

CELDA SOLARES FOTOELECTROQUIMICAS

Enrique A. Dalchiele y José L. Duomarco

Instituto de Física - Facultad de Ingeniería-

Herrera y Reissig 565 - C.C. 30- Montevideo -

URUGUAY.-

1.- INTRODUCCION

El futuro de los dispositivos fotovoltaicos para usos terrestres, depende, en gran medida, de la capacidad de desarrollar y producir películas delgadas de semiconductores a un precio competitivo. Así es que los sistemas que utilizan juntas semiconductor/líquido, celdas solares fotoelectroquímicas, (photoelectrochemical cells: PECs), en lugar de una junta semiconductor/semiconductor, están recibiendo cada vez una mayor atención, y se tornan en una alternativa de los sistemas fotovoltaicos comerciales.- Las eficiencias que se alcanzan con este tipo de dispositivos oscila alrededor de un 6%, siendo el costo menor de U\$S 1 por watt-pico(1).-

Dentro de las ventajas de las PECs encontramos la simplicidad de formación y calidad de la junta, lograda ésta espontáneamente cuando el semiconductor es sumergido en el electrólito. Otro hecho de importancia es el que nos demuestra (2) que no es necesario el uso de un semiconductor monocristalino, lográndose con películas finas de semiconductores policristalinos, eficiencias próximas a los 2/3 de las obtenidas con cristales simples. La ventaja más importante de estos sistemas fotoelectroquímicos radica en que, mediante el agregado de un tercer electrodo, existe la posibilidad de almacenamiento in situ de la energía eléctrica producida; no siendo necesario el agregado de baterías como en los dispositivos fotovoltaicos convencionales.-

CELDA SOLARES FOTOELECTROQUIMICAS

Enrique A. Dalchiele y José L. Duomarco

Instituto de Física - Facultad de Ingeniería-

Herrera y Reissig 565 - C.C. 30- Montevideo -

URUGUAY.-

1.- INTRODUCCION

El futuro de los dispositivos fotovoltaicos para usos terrestres, depende, en gran medida, de la capacidad de desarrollar y producir películas delgadas de semiconductores a un precio competitivo. Así es que los sistemas que utilizan juntas semiconductor/líquido, celdas solares fotoelectroquímicas, (photoelectrochemical cells: PECs), en lugar de una junta semiconductor/semiconductor, están recibiendo cada vez una mayor atención, y se tornan en una alternativa de los sistemas fotovoltaicos comerciales.- Las eficiencias que se alcanzan con este tipo de dispositivos oscila alrededor de un 6%, siendo el costo menor de U\$S 1 por watt-pico(1).-

Dentro de las ventajas de las PECs encontramos la simplicidad de formación y calidad de la junta, lograda ésta espontáneamente cuando el semiconductor es sumergido en el electrólito. Otro hecho de importancia es el que nos demuestra (2) que no es necesario el uso de un semiconductor monocristalino, lográndose con películas finas de semiconductores policristalinos, eficiencias próximas a los 2/3 de las obtenidas con cristales simples. La ventaja más importante de estos sistemas fotoelectroquímicos radica en que, mediante el agregado de un tercer electrodo, existe la posibilidad de almacenamiento in situ de la energía eléctrica producida; no siendo necesario el agregado de baterías como en los dispositivos fotovoltaicos convencionales.-

2.- ASPECTOS TEORICOS DEL FUNCIONAMIENTO DE LA CELDA

Una celda fotoelectroquímica consta esencialmente de un electrodo semiconductor, un contraelectrodo y una solución electrolítica conteniendo una cupla redox adecuada. En varios aspectos la interfase semiconductor/líquido puede ser tratada como una interfase semiconductor/metal (barrera de Schottky), donde el potencial electroquímico de líquido, es el análogo al nivel de Fermi en el metal.

Consideremos un diagrama de niveles energéticos (3) de un semiconductor tipo-n (Fig.1). El borde de la banda de valencia, E_v , representa el nivel energético más alto de una banda que está completamente llena de electrones (banda de valencia); mientras que E_c , borde de la banda de conducción, representa el nivel energético más bajo de la siguiente banda permitida (banda de conducción). E_v y E_c están separados por un rango de energías en el cual no hay niveles energéticos permitidos, constituyendo la banda prohibida, cuyo ancho llamamos E_{BG} .

El nivel de Fermi, E_F , nos indica el potencial electroquímico de los electrones en un semiconductor (o en un metal). En un semiconductor tipo-n, el nivel de Fermi cae más próximo a la banda de conducción que a la de valencia, lo contrario sucede en un semiconductor tipo-p.-

Al incidir sobre el semiconductor una radiación de energía $h\nu \gg E_{BG}$, fig. 1, se produce la excitación de un electrón (e^-) que pasa a la banda de conducción, generándose en la banda de valencia un agujero (h^+).

Tal situación se mantendrá un cierto tiempo, pero eventualmente se producirá la recombinación del electrón y agujero, con generación de calor o radiación. Si lo que nos interesa es obtener del sistema otro tipo de energía que la térmica o radiante, se deben separar en el espacio dichas cargas, antes que se produzca su recombinación.

Consideremos lo que sucede al introducir dicho semiconductor tipo-n en un electrolito conteniendo una cupla redox A^+/A . Un electrolito redox tiene también un nivel de Fermi, $E_{F,redox}$, cuya relación (4) con el bien conocido potencial redox, U_{redox} , viene dada por:

$$E_{F,redox} = -eU_{redox} + E_F^O \text{ (electrodo de referencia)} \quad [1]$$

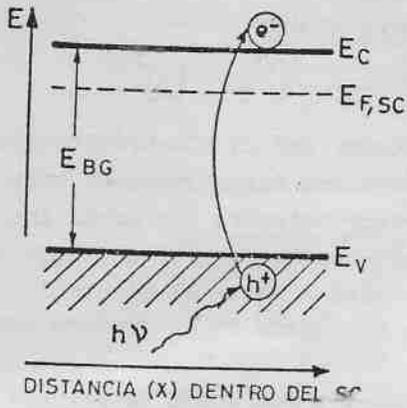


Fig. 1. Diagrama energético mostrando la estructura de bandas en un semiconductor (SC) tipo-n y la remoción de un electrón, e^- , desde la banda de valencia a la banda de conducción por parte de un fotón $h\nu$.

