

**DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO DE EFECTO BECQUEREL
(INTERFASE Si-ELECTROLITO ACUOSO)**

por

F. GRAÑA y C. SÁNCHEZ

FEMSA, D.E.P., Investigación, Madrid

RESUMEN

Se presenta un análisis experimental detallado de la interfase Si monocristal-electrolito acuoso en oscuridad e iluminado por una de las caras del semiconductor. Se estudian variables como la longitud de onda e intensidad de la luz, concentración y pH del electrolito, superficie iluminada del semiconductor, etc. Se concluye que los rendimientos del dispositivo fotovoltaico deben ser mejorados incrementando la fotocorriente.

RESUM

Hom presenta una anàlisi experimental detallada de la interfase Si monocristall-electròlit aquós en obscuritat i il·luminat per una de les cares del semiconductor. Hom estudia variables com és ara la longitud d'ona i la intensitat de la llum, la concentració i el pH de l'electròlit, la superfície il·luminada del semiconductor, etc. La conclusió és que els rendiments del dispositiu fotovoltaic han d'ésser millorats incrementant el fotocorrent.

SUMMARY

A detailed experimental analysis of the interface. Si monocrystal aqueous electrolyte in darkness and illuminated from one of the sides of the semiconductor is presented. Such variables as wave length and intensity of light, concentration and pH of the electrolyte, surface of the semiconductor etc., are studied. It is concluded that photovoltaic device efficiencies must be improved through photocurrent increase.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los más importantes desafíos que se plantean hoy día para la explotación de la energía solar es la elaboración de sistemas de conversión mixtos, es decir, sistemas que generan simultáneamente energía eléctrica y térmica, utilizando para ambos fines la misma superficie. De lo contrario en ciertas aplicaciones, tales como en viviendas, se requiere la utilización de una determinada superficie para generar electricidad y otra distinta para utilización térmica de la energía solar. Sistemas mixtos como los que acabamos de mencionar se pueden obtener combinando células solares de Si monocristal con concentradores de radiación (lentes de Fresnel o espejos de Winston) y un sistema de refrigeración por agua para evitar el calentamiento de las células y aprovechar la energía térmica que, de otra forma, debe ser disipada.

Por otra parte, las células solares de silicio sólo convierten una fracción de la energía contenida en el espectro solar (aproximadamente un 50 % para $\lambda < 1.1 \mu\text{m}$) y el resto debe ser disipado en forma térmica, lo que normalmente constituye pérdida cuando se está hablando de conversión fotovoltaica. Un sistema mixto muy conveniente sería aquel que aprovecharse todo el espectro solar, una fracción para conversión en electricidad y otra en energía térmica. Evidentemente, un sistema tal como una central heliostática cumple este requisito, pero tienen el inconveniente de que a la hora de generar electricidad se han de hacer varias transformaciones (energía térmica a mecánica y a eléctrica), lo que sucesivamente reduce los rendimientos.

La ventaja de un sistema mixto sobre una central heliostática es más patente en sistemas de baja potencia, donde una central térmica solar es difícilmente justificable.

El efecto Becquerel, conocido también como efecto fotoelectroquímico, fue el primero de los efectos fotovoltaicos descubiertos (1839).¹ Este efecto consiste en el cambio de potencial de un electrodo semiconductor (en circuito abierto) o en la corriente que fluye (en cortocircuito) cuando se ilumina la interfase de separa-

ción de un semiconductor y un electrolito líquido. El efecto existe y presenta características propias si el electrodo es metálico y no semiconductor. Pero, para efectos de conversión de energía solar, la utilización de semiconductores como electrodos es sumamente ventajosa. Por lo tanto, en lo que sigue consideraremos efecto Becquerel en semiconductores exclusivamente.

2. FUNDAMENTO

La definición que antes hemos citado incluye, en general, los llamados efectos fotovoltaicos y los fotogalvánicos. Sin embargo, aunque ambos son fenómenos fotoquímicos, se diferencian notablemente en cuanto que operan según mecanismos totalmente diferentes. El efecto fotovoltaico opera a través de la excitación directa de un electrón por fotón para producir electricidad (en el caso que nos ocupa esto ocurre en el semiconductor); el efecto fotogalvánico opera a través de la excitación de una molécula por un fotón que induce reacciones químicas para dar productos energéticamente más altos.² En el primero, la carga se propaga a través de procesos electroquímicos que tienen lugar, principalmente, en la interfase; en el segundo, los productos altamente energéticos pierden su energía a través de reacciones químicas o procesos endergónicos.

Una revisión bibliográfica del efecto fotovoltaico en semiconductores compuestos fue publicada por WILLIAMS en 1960.³ Desde entonces se han hecho varias patentes de células solares que utilizan este efecto.^{4,5} Por otro lado, el trabajo que se ha hecho sobre interfases semiconductor-electrolito líquido es abundante y recientemente se han publicado algunas revisiones sobre el tema.⁶⁻¹¹ Sin embargo, en estos trabajos se ha dedicado muy poca atención a la posible utilización de estos procesos para la conversión directa de energía solar en eléctrica.

