante. Conforme aumenta el valor de Rs , el valor del voltaje a circuito abierto (Voc) no se ve afectado; sin embargo, la la corriente a corto circuito disminuye (ver Fig.2.7) . -Esto trae como consecuencia que la curva ideal (Fig.2.5) tienda a ser una recta, teniéndose que el factor de llenado disminuye y por ende la eficiencia de conversión. Este problema se puede resolver si se haden electrodos óhmicos en las dos substancias que forman la celda.

La resistencia en paralelo tiene su origen en los bordes de la celda y en defectos cristalinos. Para ver sus efectos coloquemos una resistencia variable en paralelo -(5) con la celda e iluminémosla. Conforme disminuye el va-lor de Rsh a partir de un valor muy grande, la corriente a corto circuito (Isc) no se ve afectada; pero el valor del -

- 55 -



- 56 -

voltaje a circuito abierto (Voc) disminuye (ver Fig.2.8). Esto trae como consecuencia que la curva ideal (Fig.2.5) tienda a ser una recta, teniéndose como efecto que el factor de llenado disminuya y por lo tanto también la eficiencia. De la Fig.2.8 podemos ver que entre más grande sea su valor, sus efectos en la curva Is vs Vs serán menores. -D) Pérdidas por reflexión en la superficie:- Es claro que al incidir la luz sobre la superficie de la celda, parte de ella es reflejada y la demás penetra al material siendo la parte reflejada proporcional al coeficiente de reflexión del material. Una manera de minimizar la cantidad de luz que se refleja en una celda, es recubriéndola con un material antireflector, para que de ésta manera penetre mayor cantidad de luz a ella.

2.5 - Conclusiones

En el contexto de éste capítulo se han analizado las características fotovoltaicas de una celda solar de Barrera Schottky. Los resultados antes vistos nos indican que el material semiconductor Cu₂O — en base a sus característ<u>i</u> cas — constituye un buen candidato como componente para dichas celdas.

- 57 -

Por otra parte, se tienen ciertos parámetros que lim<u>i</u> tan a la eficiencia. Por lo tanto, al elaborar una celda <u>so</u> lar de Barrera Schottky de Cu-Cu₂O, se deberá de tener cuidado con lo siguiente:

a) al realizar el contacto Cu-Cu2O . Esto con el fín de que la calidad de la unión sea lo mejor posible, ya que é<u>s</u> ta repercute sobre la eficiencia de conversión. b) al colocar los contactos eléctricos. Un contacto eléctrico malo hace que la resistencia en serie aumente, trayendo como consecuencia que la eficiencia de conversión disminuya.

Cabe aclarar, que va teniendo al substrato de Cu2O, estos son los puntos de mayor importancia que se deben de controlar , de manera más cuidadosa en la elaboración de la celda, para tener una eficiencia aceptable.

CAPITULO 3/TECNOLOGIA Y CARACTERIZACION

DE UNA CELDA SOLAR DE Cu-Cu₂ O DE BARRERA SCHOTTKY DE PARED ANTERIOR

En los capítulos anteriores se ha expuesto la teoría de un contacto metal-semiconductor tipo P, dándole mayor énfasis al caso en que la función de trabajo del metal es m<u>e</u> nor que la del semiconductor. Este énfasis se debe a que las celdas solares de Cu-Cu2O de Barrera Schottky, que son el propósito de este trabajo, presentan esa característica.

En este capítulo se expondrán algunos de los proble-mas más comunes en la elaboración de celdas solares; así mismo, se expondrán también algunas de las características que se tomaron en cuenta para seleccionar el material semiconductor, la técnica empleada para su elaboración y su ca racterización fotovoltaica.

Para la elaboración de celdas solares se necesita seleccionar al semiconductor que se va a emplear en base a consideraciones teóricas, tecnológicas y económicas. Se ha afirmado en el Cap.2 que el material semiconductor debe tener el ancho de la banda de energías prohibidas menor que la energĩa de los fotones que forman el espectro solar; que la transición de los electrones de la banda de valencia a la de conducción, debida a la absorción de fotones, es preferible que sea directa; que el coeficiente de absorción (∝) del material semiconductor sea grande (esto con el fín de que sea aprovechada al máximo la energĩa solar y, que el semiconductor sea de bajo costo y facil elaboración.

En base a las consideraciones anteriores y al hecho que se tiene de que el contacto Cu-Cu₂O es rectificador, se seleccionó al Cu₂O como el material semiconductor a-decuado para formar una celda solar de Barrera Schottky con el Cu. Sus características son los siguientes:

a) El Cu₂O se puede obtener, entre otros procesos, por oxidación del cobre; ya que éste metal con función de -(9) trabajo de 4.65 eV es fácil de oxidar a altas temperatu-ras en atmósfera normal.

- b) El Cu₂O es un semiconductor tipo P .
- c) Su función de trabajo es de 5 eV
- d) Sus transiciones ópticas son directas.

e) Su ancho de banda de energías prohibidas es de 1.9 eV , acoplándose perfectamente al espectro solar, 'ya que la longitud de onda en la que más emite el Sol es de 5980 A ; siendo la energía de los fotones a ésta longitud de

- 60 -

onda del orden de 2 eV .

3.1- Técnica de Elaboración

La técnica empleada para la elaboración de una celda solar de Cu-Cu₂O de Barrera Schottky, de pared ante-rior, se constituye de dos partes esenciales:

- A: Obtención del substrato de Cu₂O, por oxidación del cobre a altas temperaturas.
- B: Elaboración del contacto Cu-Cu₂O, por evaporación del Cu_sobre el substrato de Cu₂O.

A: Obtención del substrato de Cu_2O (óxido cuproso). Para hacer los substratos de Cu_2O , se hizo una in-vestigación previa para saber como se podían obtener a partir de láminas de cobre mediante una oxidación en un horno y en atmósfera normal. Se encontró que el Cu₂O existe a una temperatura que va aproximadamente desde los 375C a (13) 1230C . Sabiendo el intervalo de temperatura de existencia del Cu₂O, lo que se buscó fué la temperatura y el tiemoo óptimo para que una lámina de cobre se transforma--ra totalmente a óxido cuproso. Para esto, se tuvo que ha--cer un estudio que consistió en lo siguiente (ver diagrama de bloques en la Fig. 3.1) t



Fin 3.1 Diagrama de bloques · En este diagrama se muestran los distintos pasos que se hicieron para encontrar la temperatura y el tiempo óptimos para que una lámina de cobre se transforme totalmente a una junta CuO-CuO-CuO.