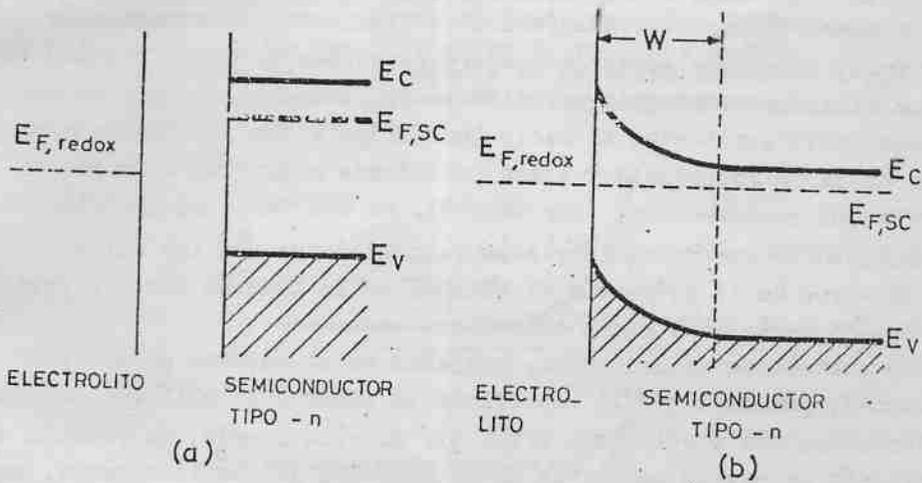


Fig. 2. Formación de la zona de carga espacial (W), cuando el semiconductor tipo-n y la solución electrolítica (a) son puestos en contacto (b).

donde E_F^0 (electrodo de referencia) indica el nivel de Fermi del electrodo estándar de referencia, en particular al utilizar como referencia al electrodo normal de hidrógeno corresponde:

$$E_F^0(H_2O/H_2) = - 4,5 \text{ ev} \quad [2]$$

Al poner en íntimo contacto el semiconductor con el electrólito (fig. 2), en ausencia de iluminación, requerimientos termodinámicos hacen que se igualen los niveles de Fermi correspondientes (es decir los potenciales electroquímicos). Esta igualación ocurre por un flujo neto de electrones desde el semiconductor tipo-n hacia el electrólito, causando entonces un campo eléctrico, en la región de la juntura semiconductor/líquido.

La zona donde existe dicho campo eléctrico, o sea donde se produce la curvatura de las bandas, constituye la zona de carga espacial, W , (fig. 2).

Si dicha zona de carga espacial es iluminada, (con radiación $h\nu \geq E_{BG}$), los pares electrón-agujero generados en dicha región, (o los que alcanzan esa región por difusión), son separados por el campo eléctrico allí existente. Es decir que dirige a los portadores minoritarios hacia la superficie y a los portadores mayoritarios hacia el interior del semiconductor (ver fig. 3). De esa forma se minimiza la probabilidad de recombinación, cuya velocidad depende (4) entre otros factores de la presencia de trampas en la zona de carga espacial y de la intensidad del campo eléctrico.-

Los portadores minoritarios, agujeros en el caso de un semiconductor tipo-n, pueden dejar la superficie si reaccionan allí con un dador de electrones del electrólito (fig. 3). Si esto sucede, se produce una acumulación de cargas negativas en el interior del semiconductor, resultante perturbado el campo eléctrico existente en la zona de carga espacial en condiciones de equilibrio (o sea en oscuridad). Eso se indica en la fig. 4 por un salto del nivel de Fermi del semiconductor respecto al nivel de Fermi redox del electrólito. Dicho desplazamiento nos da una medida del fotopotencial de circuito abierto de la celda:

$$eV_{oc} = \left| E_{F,SC}^* - E_{F,SC} \right| = \left| E_{F,SC}^* - E_{F, redox} \right| \quad [3]$$

donde V_{oc} es el fotopotencial de circuito abierto; e la carga del

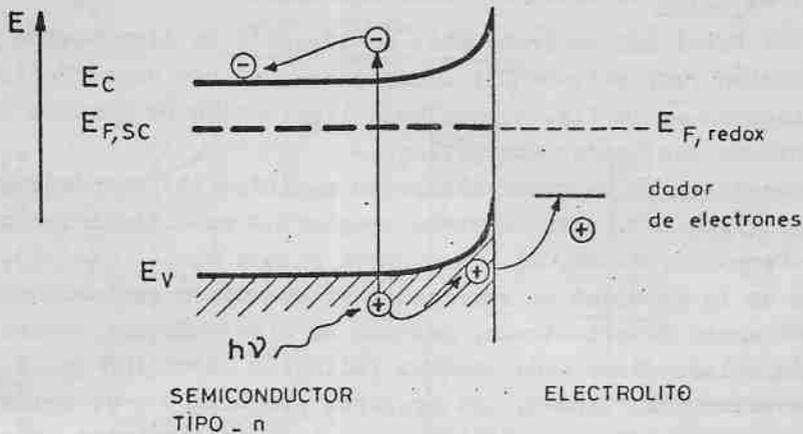


Fig. 3. Efecto de la iluminación en la zona de carga espacial, donde se puede apreciar la separación de los portadores de carga de signos opuestos. Se indica además la reacción fotoredox que tiene lugar en la interfase semiconductor-electrolito.-

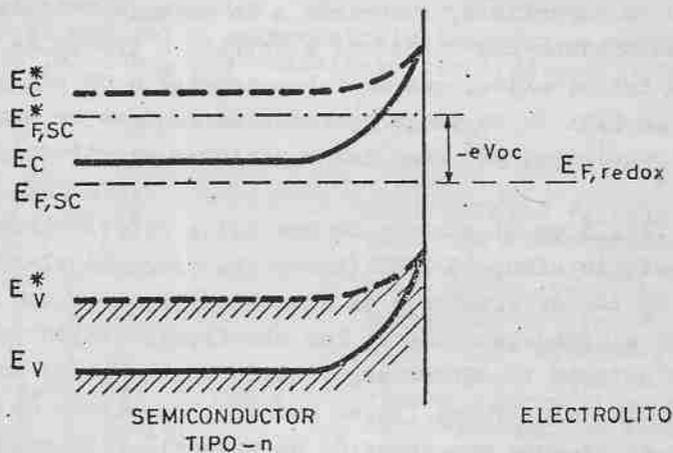


Fig. 4. Correlación entre energía y voltaje en la zona de carga espacial para un semiconductor tipo-n en contacto con un electrolito. Efecto de la iluminación en la posición del nivel de Fermi, así como en la curvatura de los bordes de las bandas energéticas. E y líneas llenas: situación de equilibrio en la oscuridad; E* y líneas punteadas: bajo iluminación en estado estacionario.

electrón; $E_{F,redox}$ el nivel de Fermi del electrolito; $E_{F,SC}$ y $E_{F,SC}^*$ el nivel de Fermi del semiconductor en ausencia de iluminación y bajo iluminación respectivamente. Simultáneamente con este efecto, se observa también en la fig. 4, que bajo iluminación se produce un achatamiento de las bandas energéticas.-

Agreguemos ahora un contraelectrodo metálico (5) completamente reversible (fig. 5a), para nuestros propósitos esto significa que el nivel de Fermi del metal, E_F^1 , permanezca fijo a $E_{F,redox}(A^+/A)$, independiente de la densidad de corriente. Al electrodo semiconductor le llamaremos ahora fotoelectrodo, por ser el electrodo que recibe la iluminación solar. Si se hace incidir radiación solar ($h\nu \geq E_{BG}$) sobre el fotoelectrodo tipo-n, los agujeros producidos y dirigidos hacia la superficie del semiconductor por el campo eléctrico existente en la zona de carga espacial, oxidan allí a la especie reducida A, de la cupla redox en solución (ver fig. 5). Por ello se denomina generalmente a dicho fotoelectrodo como fotoánodo. Los electrones, como mencionábamos más arriba, al dirigirse hacia el interior del semiconductor se acumulaban, ahora drenan via el circuito externo hacia el contraelectrodo.

Allí en su superficie, reducirán a la especie oxidada A^+ . De esta forma se obtiene una corriente eléctrica a través de la carga, en un sistema regenerativo, con un fotopotencial dado por la [3].

En la fig. 5b se puede apreciar un esquema de una celda solar fotoelectroquímica, así como las reacciones electroquímicas involucradas.-

La fig. 6 es el esquema de una celda fotoelectroquímica con almacenamiento in situ, (6) PESC (photo-electrochemical-storage-cell). Se agrega un tercer electrodo de almacenamiento S y una membrana M. Al iluminar el fotoelectrodo P, los electrones fluyen por L hacia el contraelectrodo C. Sin embargo, según sea el valor de dicha carga L, parte de los electrones fluyen hacia el electrodo de almacenamiento S donde se produce una reacción de reducción. Cuando no hay luz, se produce en S una reacción de oxidación y los electrones fluyen en sentido contrario. Como la reducción en P se encuentra fuertemente inhibida, los electrones fluyen en su totalidad por L hacia C, donde la reducción es rápida.

De esa forma se tiene en L una corriente electrónica unidireccional y en todo momento.-

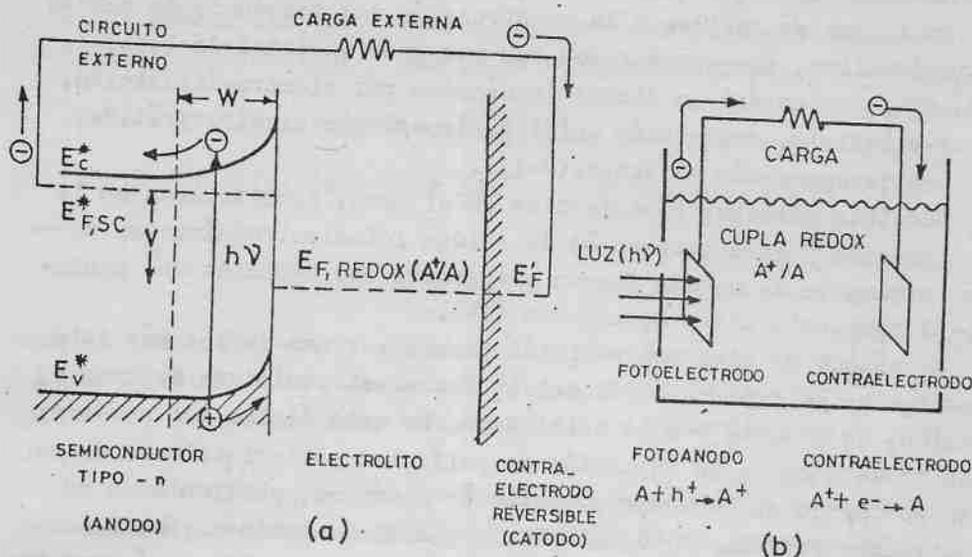


Fig. 5. (a) Diagrama energético interfacial para un fotoelectrodo semiconductor tipo-n (bajo iluminación) y un contraelectrodo sumergidos en una solución electrolítica conteniendo A^+/A . Se representan también las conexiones externas que cierran el circuito con la carga exterior. (b) Estructura de una celda solar fotoelectroquímica regenerativa. Al pie de la misma, las reacciones electroquímicas involucradas.

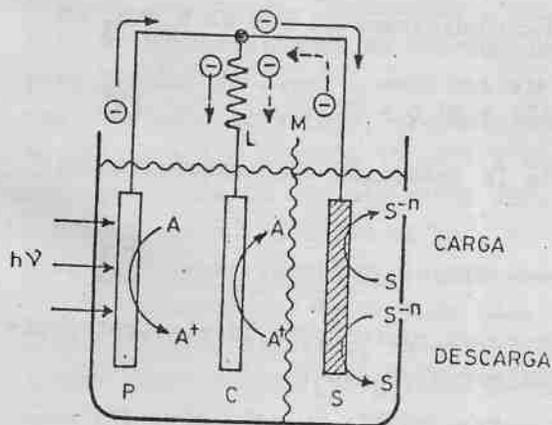


Fig. 6. Celda fotoelectroquímica con almacenamiento in situ. P es el fotoelectrodo, C el contraelectrodo, S el electrodo de almacenamiento, L la carga externa y M una membrana. Se indican las reacciones electroquímicas que tienen lugar en los tres electrodos. El flujo electrónico durante la iluminación (carga) se indica con líneas llenas, mientras que la corriente electrónica durante la descarga se indica con líneas punteadas.