- 62 -

 1°_{π} Se cortaron láminas de cobre de un área aproxi-mada de 6 cm² (2 cm X 3 cm), se pulieron y se pesaron obteniéndose así una masa inicial \mathfrak{M}_{1}° . Se calculó su grueso χ_{1}° por métodos gravimétricos siendo este aproximadame<u>n</u> te de 520 μ para todas las muestras.

 $2\frac{\alpha}{\pi}$ Se oxidaron las muestras mediante una mufla (marca Lindbery, Mod. 51848 con ±5C en la presición de la lectura) en atmósfera normal. Las temperaturas que se emplea ron fueron de 850, 900 y 950C. Para cada temperatura se obtuvieron 10 muestras a tiempos distintos. Los tiempos se variaron de 40' en 40' en el intervalo de 40' a 200'. -El dispositivo experimental que se usó para la oxidación consistió en un portamuestras de cobre en forma de canal con cuatro ranuras donde se colocaron las muestras (ver -Fig. 3.2).

3^a Después de oxidarlas, se volvieron a pesar, obt<u>e</u> niéndose asī una masa de oxidación M_{ox}. Era de esperar, que al sacar las muestras del horno, se les formara una capa de óxido cúprico (CuO); asī que M_{ox} estaba compuesta de : masa del CuO más la masa del Cu₂O más la masa del Cu (ver Fig. 3.1.).

4윾 Como siguiente paso, las muestras fueron ataca-das con KCN (cianuro de potasio) al 20% para eliminar

- 63 -





en la oxidación de las muestras.

(16) las dos capas (superior e inferior) de óxido cúprico (CuO). Este ataque químico se hizo con mucho cuidado ya que el -KCN al diluirlo en agua produce gases tóxicos que pueden ocasionar la muerte. Después de éste primer ataque, se volvieron a pesar las muestras obteniéndose una masa que se denominará de ataque 1 ($\mathcal{T}M_{RL}$). Esta $\mathcal{T}M_{RL}$ estaba comouesta de: masa del Cu₂O más la masa del Cu.

 $5\frac{n}{2}$ Después de ésto, las muestras fueron atacadas ahora con NH₄Cl (cloruro de amonio) al 50% para eli--(16) minar las dos capas de Cu₂O (superior e inferior). Inm<u>e</u> diatamente después, se pesaron las muestras obteniéndose una masa de ataque 2, que le llamaremos masa final del c<u>o</u> bre ($m_{\rm p}$); ya que, al final de todo este proceso, se obti<u>e</u> ne una lámina muy delgada de Cu. La diferencia entre $m_{\rm NL}$ y $m_{\rm p}$ nos dé la masa del Cu₂O y, evidentemente, obte-nemos el grueso de la película (se calculó por métodos gr<u>a</u> vimétricos).

Si graficamos el crecimiento del grueso de la pelíc<u>u</u> la de Cu₂O ($\chi_{c_{u_0}}$) contra el tiempo de oxidación (t), para las tres temperaturas empleadas, podríamos suponer, observando las datos, dos tipos de relaciones:

 $\chi_{c_{\nu,0}} \propto t$ 3.1

- 65 -

$$\chi^2_{C_{020}} \propto t$$
 3.2

La primera relación fué desechada inmediatamente – ya que no describe el comportamiento de la curva de crecimiento de la película del Cu2O (ver Fig. 3.3).

La segunda relación nos dá un comportamiento adecu<u>a</u> do, siempre y cuando sea de la forma

$$\chi^{2}_{C_{u,0}} = Df$$

siendo D un parámetro que depende de la temperatura cuyas unidades son μ_{fmn}^2 . La Fig. 3.3 nos muestra la gráfica del crecimiento del grueso de la película del Cu₂O contra el tiempo de oxidación para las tres temperaturas emplea das y el valor que adquiere el parámetro D.

También podemos conocer la masa M_1 de Cu, que al oxidar la muestra se transformó en Cu₂O y CuO. Esta est<u>a</u> rá dada por la diferencia entre \mathfrak{M}_{t} y \mathfrak{M}_{p} del mismo. Si tene mos el valor de M_t , entonces por métodos gravimétricos en contramos el "grueso de transformación ". Sea χ el grue so de transformación del Cu. Si graficamos el grueso de transformación (χ -) contra el tiempo de oxidación (t-) oara las tres temperaturas empleadas, se observa también un comportamiento de la forma ;

- 66 -



- 67 -

χ² α t

Sea X²= a^t la relación entre X y t, donde a es un parámetro que depende de la temperatura. La Fig.3.4 nos muestra la gráfica X vs t para las tres temperaturas.

3.4

Teniendo como base las gráficas de la Fig. 3.4, se ouede conocer apriori el tiempo de oxidación y la temperatura adecuada para los cuales, una lámina de cobre de dete<u>r</u> minado grueso que se vaya a oxidar, se transforme totalmente en una " junta " de CuO-Cu₂O-CuO. Como $\chi = \chi_i - \chi_p$ y, además, queremos que $\chi_p = 0$, entonces $\chi = \chi_i$. Recuérdese que $\chi_i y \chi_p$ son los gruesos de la lámina de cobre antes y después de oxidarlas respectivamente.

Por ejemplo, si χ_i=300*H*, de la gráfica de la Fig.3.4 tenemos: a) a una temperatura de 850C se necesita un tiempo de oxidación de 158±1 minuto.

b) a una temperatura de 900C se necesita un tiempo de oxidación de 78 ± 1 minuto.

c) a una temperatura de 950C se necesita un tiempo de oxidación de 48±1 minuto.

En base a lo anterior, se empezió a trabajar sobre la obtención del sub«trato de Cu2O. Dicho substrato fué obte nido al oxidar láminas de cobre de un área aproximada de


16 cm² (4 cm X 4 cm) y un grueso aproximado de 280 μ , en una mufla Lindberg (Mod. 51848) a una temperatura de 950 C y en atmósfera normal.

Las muestras de cobre inicialmente se pulieron y se les hizo un ataque químico con ácido nítrico (NHO3) al -50%, durante 5 seg., para eliminar las impurezas que hay sobre la superficie de las muestras.

Se tuvo la necesidad de cambiar el portamuestras que «e había utilizado anteriormente para hacer las oxida--ciones, ya que se observó que las muestras se pegaban a éste y, además, en la región de contacto muestra-portamuestra, la oxidación no era igual que en la región libre de éste contacto. El portamuestra que se usó se muestra en la Fig. 3.5.

Las muestras se colgaron de dos de sus esquinas por medio de alambres. El alambre tenía que ser de platino ya que es uno de los pocos materiales que, a la temperatura de (14) formación del Cu₂O, no reacciona con él .

Como no se tenía alambre de platino, se experimen-tó con varios tipos de alambre: tungsteno, oro, tantalio y cobre; en el orden en que aparecen. Los tres primeros no resultaron adecuados ya que se rompian. El que dió buenos resultados fué el de cobre, con un diámetro aproximado de 1200 µ .