3.- CONSTRUCCION DEL FOTOANODO

En lo que se refiere a la construcción del fotoánodo de n-CdSe polieristalino, nos encontramos con una gran variedad de técnicas y métodos; obteniéndose dichos fotoánodos por electro-deposición, spray-pirolisis, deposición química, deposición electroforética, pintura, evaporación en vacío, (7-13).

Nuestras primeras experiencias en el tema, consistieron en la construcción y caracterización de celdas fotoelectroquímicas, cuyos fotoánodos de n-CdSe fueron preparados por medio de una pintura, del compuesto antes mencionado (14).-

El método de electrodeposición parece ser uno de los más interesantes en la producción de celdas fotoelectroquímicas de gran extensión, bajo costo y alta eficiencia. En este último año hemos estado trabajando en la formación de películas policristalinas de n-CdSe por medio de la electrodeposición catódica, partiendo de un electrólito formado por iones cadmio y ácido selenioso. Nos hemos basado en los trabajos de G. Hodes y colaboradores (7), así como en gran parte en el trabajo del grupo de M. Tomkiewicz (15).

Se ha propuesto un posible mecanismo (15) de formación de la capa de CdSe sobre Ti en presencia de una gran concentración de Cd^{+2} . La primera etapa de dicho mecanismo es la reducción de Cd^{+2} a Cd^0 en la superficie del sustrato:



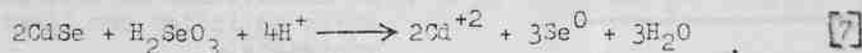
inmediatamente dicho Cd^0 es oxidado químicamente por el H_2SeO_3 en solución:



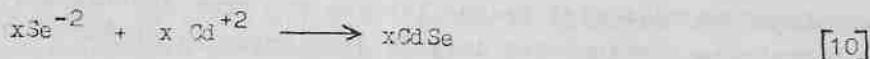
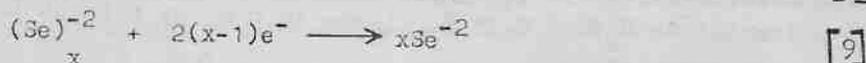
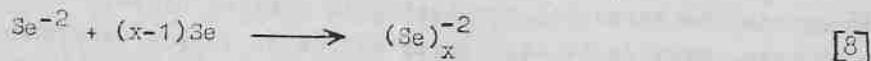
pudiendo producirse paralelamente la reducción electroquímica del H_2SeO_3 :



Ese CdSe sería el que aparecería en el comienzo de la electrodeposición, luego dicho CdSe es atacado por el H_2SeO_3 :



Resultando entonces zonas cubiertas con CdSe y otras con Se⁰, de manera que cuando esas dos zonas se ponen en contacto, tienen lugar las reacciones químicas y electroquímicas siguientes:



Debe quedar claro que el poliseleniuro que aparece en la [8] y [9], es una solución sólida de Se y Se⁻² producida en la superficie del electrodo, y no implica la presencia de poliseleniuro en la solución electrolítica.-

En este informe, presentamos algunos de nuestros resultados en la preparación por electrodeposición catódica de capas delgadas de n-CdSe, y su posterior caracterización fotoelectroquímica.-

4.- EXPERIMENTAL

En la preparación de los electrodos se utilizó Ti como sustrato, 99,5% pureza, 0,5 mm de espesor; aproximadamente 1,5x2 cm². La plaqueta se lijaron previamente con un papel de lija Nº 240, enjuagándolas posteriormente con agua; entonces se las sumergió varias veces en acetona en ebullición, lavándolas a continuación con agua destilada caliente. Posteriormente se efectuó un desengrase electroquímico (16), para lo cual se llevó a cabo una electrólisis, en la que el cátodo era el propio sustrato, el ánodo una placa de carbón, y el electrolito una solución de NaOH 15 gr/l y Na₂CO₃ 50gr/l. La temperatura de trabajo fue de 50 °C; pasándose durante dos minutos una densidad de corriente catódica de 40 mA/cm². Se las sumergió luego en HF al 5%, para finalmente lavarlas con agua destilada caliente.-

La formación de la capa de CdSe se efectuó mediante una electrodeposición galvanostática, se utilizó una fuente Trio Dual DC Power Supply Model PR-630, modificada de manera de obtener una corriente constante. Se efectuó el electrodeposito a una densidad de corriente de 6 mA/cm² durante 40 minutos, a temperatura ambiente (16°C); siendo el cátodo el sustrato a recubrir, el ánodo una placa de

carbón y la composición del electrolito CaSO_4 0,10 M, H_2SeO_3 0,03 M, H_2SO_4 0,50 M; haciéndose barbotar N_2 en el baño electrolítico para eliminar el O_2 así como para lograr su agitación. Sólo se depositó una de las caras del sustrato, la otra se aisló. Durante el transcurso de la electrodeposición se fueron agregando pequeñas alícuotas de H_2SeO_3 0,38 M, siendo 10,0 ml el volumen total agregado de esa forma (17).-

Las plaquitas cubiertas fueron lavadas con agua destilada, secadas, y tratadas térmicamente durante 15 minutos a 550°C en atmósfera de Ar.

Se les soldó luego un alambre de Ti a la cara posterior; aislándose dicha cara, los bordes y el alambre de Ti, pintando con una solución de alquitrán en benceno, resultando un aislante de larga estabilidad en la solución de polisulfuros (18).

El área expuesta fue en general de aproximadamente 1 cm^2 .

En algunos casos se efectuó un ataque químico de los fotoelectrodos, para ello se los sumergió en HCl 12 M durante 5 segundos, se los lavó con agua destilada y posteriormente fueron sellados.-

El armado de la celda se llevó a cabo en un recipiente cilíndrico de vidrio pyrex, donde se colocó: el electrolito (1M H_2S , 1M S, 1M NaOH), el fotoánodo de n-CdSe, y el contra-electrodo de latón de $2 \times 2\text{ cm}^2$ (19). Los reactivos empleados en la preparación del polisulfuro fueron todos reactivos puros para análisis; haciéndose pasar además por el electrolito previo al armado de la celda, una corriente de N_2 durante 15 minutos.-

Las medidas de corriente-voltaje en las PEC de dos terminales fueron efectuadas por medio de una resistencia variable; midiendo la caída de tensión en sus extremos con un multímetro Siemens modelo B 1040.

Para iluminar los fotoánodos se utilizó una lámpara de tungsteno de 150 W, Reflector Spotlight, Crompton Parkinson Ltd., England. La intensidad de la fuente luminosa fue calibrada con un pirheliómetro Eppley, Eppley Radiometer, modelo NTP. No se efectuó corrección alguna por atenuación de la radiación incidente causada esta por reflexiones en las paredes de vidrio del recipiente, y por absorción en el electrolito.

Los diagramas de difracción de rayos-X fueron obtenidos en un aparato de difracción Philips, con radiación CuK_α y con filtro de Ni ($\lambda = 1,54050\text{ \AA}$).-

5.- RESULTADOS Y DISCUSION

Los films depositados por electrodeposición son de una buena adherencia, se los ve de un color gris oscuro; observándose que una buena agitación de la solución disminuye el carácter pulverulento y aumenta la adhesión de los mismos.-

La Fig. 7 muestra los diagramas de difracción de rayos-X de uno de los films, se puede apreciar que en el diagrama correspondiente al electrodepósito en ausencia de tratamiento térmico, aparecen sólo algunos picos de difracción, lo que indica el carácter amorfo de dicho depósito. Al efectuar el tratamiento térmico, el grado de cristalinidad aumenta, tal como lo demuestra el afinamiento de los picos en el diagrama b de la Fig. 7; no observándose un cambio significativo en la orientación de los cristalitas; siendo la orientación preferida en el plano 002. Las películas preparadas de esta manera poseen una estructura cristalográfica hexagonal (tipo wurtzita), tal como se muestra en la Tabla I. Los valores de las constantes de la red fueron calculados, obteniéndose:

$a_0 = 4,30 \text{ \AA}$ y $c_0 = 7,10 \text{ \AA}$. Estos valores son muy cercanos a los estándares dados en las fichas de la A.S.T.M., siendo estos:

$a_0 = 4,299 \text{ \AA}$ y $c_0 = 7,010 \text{ \AA}$.

Scherrer (20) estableció una relación entre el tamaño medio, t , de los cristalitas componentes de un polvo, y β , el ancho puro del pico de difracción exento de la contribución del método experimental, quedando aquella expresada en la siguiente ecuación:

TABLA I

Distancia interplanares e índices de Miller para varios planos de uno de los films luego de ser tratado térmicamente

Medida	$d\text{\AA}$	Estándar (A.S.T.M.)	hkl
3,73		3,72	100
3,55		3,51	002
3,31		3,30	101
2,56		2,55	102

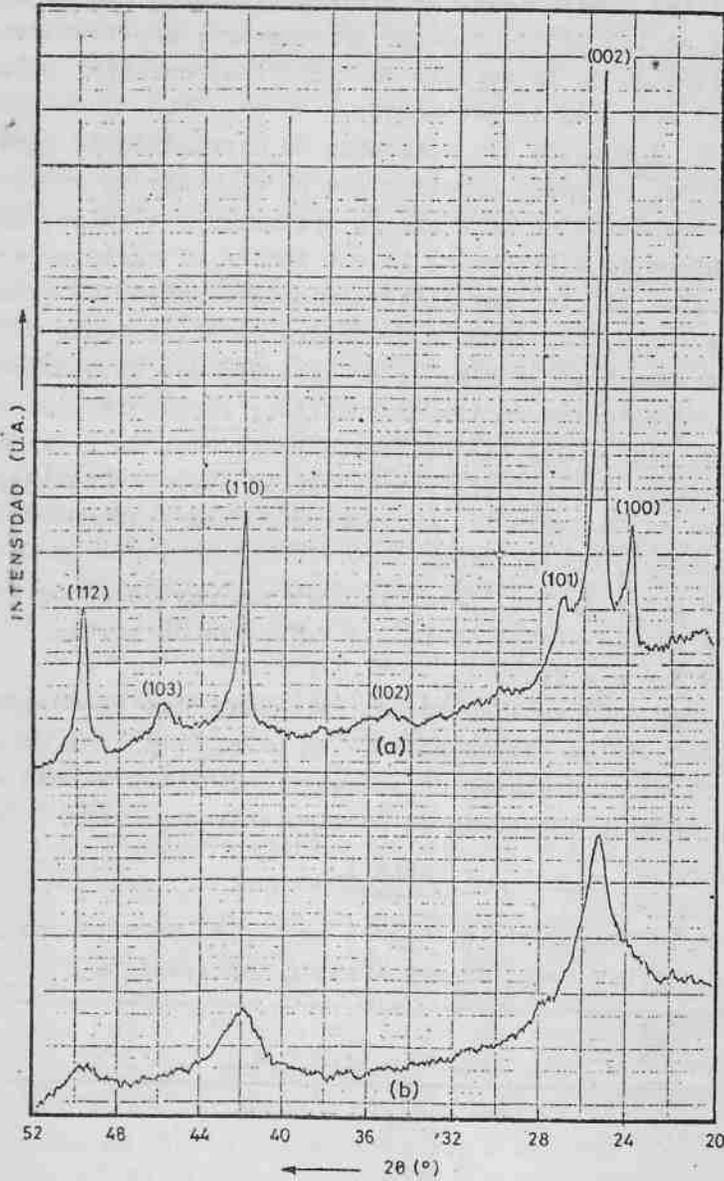


Fig. 7. Diagrama de difracción de rayos-X, utilizando radiación Cu K_α y filtro de Ni ($\lambda=1,54050 \text{ \AA}$), de una película de CdSe electrodepositada sobre sustrato de Ti según se detalla en el texto. (a) Luego de ser sometido durante 15 minutos a un tratamiento térmico a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de Ar. (b) Sin tratamiento térmico.

Medida	Estándar (A. S. T. M)	hkl
2,15	2,15	110
1,97	1,98	103
----	1,86	200
1,83	1,83	112

$$t = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad [11]$$

Por otra parte Warren (21), desarrolló una ecuación de corrección para el ensanchamiento instrumental:

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad [12]$$

donde B es el ancho del pico de difracción observado, medido a una intensidad igual a la mitad de su intensidad máxima; y b, el ensanchamiento debido al método instrumental. En base a [11] y [12] efectuamos el cálculo del tamaño medio de grano, obteniendo un valor de $\sim 70 \text{ \AA}$ para los films sin tratamiento térmico previo, y $\sim 420 \text{ \AA}$ para los films tratados térmicamente.