- 70 -





a las láminas de Cu durante la obte<u>n</u> ción de los substratos de Cu₂O.

- 71 -

Teniendo el portamuestras, el alambre de cobre y las muestras, se procedió a oxidarlas en la mufla a la temperatura antes dicha, con un tiempo de oxidación de 42±1 min. (que es el tiempo indicado en la Fig.3.4,para un grueso de 280 Å).

Terminada la oxidación, las muestras fueron sacadas de la mufla y enfriadas inmediatamente en agua, para evi--tar la formación de una película muy gruesa de CuO. Después, se procedió a eliminar la capa de CuO con KCN al 20%, quedando solamente así los substratos de Cu2O.

Los substratos así obtenidos muestran claramente (en algunos a simple vista y en otros mediante un microscopio) las fronteras de grano superficiales y, cuando los substra-tos se observan con luz transmitida a través de ellos, se ve el color característico rojo rubí del óxido cuproso.

Observando los substratos de Cu₂O obtenidos de la forma antes indicada, se llegó a las siguientes conclusiones:

a) Los substratos son policristales.

b) Con respecto al tamaño de grano, el crecimiento de éstos no es uniforme ya que, en algunos muestras, hay una región (distinta en cada muestra) donde el grano fiene un tamaño que varía de 1 a 4 mm (ver Fig. 3, 6). Esto se piensa que es una consecuencia directa de la historia del

- 72 -

material original.

c) El tamaño de grano promedio, medido fuera de la región antes dicha, fué de 620±24μ (ver Fig. 3.7).

d) Al observar transversalmente los substratos se a-precian dos hileras de granos colocados tal como si fueran bloques (ver Fig. 3.8).

e) Se cree posible llegar a obtener un substrato compuesto de un solo cristal, ya que, el tamaño de grano depe<u>n</u> de de la temperatura de obtención del Cu₂O, del tiempo y (14) temperatura de templado y del grueso de la muestra del Cu El estudio para la obtención del monocristal de Cu₂O se hará en futuras investigaciones.

B: Elaboración del contacto Cu-Cu₂O

Para elaborar una celda solar de Cu-Cu₂O de Barre-ra Schottky es necesario tener en contacto el Cu y el Cu₂O. (9) Como la función de trabajo del Cu ($\phi_m = 4.65 \text{ eV}$) es menor que la del Cu₂O ($\phi_{sc} = 5 \text{ eV}$), éste contacto resulta ser rectificador (ver Cap.1, Secc.4).

Para formar el contacto Cu-Cu₂O se decidió depositar, por evaporación al vacío, una película de Cu sobre – una de las caras del substrato de Cu₂O ; ya que resulta ser más sencilla ésta técnica que la de formar, por métodos qu?

- 73 -



Fig. 3.6- Fotografía de la región de un substrato

Fotografía de la region de Cu₂O donde se observan las fronte-ras de grano a simple vista.



Fig. 3.7- Fotografía de una región de un substrato de Cu₂O . Obsérvese las fronteras de grano blen definidas. -----



Fig. 3.8- FotografTa de un corte transversal a

una muestra de Cu₂O , Obsérvesen los dos granos colocados en forma de

bloques.

micos, la unión Cu-Cu₂O .

Para una celda solar de Cu-Cu₂O de Barrera Schottky de pared anterior, la película de Cu debe de ser transparen te y con un grueso óptimo del orden de 100 a 200 Å Recuérdese que en una celda solar de éste tipo, la celda se ilumina por el lado del Cu; por ésta razón y debido a que los portadores de carga se van a generar en el semiconductor Cu₂O, la película de Cu deberá de ser transparente a la luz para que la mayor parte de ésta llegue al semiconductor y genere los portadores de carga.

Teniendo este dato presente, se comenzó a trabajar sobre la elaboración de las celdas. Para la evaporación del Cu se usó una evaporadora fabricada por el Instituto de Física de la UNAM. Las evaporaciones se hicleron a una --5 presión de 8 X 10 mm de Hg., A continuación se describen los problemas técnicos que se presentaron y la solución que se les dió.

1º La evaporadora empleada no tiene un medidor que garantice la razón de depósito del material evaporado; por consiguiente, no se puede conocer directamente el grueso de la película evaporada. Como la película de Cu que se va a depositar sobre el Cu₂O debe de ser transparente, se ideó un dispositivo para cumplir este requisito: a una lómi

- 77 -

na delgada de cobre se le hicieron cinco orificios, cuatro en forma cuadrada con un área de 9 cm² y uno en forma rectangular con un área de 2 cm² (ver Fig. 3.9). En cada uno de los cuatro orificios se colocaron los substratos de Cu2O y en el orificio de forma rectangular se colocó un vidrio. Este portamuestrasse colocó dentro de la evaporadora de tal forma que el vidrio quedara exactamente abajo del crisol. Es claro que al evaporar el Cu , éste se deposita tanto en 🗝 los substratos de Cu₂O como en el vidrio. Como la campana de la evaporadora tiene dos ventanas (una lateral y otra arriba; ver Fig.3.10), se puede observar la evaporación . De esta manera, y observando también el crisol, se decidía cuando se terminaba la evaporación. Ahora bien, el grueso aproximado de la película de Cu depositada sobre los substratos se puede conocer a partir de la película depo sitada sobre el vidrio, utilizando el método de transmición y reflexión de la luz.

 $2\frac{\alpha}{n}$ Ya teniendo la unión de Cu-Cu₂O se debe de <u>ga</u> rantizar la forma de recolectar a los portadores de carga. Para esto, sobre la película de Cu se depositó, por evaporación, una rejilla de Cu. Así mismo, sobre la cara libre del substrato de Cu₂O, es necesario depositar por evaporación, un determinado metal A para poder colectar dichos -

- 78 -



Fig. 3.9- Portamuestras usado para determinar el grue

so acroximado de la película de Cu durante





Fig. 3.10 - Esquemas de la base y la campana, de la evaporadora. En (a) se muestra la base con el portamuestras colocado sobre unos postes. En (b) se ilustra la campana con sus dos ventanas. portadores. Al depositar este metal A sobre el Cu₂O se forma un contacto semiconductor-metal A el cual debe de ser óhmico para que los portadores que fluyan del semiconductor al metal A al producirse el efecto fotovoltaico no encuentren ninguna barrera. Del Cap. 1 Secc. 4, para que el contacto semiconductor-metal sea óhmico, la función de trabajo del metal debe de ser mayor que la función de trabajo del semiconductor tipo P. En base a esto y debido a que la función de trabajo del Cu₂O es de 5 eV, se buscó un metal con función de trabajo mayor que 5 eV. A cont<u>i</u> nuación se dó una lista de los metales que cumplen con és-(9) te requisito :