Acá vemos entonces una de las cualidades de importancia del tratamiento térmico, y es la de aumentar el tamaño de grano del recubrimiento policristalino. Bien es sabido (22) que a medida que el grano se vuelve más pequeño, se produce una disminución de la fotocorriente y un aumento de la corriente oscura debido a la recombinación en las fronteras de los granos; disminución que se manifiesta en última instancia en la eficiencia de la celda.-

Las características corriente-voltaje para una de las celdas de n-CdSe son mostradas en la Fig. 8; así como los valores de sus parámetros respectivos se expresan en la Tabla II. Se puede apreciar allí el efecto que tiene el ataque químico en la performance de la celda. El mayor efecto es el de aumentar la corriente de corto-circuito, J_{sc} , en un 160%. El voltaje de circuito abierto V_{oc} , sufrió un incremento no tan pronunciado alrededor de un 14%. El factor de llenado, FF(fill factor), no varió sustancialmente, exactamente dis

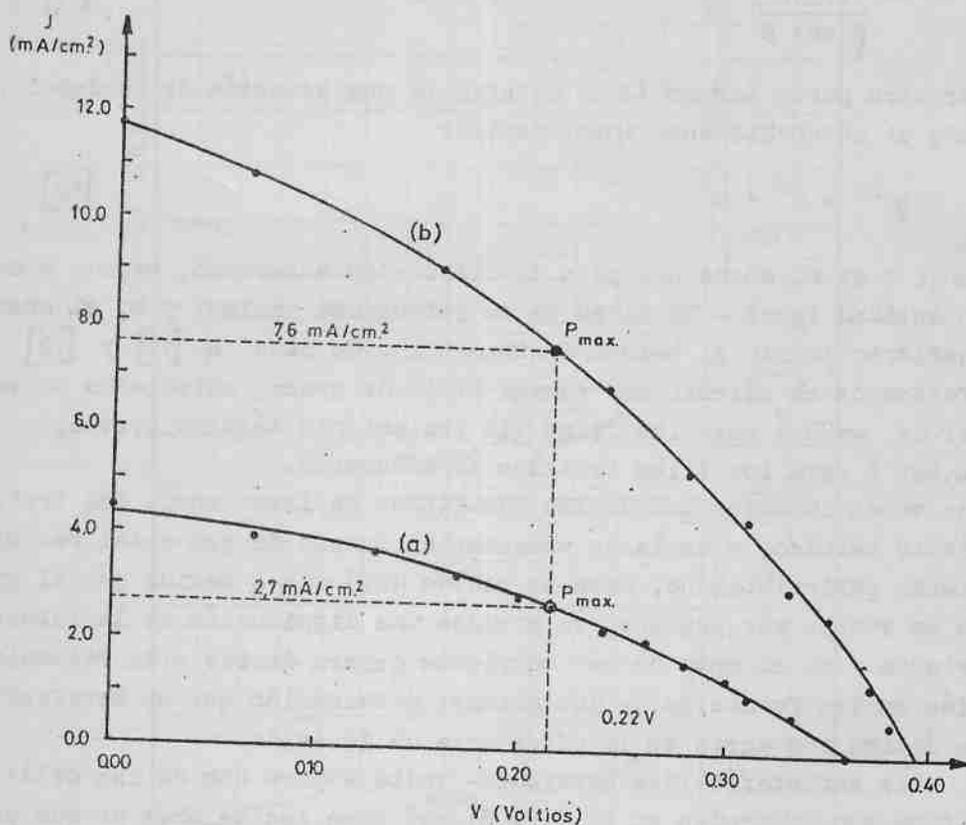


Fig. 8. Curvas de corriente-voltaje para la celda n-CdSe (electrodepositado sobre Ti) | 1M Na₂S, 1M S, 1M NaOH | latón. La fuente de iluminación consistió en una lámpara de tungsteno de 150 W, intensidad de la radiación incidente 56 mW/cm². Curva (a): el electrodo de CdSe fue tratado térmicamente, pero no se le efectuó ataque químico. Curva (b): el electrodo de CdSe sometido a un tratamiento térmico como en (a) y posteriormente a un ataque químico durante 5 segundos en HCl 12 M.

minuyó en un 5%. El efecto global del ataque químico es el de mejorar la eficiencia de conversión de la celda de n-CdSe desde 1,1% hasta 3,0%, es decir un incremento de un 173%. Los defectos superficiales que se presentan en las celdas solares provocan una disminución de la eficiencia de las mismas. Ese hecho es debido a la presencia de estados superficiales. (22) (provenientes de residuos químicos, precipitados metálicos, óxidos nativos, etc.), que actúan como trampas y centros de recombinación de portadores minoritarios. El ataque químico remueve defectos superficiales indeseables, conduciendo a una mejora de la J_{sc} y de la η . Pudimos comprobar que un ataque químico muy prolongado nos conducía a un pitting considerable y al posterior desprendimiento de la película de CdSe.

TABLA II

Parámetros característicos de la celda de n-CdSe cuyas curvas I-V se muestran en la Fig. 8.

Tratamiento previo.	P_{in} (mW/cm ²)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	$J_{máx}$ (mA/cm ²)	$V_{máx}$ (V)	FF (%)	(%)
térmico	56,0	4,5	0,36	2,7	0,22	37	1,1
térmico y ataque químico	56,0	11,7	0,41	7,6	0,22	35	3,0

Es de hacer notar que el voltaje de circuito abierto V_{oc} de la celda, fue aumentado gradualmente a medida que transcurrieron los días desde su armado. Así es que inmediatamente de armada la celda teníamos un valor de V_{oc} de 0,41V, y luego de una semana llegó a 0,50V. Ese efecto lo atribuimos a la formación por un intercambio iónico con la polisulfuro, de una capa de CdS sobre la de CdSe.

En la Fig. 9 se muestra la dependencia de la corriente de cortocircuito, del voltaje de circuito abierto, del factor de llenado y de la eficiencia con la intensidad de la radiación incidente. Si consideramos como modelo para la interfase semiconductor-electrolito una barrera de Schottky (23), entonces se pueden representar las

características corriente- voltaje mediante la ecuación:

$$J = J_1 - J_d = J_1 - J_0 \left[\exp(qV/nkT) - 1 \right] \quad [13]$$

donde J es la densidad de corriente neta, J_1 y J_d las densidades de corriente fotogenerada y de oscuridad respectivamente, J_0 la densidad de corriente de saturación, V es el voltaje, y n es el factor de idealidad de la juntura (con un valor ideal de $n=1$), los demás términos tienen su significado usual. En el corto-circuito, o sea cuando $V=0$ resulta en base a [13] :

$$J_{sc} = J_1 \quad [14]$$

Para voltajes mayores que $3kT/q$ se puede despreciar el último término entre paréntesis en la ec. [13], resultando entonces:

$$J = J_1 - J_0 \exp(qV/nkT) \quad [15]$$

En el equilibrio, en condiciones de circuito abierto, $J_1 = J_d$ y $V = V_{oc}$, haciendo estas consideraciones en la [13] y reordenando:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \frac{J_{sc}}{J_0} \quad [16]$$

En la Fig. 9a vemos la dependencia lineal entre la J_{sc} y la intensidad de la radiación incidente. Podemos afirmar que $J_{sc} \propto P_{in}$, con lo que la ec. [16] toma la forma siguiente:

$$V_{oc} \propto \frac{nkT}{q} \ln \frac{P_{in}}{J_0} \quad [17]$$

De acuerdo a la ec. [17] al graficar V_{oc} vs. $\ln P_{in}$ se obtendría una línea recta, de cuya pendiente podría calcularse n . La Fig. 9b muestra dicha proporcionalidad directa entre V_{oc} y el logaritmo de la potencia incidente, con un valor de $n = 1,44$ a $298^\circ K$; n como se dijo toma el valor 1 para el caso ideal, pero en general su valor oscila alrededor de 2. Se halló la densidad de corriente de saturación utilizando la [16], encontrándose $J_0 = 7,4 \times 10^{-6}$ mA/cm² a $298^\circ K$. La Fig. 9c muestra que el FF disminuye al aumentar la intensidad de

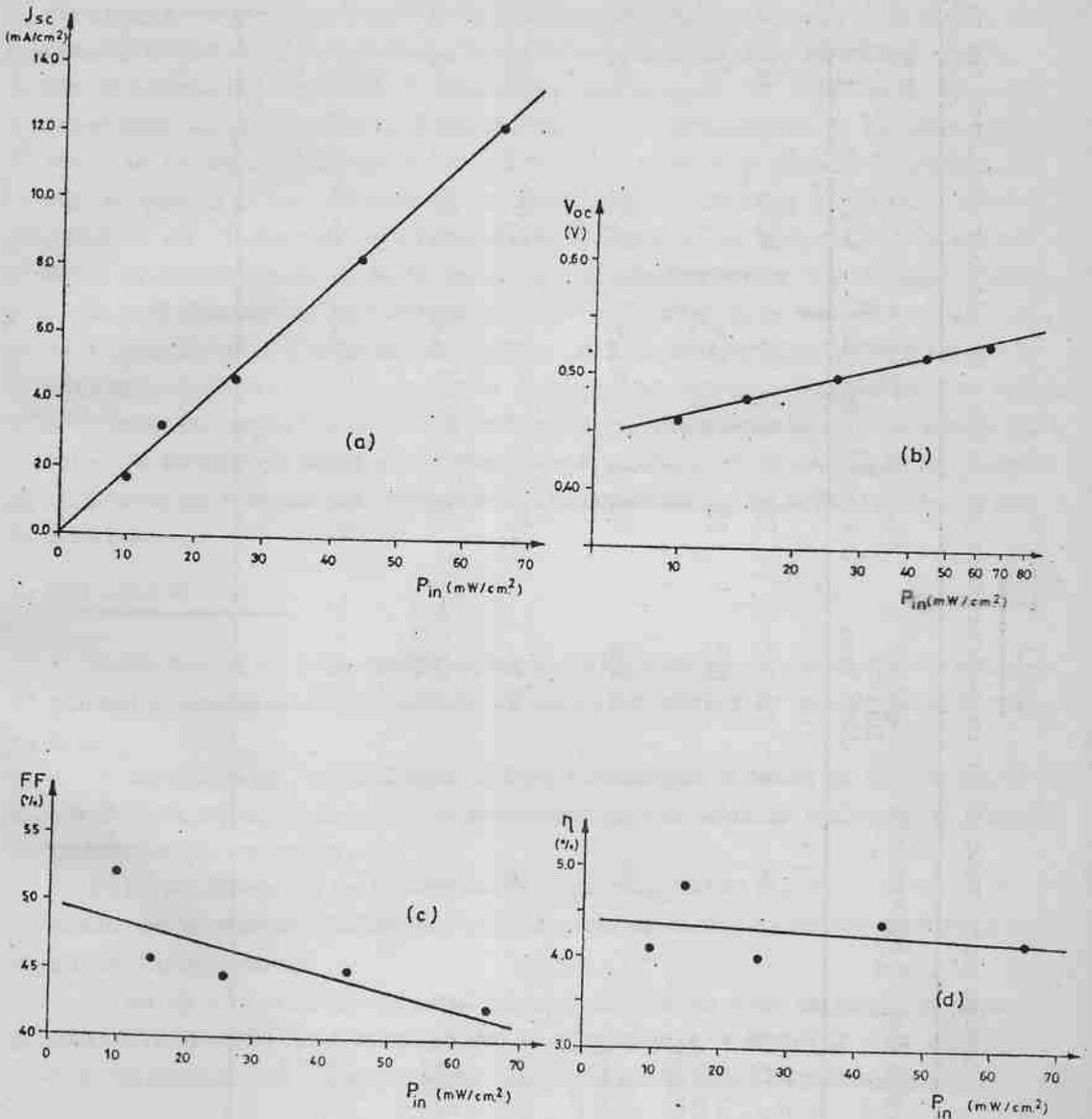


Fig. 9. Dependencia con la potencia incidente (P_{in}) de (a) densidad de corriente de corto-circuito, J_{sc} ; (b) voltaje de circuito abierto, V_{oc} ; (c) factor de llenado, FF ; y (d) eficiencia de conversión, η ; para una celda fotoelectroquímica n-CdSe | 1M NaOH, 1M S, 1M Na_2S | latón, siendo la fuente de iluminación una lámpara de tungsteno de 150 W.