			- 2 11 1 1	1.1.1.2.1.1.1	Sec. 64.50	- 1 T	() () () () () () () () () ()	1.12	Z. Car	1.00	6.0.10	1		1.1	1.00					A 10 A 10 A		
			- 1 b	269.011.016		- 20		1.2017	- 10 A 4		1 mm - 1		1.11		1.8.10	19 av.	1.00	-952.	- 1 - A			
1 - 1	dia		ം ന	· · · ·	5	7.5	AV.		1997	1	50		- T	~	7	1.5.4	÷		1.0	J 🗛	v .	
	uiv						•••	27.00	1999 - 1974 1999 - 1974	10 Aug. 1		1.4		u	12.5	204	Ψ.	- 10 A			Ψ	
			- 21 Jac	2010-01-022		- Secolo	12212			11.11	in and	11.120	1. 1. 1. 1. 1	1.11.12	11.14	92. CL		ು ಬರಿಗಳು				
					Sec. 17	1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1		N	1.1.1.1	1.1.1.1	1.00.00		20.00	2015.5	- C. 1	1.2		1.1		225-0-0	· ·	
					Committee a part		1 . N . A	1.1		1000					2014 200			12	ت التعاقب	a sa geraren		
	and the set of the set	and the second		2000 million of \$15.	a second a product	Los Lan of		A	14.4			a sector as	Contine of Continent	·			1	22/2015	11.11.11.11	1.0.10.00	r	÷
			2013 N 12		10.00	10,000,000	1.4.0 114.4	11.1.1.1.			C 4 1 1 1 1 1 1 1	7.7272	17.77	11000	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			Anny of the sec	· · · · · · · · · · ·			
D I					- 1 I	- - Si	- A /	areh s. P.		1.0	\sim		510 (1)		C	55 S S	1.00	1999	•	•		
P 1 /		∧	- π	1 You and 1 You		.	AV.		· · · · · ·	1.1.1		n n s		C		1.1	~	-	n	1. A	v	-
		•	· · · · •	e (2 em , 11	•••	• • AC		1.1.1		1 million	-		10. 10. 2	· · · · · · · ·			÷ u					
			2.271	1.1		1.11	1.1.1	20.20	20 C - 1	1.00	- N. A. A.		Sec. 1	10000	202.0		2144		1.11	p_{2}, \dots, p_{n}	1.1	
				شريق فالانتزارية	 Carlotteric 	· · · · · · ·			1.2.8.8		1.0			- C.	824.8	10 A A	Sec. 19.	17.04	or set the first	1915 3 5		
			11.11	1. A.	1. 15 1. 20	C				1 C 1	20112-00	-90 ° -	140.00	N 1996 - 1	5 . A.L.	1.1			1.1	34 .L.L		
				C 14 14 16 16 16		States (1. N. S. S.	1023	1.1	97-97 P		Sec. 12		10.00			de la Tra	1. 1. 1. 1.		25620		
-		- 1 A - 1		1.11.11.11.11				1.000	12.1.1.5			1.1.1.1.1.1	5.74.75		1.9.44	1 C C	- L C		- 21 -			
· D		A 17 10	11-12-12	. .	5-24-1	- 7 64	a \/	· · · · · ·	15 The 1	41.266	N		1.0		1. 1. 5	4.1.1	•	6 - 8 - 8	5 1		~//	- 11
гα		υ	C 12 C			1.4				1.1.1.1.1.1		i u i		2004-0	· · · · ·	100	15					
			Sec. Sec.	T		Server a server a	in the second	1. 1. 2.	1.1	32.433	1. 1. 22.	1 A A A		2.1.4.1.	1.1	1.00	- L	42441461		2 - LCC - L		
		1.11.12	: 4467	. 10 M SA	der differt	See 1993.	5.150	12 Y C C C	12.000	- S.4	Sec.	1.1	1.1.1		1.1.1	1.9 00		GREADER IN	. S. S. S.	83 D.A		
			그 김 옷을	10.00000	1.	Statistic	wiek na	3-54 G.	Sec. 9. 6	52,543	1.1163.43	2.55	1.1		- 19 A		an a	1.00	S - 94	V1812		
					Carl 1976 - 28	Sec. 21. 1997		<10.7a	122.0	S. S. S. S.	Constant and	8.35.2	30 A A A	C	Sec. 22.	1.000			1.12.2020	S. S S.		

De todos éstos se escogió al oro , ya que és relativa_ mente facil colocar sobre de el un contacto eléctrico.

Tomando en consideración estos problemas, se elabo raron las primeras cuatro celdas. Se les colocaron los con tactos eléctricos-y se-hicieron inmediatamente unas medicio nex preliminares para ver si efectivamente se producta el efecto fotovoltaico. Estas mediciones fueron satisfactorias ya que si se produjo dicho efecto y con una eficiencia de

- 80 -

conversión del 0.5% aproximadamente.

Cuando se decidió hacer mediciones más precisas para poder caracterizarlas plenamente, las celdas ya no respon dieron de igual manera. Esto se debió a que la película de cobre, por ser muy delgada, se había oxidado presentándose un tercer problema: el de degradación. Para subsanar este problema, se investigó con que tipo de material se debe de recubrir la celda para evitar que la película de cobre se oxide; además, que dicho recubrimiento no reaccione con -(10) la celda. Se encontró que las resinas a base de silicio dan regulares resultados para subsanar éste problema, y son las que hasta la fecha se han probado experimentalmente con mayor frecuencia.

Finalmente, se hicieron otras cuatro celdas con la tecnica de elaboración siguiente:

a) Evaporación de una película de oro (no transpa-rente) sobre una de las caras del substrato de Cu2O.

 b) Evaporación de una película transparente de cobre sobre la otra cara del substrato de Cu2O.

c) Evaporación de una rejilla de cobre sobre la cara donde se depositó la película de cobre.

d) Colocación de los contactos eléctricos.

e) Encapsulamiento de todo el conjunto.

En la Fig.3.11 se ilustro la formo definitivo de las celdas terminadas. En (a), se tiene un corte transversal de la celda donde se puede apreciar todos los elementos que -¹a forman y, en (b), una celda vista desde arriba (por la parte de la rejilla colectoro).

En la Fig. 3.12 se muestra una fotografía de las cuatro celdas encapsuladas y enmarcadas en una tableta de lucita.

3.2- Caracterización

La técnica de elaboración de las celdas solares de -Cu-Cu₂O de Barrera Schottky se vió en la sección anterior, la física de éstos diodos se explicó en el Cap. 1 y 2 jy en lo que resta de éste capítulo, se tratará su análisis para obtener sus características como convertidores de energía lum<u>i</u> nosa a energía eléctrica.

La caracterización de las celdas tiene como objetivo conocer los parámetros más importantes inherentes a las mismas. A continuación se expone la forma en que se analizaron cada uno de estos parámetros y los resultados obtenidos.

> A: Características de Diodo Para conocer las características de diodo rectificador

> > - 82 -



Fig. 3.11 - Una celda solar de Cu-Cu₂O . En (a) un corte transversal . En (b) una vista sup<u>e</u>

Constant and

rior.



Fig. 3.12- Fotografía de las cuatro celdas encapsu-

ladas y enmarcadas en una tableta de l<u>u</u>

cita.

de corriente de las celdas, se empleó el circuito que se muestra en la Fig. 3.13 . La celda y una resistencia de 2 K Ω fueron colocadas en serie, un multimetro digital (marca -Fluke, Mod. 1479, error del aparato 0.05%) fué colocado en paralelo con la resistencia para determinar la corriente en el circuito. Se aplicaron voltajes externos en el intervalo de 0 a 19 v en polarización directa y de 0 a 10 v en polarización inversa.

Con los datos de corriente y voltaje en la obscuridad se hizo la gráfica I vs V_a de tres celdas, la cual se muestra en la Fig. 3.1.4. En cada gráfica se observa-un compo<u>r</u> tamiento exponencial de la corriente con respecto al voltaje aplicado. Este comportamiento lo describe la Ec.(2.2).

El error experimental en las medidas de corriente y voltaje aplicado fu**é:**

Para C2 de 0.06 a 0.6%.

Pora C3 de 0.1 a 1.1 % .

Para C₄ de 0.05 a 0.5 %

El error teórico involucrado se puede evaluar como si gue: se usó un multimetro digital con una incertidumbre del 0.05% a escala completa y una incertidumbre de ± 0.01 'v en la lectura, lo=cual representa un error del 1:23 % . En la resistencia se tiene una incertidumbre del 0.02% y en-



Fig. 3.13 - Diagrama del circuito empleado para analizar el comportamiento de diodo de las celdas en la obscuridad. En (a) polarización directa y en (b) polarización inversa. El voltaje aplicado (Va) a la celda a tr<u>a</u> vés de la resistencia es la diferencia entre el voltaje externo (VE) y el voltaje lerdo (V_o) .



la fuente del 0.05%. En total se tiene un error teórico aproximado del 1.3%. Comparando el error teórico con el experimental se puede concluir que los datos experimentales son confiables.

B: Altura de la Barrera

Para calcular la altura de la barrera ($e \phi_{L}$), se graf<u>i</u> ca Ln I vs V_a, donde I <u>es la corriente dada por la cel</u> da cuando se le aplica un voltaje V_a en la obscuridad en polarización directa. La gráfica de LnI vs V_a se muestra en la Fig. 3.15 para las tres celdas analizadas.

Del Cap.1, Secc.5, tenemos que la altura de la barr<u>e</u> ra ($e\phi_b$) esta dada por la Ec.(1.22), siendo ésta

 $|e\phi_b| = KT |LnC - LnI_b|$

El valor encontrado para Ln I_0 a partir de las grafi-cas de la Fig.3.15 fué de: C₂: Ln $I_0 = 6.5363$ con un error experimental del orden de 0.3%. C₃: Ln $I_0 = 6.46$ con un error experimental del orden de 0.7%. C₄: Ln $I_0 = 6.5231$ con un error experimental del orden de 0.5%.

A partir de los valores de Ln I_a para las celdas anal<u>i</u> zadas, tenemos que los valores para I_a son: C₂: $I_a = 0.6897$ ma C₃: $I_a = 0.639$ ma C₄: $I_a = 0.6806$ ma

- 87 -





de Ln I_o,

- 88 -

con un error experimental del orden de 1%.

Si en la expresión para (ep) suponemos que la cons-tante C es igual a la unidad y que T=300K, el valor de la altura de la barrena para las celdas será de :

> C₂: $e\phi_{h} = 0.1689 \text{ eV}$ C₃: $e\phi_{h} = 0.1669 \text{ eV}$

C4: eq.= 0.1685 eV

con un error experimental del orden de 1%. El error teórico considerado es del orden de 12% debido a que, al tomar a T como 300K se puede tener un error del 10%. Para obt<u>e</u> ner los valores anteriores se tomó a la constante de Boltz---23 man K= 1.38 X 10 joul/K .

Cabe aclarar que estos valores de $e\phi_b$ se encontra-ron suponiendo que la constante C=1 y que por lo tanto no son los valores reales que se tienen, ya que estos seran $(e\phi_b)' = KT Ln C - e\phi_b$; y además, suponiendo que la unión que se produjo entre el Cu y el Cu20 fué ideal (A=1).

Para el análisis que se esta haciendo, podemos decir que el valor de ed_b es aproximadamente de 0.2 eV. Este valor es muy pequeño comparado con los valores reportados (4) teoricamente que son del orden de 0.7 a 0.8 eV. El hecho de que la altura de la barrera sea pequeña se debe probaniemente a que al depositar la película de Cu, sobre el -

- 89 -

substrato de Cu₂O, el contacto que se produjo no fué uniforme. Esto tiene que traer como consecuencia que el factor de calidad (A) de la unión no sea óptimo.

C: Propiedades Fotovoltaicas

Estas propiedades se determinaron usando el circuito que se muestra en la Fig. 3.16. Se colocó una resistencia variable en serie con la celda y, en paralelo con la resis-tencia variable, se colocó un multïmetro digital (marca Flu ke,Mod. 14791,error del aparato 0.05%) para determinar el voltaje dado por la celda cuando esta se ilumina con una potencia incidente constante. Como resistencia variable se usó una década de resistencias (marca Gen Rad, Mod. 1434, error del aparato 0.02%) y la potencia incidente fué propor cionada por una lámpara de 100W con filamento de tungste-Su potencia fué medida con un medidor de potencia no. (marca Spectra-Physics, Mod.401B, error del aparato 20%). El error experimental al medir la potencia fué del 5%. Con el fotovoltaje y la fotocorriente proporcionados por las celdas se obtuvo las gráficas de la Fig. 3.17. En cada una de éstas gráficas se inscribió el rectángulo de mayor área para determinar el valor de la resistencia de carga (RL) para máxima transferencia de potencia (ver Fig. 2.5).



Fig. 3.16- Diograma del circuito empleado para

analizar la corriente y el voltaje da

do por la celda, cuando ésta se ilu-

mina con una potencia incidente con<u>s</u>

tante.





las tres celdas analizadas. En ellas se

inscribió el rectángulo de mayor área -

para determinar el valor de R_L .