TABLA III

Quadro comparativo de la performance de celdas fotoelectroquímicas de n-CdSe

Electrodo de n-CdSe	Referencia	Tipo de fuente luminosa	P_{in} (mW/cm ²)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Monocrystal (plano 111)	24	solar	75	14	0,73	60	8,1
Película electrodep. potencioel.ost.	25	solar	66	9,9	0,59	48	4,2
Película electrodep. galvanost.	15	solar	72	11,9	0,62	47	4,8
Película pintada	12	----	100	10,5	0,66	52	3,6
Film por deposición química	10	tungste-no-Iodo	67	15,2	0,65	43	6,3
Película electrodep. galvanost.	Este trabajo	tungste-no	65	12,3	0,53	42	4,2

la radiación incidente. Este hecho indica una mayor recombinación a mayores intensidades de luz. Vemos también en la Fig. 9d una ligera disminución en la eficiencia de la celda con el incremento de P_{in} .

En la Tabla III, se observa que, los valores de corriente de corto-circuito, voltaje de circuito abierto, factor de llenado y eficiencia obtenidos en este trabajo, son muchos menores que los correspondientes al monocristal. Pero comparando los resultados con otros dispositivos policristalinos, vemos que, la corriente de corto-circuito es similar e incluso mayor a la de algunos de ellos; notándose un valor muy bajo de voltaje de circuito abierto, probablemente debido a la existencia de corrientes oscuras; y un valor comparable en el factor de llenado, 42%, cuando su valor oscila entre 40-50%, atribuible su bajo valor a recombinaciones en la superficie y en las fronteras de los granos. La eficiencia de conversión, 4,2%, es muy aceptable, siendo un 52% de la del monocristal, un 67% de la obtenida por deposición química y comparable favorablemente con otras eficiencias reportadas en la literatura, presentadas en la tabla III. Debemos entonces mejorar el factor de llenado y el voltaje de circuito abierto, con lo que estaremos incrementando la eficiencia de conversión.-

6.- CONCLUSIONES

Mediante la electrodeposición catódica se puede obtener rutinariamente fotoánodos de n-CdSe de gran extensión y de buena adherencia.-

Se comprobó la influencia del tratamiento térmico en la morfología del film, así como la importancia del ataque químico en la performance de la celda.-

La eficiencia de conversión lograda, de un 4,2%, con un alto grado de reproductibilidad, es comparable con los datos reportados en la literatura.-

En base a estos resultados halagüenos es que se seguirá trabajando, tratando de incrementar la eficiencia y mejorar las condiciones de pureza tan importantes en el área de los semiconductores.-

7.- AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado en parte por la Dirección Nacional de Energía del Ministerio de Industria y Energía del Uruguay, y por el Proyecto de Instalación de un Laboratorio de Ensayo de Materiales y Sistemas Alternativos de Generación de Energía de la O.E.A. r

8.- REFERENCIAS

- 1.- D. Haneman, G.H.J. Wantenaar y R.C. Kainthla, Solar Energy Materials 10, 69, 1984
- 2.- A. Heller, Solar Energy, 29, 153, 1982.
- 3.- J. Manassen, G. Hodes y D. Cahen, Chemtech, 112, February 1981.-
- 4.- H. Gerischer, Semiconductor liquid- junction solar cells".
- 5.- M.S. Wrighton, J.J. Bolts, A.B. Bocarsly, M.C. Palazzotto y E.G. Walton, J. Vac. Sci. Technol, 15, 1492, 1978.-
- 6.- J. Manassen, G. Hodes y D. Cahen, J. Electrochem. Soc., 124, 532, 1977.-
- 7.- G. Hodes, J. Manassen y D. Cahen, Nature 261, 403, 1976.
- 8.- Chin-Hsin J. Liu y Jui H. Wang, J. Electrochem. Soc., 129 719, 1982.-
- 9.- R.C. Kainthla, D.K. Pandya y K.L. Chopra, idem., 127, 277, 1980.-
- 10.- R.A. Boudreau y R.D. Rauh, idem., 130, 513, 1983.
- 11.- Y. Ueno, H. Minoura, T. Nishikawa y M. Tsuiki, idem, 130, 43, 1983.-
- 12.- G. Hodes, D. Cahen, J. Manassen y M. David, idem. 127, 2252, 1980.-
- 13.- M. A. Russak, J. Reichman, H. Witzke, S.K. Deb y S.N. Chen, idem, 127, 725, 1980.-
- 14.- E. Dalchiale y J.L. Duomarco, Boletín de la Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, 15, 39, 1983.-
- 15.- M. Tomkiewicz, I. Ling y W.S. Parsons, J. Electrochem. Soc., 129, 2016, 1982.-
- 16.- J. Besson y J. Guillon, "Manipulations d' électrochimie: introduction a la théorie et a la pratique de la cinétique électrochimie", Masson, Paris, 1972.-
- 17.- M. Tomkiewicz, comunicación privada.-
- 18.- D. Cahen, G. Hodes y J. Manassen, J. Electrochem. Soc., 125 1623, 1978.-

- 19.- G. Hodes, J. Manassen y D. Cahen, *idem.* 122, 544, 1980.
- 20.- B. D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Addison-Wesley, Massachusetts, 1956.-
- 21.- H.P. Klug y L. E. Alexander, "X-ray diffraction procedures", John Wiley & Sons Inc, New York, 1954.-
- 22.- H. J. Hovel, "Semiconductors and semimentals", Vol, 11, "Solar Cells", Academic Press, New York, 1975.-
- 23.- K. Rajeshwar, L. Thompson, P. Singh, R. C, Kainthla y K.L. Chopra, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1744, 1981.-
- 24.- A. Heller, K. C. Chang y B. Miller, *idem*, 124, 697, 1977
- 25.- G.J. Houston, J. F. Mc Cann y D. Haneman, *J. Electroanal. Chem.*, 134, 37, 1982.-

Ejemplar 2

INENCO - UNSA
Buenos Aires 177 - Tel: 007 250086
4400 - Salta

Los participantes se inscribirán el día n

INENCO
Simulación de sistemas solares activos
UNSA - CONICET

Instruc

Simulación de calentamiento solar pas

práctica en computadora