El error experimental en las medidas de fotocorriente y fotovoltaje fué del orden de la 9%; mientras que el error teórico fué del orden del 22% (0.05% del multime-tro y una incertidumbre en la lectura de 0.001 mv, 0.4% de la resistencia y el 20% del medidor de potencia).

El valor de la resistencia de carga fué de: C₂: R_L= 81.4 Ω con un error experimental del orden de 9%. C₃: R_L= 106.3 Ω con un error experimental del orden de 8%. C₄: R_L= 102.5 Ω con un error experimental del orden de 10%.

Ahora bien, la corriente a corto circuito (Isc.) y el voltaje a circuito abierto (Voc.) – resultaron ser de (ver Fig. 3.17):

 C_2 :
 Voc = 11.9 mv I sc = 0.142 ma

 C_3 :
 Voc = 23.5 mv I sc = 0.195 ma

 C_4 :
 Voc = 18.2 mv I sc = 0.132 ma

con un error experimental para cada valor del orden de 4%.

Si en la Ec.(2.5), que es $I_s = I_{sc} - I_o \left[e \times p \left(\frac{e \vee s}{A \times T} \right) - 1 \right]$, hacemos que Is=0, entonces Vs será el voltaje a circuito abierto Voc y la Ec.(2.5) adquiere la forma

$$I_{sc} = I_{o} \left[e_{x} p \left(\frac{e V_{oc}}{A \kappa T} \right) - 1 \right] \qquad 3.4$$

A partir de esta expresión se puede calcular el valor que tiene el factor de calidad (A) de la unión. Este valor

- 93 -

esta dado por la expresión siguiente:

$$A = \frac{e V_{oc}}{kT \ln \left(\frac{T_{sc}}{I_{o}} + 1\right)} \qquad 3.5$$

Substituyendo los valores de Isc , Voc y el valor de I_o que es la corriente inversa de saturación,calculados ant<u>e</u>riormente para cada una de las celdas tendremos:

C₂: A=2.44 C₃: A=3.41 C₄: A=3.96 con un error experimental del orden de 9%. El error teór<u>i</u> co considerado es del orden de 22%.

Estos valores, que ya se esperaban debido a que los valores para la altura de la barrera son pequeños, son mayo res que el valor ideal que es la unidad. Un valor acepta--(2) ble para este tipo de celdas sería entre 1 y 2. Que el va lor del factor de calidad (A) para cada celda no estuviera dentro del intervalo del valor aceptable, implicó que el vaior para la altura de la barrera fuera pequeño y por lo tan to que el contacto Cu-Cu2O tendiera a ser óhmico.

De lo anterior, ya se puede afirmar que la eficiencia de conversión de las tres celdas analizadas va a ser pequeña.

El factor de llenado (=F.F.)=esta=dado=por=la=relación (2.10), siendo ésta:

- 94 •

La corriente y el voltaje para máxima transferencia de potencia fueron de (ver Fig. 3.17):

c ₂ :	Vmp = 6.15 mv	I mp = 0.075	ma
с ₃ :	Vmp = 11.8 mv	I mp = 0.111	ma
с ₄ :	Vmp = 8 mv	I mp = 0.078	ma

con un error experimental para cada valor del orden de 4%,

Si substituimos estos valores y,los valores de Isc y

Voc en la expresión para F.F. tendremos:

 C_2 : F.F. = 0.27 C_3 : F.F. = 0.28 C_4 : F.F. = 0.25

con un error experimental para cada valor del orden de 8%.

Estos valores son pequeños ya que un valor aceptable (2) sería de 0.85 y, probablemente, se deban a que se tiene un valor muy grande para la resistencia en serie (Rs.) y un valor pequeño para la resistencia en paralelo (Rsh.).

> D: Cálculo de las resistencias en Serie (Rs) y en Paralelo (Rsh)

a) Para el cólculo de la resistencia en serie se toma en cuenta la Ec.(2,2)

$$\mathbf{I}_{d} = \mathbf{I}_{o} \Big[\exp \Big(\frac{\mathbf{e} V_{a}}{\mathbf{A} \mathbf{K} \mathbf{T}} \Big) - \mathbf{I} \Big]^{-1}$$

donde se debe de incluir el término I_dRs, que representa la caida de potencial en Rs cuando ésta se toma en cuenta -

(ver Fig. 3.18). Con éste término la ecuación anterior t<u>o</u> ma la forma

$$\mathbf{I}_{d} = \mathbf{I}_{o} \left[\exp \frac{\mathbf{e} \left(V_{Q} - \mathbf{I}_{d} \mathbf{R}_{s} \right)}{\mathbf{A} \mathbf{K} \mathbf{T}} - 1 \right] , \qquad 3.6$$

de donde resolviendo para Rs tendremos

$$R_{s} = \frac{V_{a}}{I_{d}} - \frac{AkT}{eI_{d}} L_{n} \left(\frac{I_{d}}{I_{s}} + 1 \right) , \qquad 3.7$$

en donde Id es la corriente dada por la celda cuando se le[.] aplica un voltaje V_a en la obscuridad y en polarización directa.

Substituyendo el valor de Io y A de cada celda, y con los valores obtenidos de Id, se tiene: C_2 : $R_s = 78 \Omega$ C_3 : $R_s = 120 \Omega$ C_4 : $R_s = 40 \Omega$ con un error experimental del orden de 11%. El error teórico es del orden de 22% (el mismo que se tenía).

El valor para Rs, de cada celda, es muy grande com (2,5) parado con el valor ideal que es Rs <1 Ω. Esto trajo como consecuencia que la curva Is vs Vs tendiera a ser una recta (ver Fig. 3.17) y que los valores de Isc e Imp fueran pequeños. Estos valores grandes de Rs se deben pro bablemente a los potenciales de contacto que se generaron entre grano y grano en la dirección transversal (ver Fig.3.B). en el substrato de Cu2O y, también a que los contactos eléc

- 96 -





- 97 -

tricos se oxidaron.

b) Para el cálculo de Rsh se toma en cuenta la Ec. (2.13), siendo ésta

$$I_{s} = \frac{1}{1 + \frac{R_{s}}{R_{s}h}} \left(I_{sc} - I_{d} - \frac{V_{s}}{R_{s}h} \right)$$

de donde resolviendo para Rsh tenemos

$$R_{sh} = -\frac{I_s R_s + V_s}{I_s + I_d - I_{sc}} \cdot 3.8$$

En esta expresión Is y Vs son la corriente y el voltaje – de salida de la celda en iluminación, Isc. es la corriente a corto circuito, Rs es la resistencia en serie e Id es la corriente en la obscuridad dada por la expresión

$$I_{d} = I_{o} \left[\exp \left(\frac{e V_{s}}{A H T} \right) - 1 \right]$$

La resistencia en paralelo (Rsh) se calcula en el – punto para el cual la celda entrega la corriente y el voltaje para máxima transferencia de potencia; es decir, Is = Imp y Vs = Vmp. Substituyendo los valores de Tmp, Id, Isc., Rs y Vmp en la Ec.(3.8) tenemos

 $C_{2}; \quad Rsh = 87 \ \Omega \qquad C_{3}; \quad Rsh = 143 \ \Omega \qquad C_{4}: \quad Rsh = 101 \ \Omega$ con un error experimental del orden de 12%. El error teó rico es del orden de 22%.

Estos valores son muy pequeños comparados con el va-

lor ideal que es infinito . Además, nos trajo como consecuencia que la curva I vs V en iluminación tendiera a ser una recta y que los valores de Voc y Vmp fueran pequeños. Estos valores tan pequeños se deben probablemente a que existen muchas dislocaciones, defectos cristalinos e impure zas en el Cu2O.

Los valores muy grandes para Rs y muy pequeños para Rsh implicaron que el factor de llenado (F.F.) fuera muy pequeño. Por lo tanto, ya se puede inferir que la eficiencia de conversión será pequeño.

E: Cálculo de la Eficiencia de Conversión Para conocer la eficiencia de conversión de las tres celdas se hizo lo siguiente: empleando el circuito de la -Fig. 3.16, se fijó en la década de resistencias el valor de la resistencia de carga (RL) para cada celda y se expuso al Sol. Simultáneamente, la potencia de la luz solar se mi dió con un piranómetro global (marca Kipp-Zonen, Mod.CM5, error del aparato 2%). Los valores de corriente y voltaje para máxima transferencia de potencia fueron así obtenidos y la eficiencia de conversión se calculó mediante la expresión

- 99 -

3.9

 $\eta = \frac{I_{mp} V_{mp}}{P_{se}} \times 10^2$

(2,5)

En la Tabla 3.1 se localizan estos valores de la eficiencia para cada una de las celdas analizadas.

TABLA 3.1 : Eficiencia de conversión $Ae(cm^2) Ps(w/m^2) RL(\Omega) Vmp(mv) Imp(ma)$ Celda Pse(w) η% 2 883 4 81 60.2 0.75 0.35 0.013 4.6 3 901 106 27.6 0.26 0.42 0.002 4 4.7 850 102 23.2 0.23 0.4 0.001

En esta tabla, Ae es el área efectiva de la celda; -Ps es la potencia del Sol; R_L la resistencia de carga; Imp y Vmp es la corriente y el voltaje para máxima transferencia de potencia dados por la celda cuando se expuso a la luz solar ; y Pse=PsX Ae , es la potencia del Sol efectiva que incide sobre la celda.

Los errores involucrados son: para Ae, experimental del orden de 4%, teórico del orden de 6% ; para Ps, experimental del orden de 1%, teórico del orden de 2%; para Pse, experimental del orden de 3%, teórico del orden de 12% ; para la eficiencia, experimental del orden de 10%, teórico del orden de 13%.

Los valores encontrados para la eficiencia de conversión son muy pequeños comparados con el valor que se esperaba obtener (del orden de 0.5%) en base a estudios pre-

- 100 -

liminares que se habian hecho. Esta gran diferencia se debe probablemente a lo siguiente: como no se cuenta con un simulador solar, se tuvo que esperar tres semanas después de haber elaborado las celdas para hacer las mediciones con luz solar debido al mal tiempo. En ese lapso de tiempo, la película de Cu, la rejilla de Cu y los contactos eléctricos se oxidaron, trayendo como consecuencia que la resistencia en serie (Rs) aumentara. Debido a esto, se puede concluir que probablemente la resina con la que se recubrieron las celdas no evitó la oxidación ; o bien, que la oxidación se debió a la gran cantidad de burbujas de aire que se forma-ron en la resina al momento del encapsulamiento (ver la fotografía que se muestra en la Fig. 3.19).

3.3 - Conclusiones

En base a los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

a) El hecho de que el valor para el factor de calidad (A) sea grande, implicó que el valor para la altura de la barrera (eφ) sea pequeño. Esto nos trajo como consecuencia que se tuviera un valor grande para la corriente inversa de saturación (Io); lo cual hizo, que el contacto Cu-Cu₂O



Fig. 3.19- Fotografía de una celda encapsulada.

Obsérvese la gran cantidad de burbu-

jas de aire que se formaron en la re-

sina al momento del encapsulamiento.

tendiera a ser óhmico.

b) A partir del valor obtenido para el factor de calidad, podemos inferir de que el contacto Cu-Cu₂O no es uniforme. Esto se debe probablemente a que la superficie del Cu₂O que se elaboró no es uniforme; y además, de que existen sobre ella impurezas.

c) Los valores encontrados para Isc, V ∞ , Imp y Vmp fueron pequeños debido a la influencia que tienen las resis tencias en serie (Rs) y en paralelo (Rsh). Los valores – grandes para Rs se deben probablemente a los potenciales de contacto que se generaron en el semiconductor y a la c<u>a</u> lidad de los contactos eléctricos. Los valores muy pequeños obtenidos para Rsh se debieron probablemente a que en el semiconductor se tienen muchas impurezas, dislocaciones o defectos cristalinos; o bien, a que el contacto Cu-Cu₂O – no es uniforme.

d) Todo lo anterior contribuyó a que el valor obtenido para la eficiencia de conversión (η) fuera pequeño. – Pero además, hubo otro factor que hizo que el valor para fuera muy pequeño: la oxidación que se produjo – en un la<u>p</u> so de tiempo de tres semanas desde la elaboración – en la – película de Cu, en la rejilla de Cu y en los contactos elé<u>c</u> tricos. Esto fué debido probablemente al tipo de resina que

- 103 -

se utilizó para el encapsulamiento, o bien, a las burbujas de aire que se formaron en la resina. Este factor contribuyó a que la resistencia en serie aumentara, trayendo como consecuencia, que la eficiencia de conversión disminuyera.

e) Para obtener celdas solares de éste tipo con mayor eficiencia se deberán de resolver ciertos problemas a sa-ber: elaboración de un substrato de Cu₂O libre de impurezas y que este compuesto de un solo cristal en la dirección transversal ; que el contacto que se produsca entre el Cu y el Cu₂O sea lo mejor posible (valor de A tendiendo a la unidad) ; que los contactos eléctricos sean de buena calidad y, que la resina con la que se vayan a encapsular de óptimos resultados (que evite la oxidación).

Por otra parte, se debe recalcar que la celda con m<u>a</u> yor eficiencia (C₂) es la que tiene menor valor para el factor de calidad (A=2.44), menor valor para la resistencia de carga ($R_L = 81 \Omega$) y mayor valor para la altura de la barrera (e $\phi_5 = 0.1689$ eV). Esto concuerda perfectamente con la teoría.

- 104 -
El objetivo principal de éste trabajo fué el de obtener celdas solares de Cu-Cu2O de Barrera Schottky, en la configuración de pared anterior, usando para su elaboración materiales baratos y empleando una técnica relativamente sencilla en base al equipo que se tiene. El cobre cierta-mente es más barato que los materiales usados actualmente en la elaboración de celdas. Ast mismo, presenta la característica - que no todos los metales tienen - que al oxidarlo a altas temperaturas se obtiene el semiconductor. Cu2O, que forma un contacto rectificador con el Cu., El proceso de elaboración de las celdas consistió en dos partes esen ciales: obtención del substrato de Cu2O por oxidación del Cu a altas temperaturas y depósito por evaporación al vacio, de la película de Cu para formar la unión de Cu-Cu₂O. Este proceso de elaboración se puede reproducir en cualquier laboratorio con el siguiente equipo: un horno (o mufla) y una evaporadora.

La eficiencia de conversión de las celdas elaboradas con ésta técnica resultó ser del orden de 0.01% (para C₂). Este valor tan pequeño se debió a que: se tiene un contac-

- 105 -

to Cu-Cu₂O tendiendo a ser óhmico debido a la mala calidad de la unión, un valor muy grande para Rs y un valor muy pequeño para Rsh. Por otra parte, al calcular la eficiencia de las celdas, se supuso que la resina no refleja la luz; es decir, que la potencia del Sol efectiva (Pse) no su fre ningún cambio al atravesar la resina. Si esta no sucede, entonces es muy probable que se tenga en estas celdas analizadas una eficiencia mayor.

Entonces, para elaborar celdas de éste tipo con mayor eficiencia se tendrán que resolver ciertos problemas impor-tantes:

a) Mejorar el factor de calidad de la unión.- Si este factor se mejora traería como consecuencia que la altura de la barrera del contacto $Cu-Cu_2O$ sea, mayor, por lo cual, la corriente inversa de saturación tendrá que tener un valor más pequeño que el obtenido. Para mejorar éste factor se requiere que la superficie del substrato de Cu_2O este perfectamente limpia de impurezas y perfectamente uniforme; con esto, se lograría eliminar uno de los factores que hacen que la resistencia en paralelo disminuya. Posteriormente se hará una investigación para buscar un método mediante el cual se logre uniformizar la superficie del Cu_2O y eliminar las impurezas que en él existen.

- 106 -

b) Disminuir el valor de la resistencia en serie.- Para lograr esto, se tiene que producir un substrato de Cu₂O que este compuesto de un solo grano en la dirección transversal y, además, mejorar los contactos eléctricos. Para esto, se hará una investigación posterior para optimizar la temperatura y tiempo de oxidación para lograr lo anterior e investigar la geometría y dimensiones de los contactos eléctricos.

c) Evitar que la película de Cu y los contactos elé<u>c</u> tricos se oxiden, haciendo que el valor de Rs disminuya y por lo tanto, que <u>el valor de la eficiencia aumente</u>. Para esto, se tiene que hacer una investigación a fondo para encontrar el tipo de material adecuado para encapsular a las celdas.

d) Se debe de optimizar el grueso de la película de cobre que se deposita sobre el Cu₂O, con el fín de obtener un mayor rendimiento de la celda. Para esto, se hará una investigación futura, con equipo apropiado, para verificar el grueso óptimo (entre 100 y 200 Å) que los espe(2,4,7) cialistas en este ramo recomiendan.

Si se resuelven estos problemas, es posible obtener celdas con una eficiencia de conversión mayor del 1% y , entonces, se puede pensar en un análisis de costos para po-

- 107 -

der compararlas con las celdas ya existentes.

Por último, creo que este trabajo presenta varías IIneas de investigación futuras, tanto teóricas como experimentales, con el fín de que en un tiempo razonable se puedan hacer celdas solares de Cu-Cu₂O competitivas con las ya existentes; para la producción de energía eléctrica.

يعقر بوجر ومعروف المتك

BIBLIOGRAFIA

- (1) V.P.Smirnov, "Band Structure of a Cuprous Oxide Crystal". Soviet Physics Solide State, 8, 2020 (1967)
- (2) L.C. Olsen and R.C. Bohara, "Experimental and Theorical studies of Cu2O Schottky Barrier Solar Cells". IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 381 (1975).
- (3) F.Zapien N., "Celdas Fotovoltaicas de Barrera Schottky".
 Tesis Profesional (Licenciatura) UNAM (1978).
- J.A.Assimos and D.Trivich , "Photovoltaic properties and Barrier Heights of single-crystal and Policrystall<u>i</u> ne Cu₂O-Cu Contacts", J.A.P. Vol. 44 No 4 1637-1693 , Abril 1973;
- (5) H.Hovell, "Solar Cell". Academic Press, New York 112-124, (1975).
- (6) R. J. Stirn and Y. Schuam M., "Improved Schottky Barrier Solar Cells". IEEE Photovoltaic Specialists Conference 391 (1975).
- (7) Stephen J.F., "Metal-Thin Film Insulator-Semiconductor Solar Cells". IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 376 (1975).
- (8) K,V,Shalimova<u>, "FTsIca de Semiconductores</u>". Editorial Mir (1975).

- 109 -

- H.B.Michaelson, "The work function of the elements and ists periodicity". J.A.P., Vol. 48, No-11 4729-4733, Noviembre (1977).
- Wacker-Silicone, "Silicones for the Electronics Industry". Folleto Wacker-Chemie GMBH (1978).
- (11) J.P. Mc Kelvey, "Solid State and Semiconductor Physics". Harper and R. P.International (1966).
- (12) L.O.Grondhal, "The Copper-Oxide Rectifier and Pho toelectric Cell". Review of Modern Physics, <u>5</u>,
 141-168, Abril (1933).
- (13) M.O.Keefe and W.J.Moore, "Defects in Cuprous Oxide".
- R.S.Toth, R. Kilkson and D. Trivich, "Preparation of Large Area Single-Crystal Cuprous Oxide". J.A.P., Vol 31 No-6, 1117-1121, Junio (1960).
- (15) J.J.Loferski, "Principles of Photovoltaic Solar Energy Conversion". IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1-4 (1973).
- (16) N.A.Lange, "Hand Book of Chemestry". Mc.Wraw-Will Book Co., 1967.

- 110 -