1. E. BEQUEREL, *Compt. Rend.*, 9, 561, 1839.
2. W. D. K. CLARK y J. A. ECKERT, *Solar Energy*, 17, 147, 1975.
3. R. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.*, 32, 1505, 1960.
4. N. N. WINOGRADOFF y H. K. KESSLER, U. S. Patent 3.271,198, 1966.
5. *Ind. Res.*, 5, 34, 1976.
6. H. GERISCHER, *Surf. Sci.*, 13, 265, 1965.
7. H. GERISCHER, *Surf. Sci.*, 18, 97, 1969.
8. H. GERISCHER, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Edit. por P. Delahay, Interscience, N. Y. 1961, pp. 139-232.
9. H. GERISCHER, *Physical Chemistry, an Advanced Treatise*, IX-A, Edit. por Eyrings, Handerson and Jost, Academic Press, N. Y., 1970, pp. 463-542.
10. V. A. MYAMLIN y Y. V. PLESKOV, *Electrochemistry of Semiconductors*, Plenum Press., N. Y., 1967.
11. P. J. HOLMES, *The Electrochemistry of Semiconductors Academic Press*, N. Y., 1962.

3. EXPERIMENTAL

La situación experimental que vamos a discutir queda esquematizada en la figura 1, parte superior. Los pares electrón-hueco generados por fotones son separados por el campo eléctrico existente en la zona de carga espacial, dando origen a un fotovoltaje superficial. La situación física, principalmente estructura de bandas del sistema, está representada en la parte inferior de la figura. En ella se indican los dos tipos de procesos más importantes que pueden tener lugar en la interfase semiconductor-electrolito. Eg es la anchura de banda prohibida en el semiconductor y V_{sc} el doblamiento de bandas o máximo fotopotencial. Es posible identificar los principales «hechos» a tener en cuenta para desarrollar una célula solar tecnológicamente útil. Estas características afectan principalmente a la eficiencia de la célula y a su estabilidad.¹² Brevemente, estos hechos son:

a) Para tener una alta eficiencia cuántica en la producción de una elevada corriente de cortocircuito es necesario que la luz incidente sea fuertemente absorbida en la zona de carga espacial superficial, es decir:

$$\alpha \gtrsim \frac{1}{W} \text{cm}^{-1}$$

donde α es el coeficiente de absorción de la luz del semiconductor y W es la anchura de la zona de carga espacial. Esta anchura está determinada, esencialmente, por el semiconductor y por el contacto semiconductor-electrolito líquido. Bajo el punto de vista del semiconductor se requiere un dopaje ligero, $n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, y un semiconductor de «gap» directo. En cuanto al contacto semiconductor-electrolito líquido se requiere la mayor facilidad para el intercambio de carga, es decir un proceso de contacto ocurriendo en la oscuridad.

b) El doblamiento de las bandas en la superficie del semiconductor debe ser máximo, puesto que este parámetro representa el máximo valor que se puede obtener en la tensión de circuito abierto bajo iluminación de alta intensidad. Este doblamiento de bandas está determinado por la pareja semiconductor-electrolito, y es un fenómeno de oscuridad.

c) La anchura de la banda prohibida del semiconductor se

debe elegir de forma que se aproveche el máximo del espectro solar. El doblamiento de las bandas es menor que la anchura de la banda prohibida, mientras que el flujo de fotones que se puede absorber es una función monótona decreciente de la anchura de la banda prohibida. Por combinación de ambas consideraciones se deduce un valor teórico óptimo de la anchura de banda prohibida entre 1.0 y 1.8 eV.

d) La reacción electroquímica que tiene lugar a través de la interfase semiconductor-electrolito líquido, y que realiza la transmisión de carga eléctrica, no debe ser destructiva de la superficie del semiconductor ni suponer consumo del electrolito líquido. Al mismo tiempo, esa reacción no debe imponer un límite al ritmo de transferencia de carga a niveles de irradiación normales.

e) Los sobrepotenciales o sobretensiones de los electrodos deben minimizarse.

f) La resistencia del electrodo y del electrolito deben minimizarse. Es el mismo problema que se presenta al poner los contactos a las células solares de Si, cuya resistencia debe reducirse para tener la mínima pérdida de potencial.

Antes de entrar en la exposición concreta de algunos hechos físicos merece la pena hacer unos comentarios sobre la economía del dispositivo y su construcción. El mecanismo físico-químico de este tipo de células solares no requiere el uso de un material monocristalino como en las células solares de Si (para obtener longitudes de difusión de los portadores minoritarios que sean largas). Tampoco se exige la preparación de una unión p-n, evitándose el proceso y la tecnología involucrada. Entonces, básicamente, las exigencias del material son: un espesor del orden de unas pocas veces el inverso del coeficiente de absorción y una concentración de portadores razonablemente baja ($n \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Por tanto son utilizables películas evaporadas en vacío, creadas anódicamente, etcétera.

Por otra parte, un electrolito acuoso parece lo más deseable por la abundancia del H_2O . Sin embargo, solventes orgánicos, como metanol, etanol, etc... son abundantes y baratos. La elección del electrolito estará determinada esencialmente por el punto d, antes citado, y el semiconductor que se use.

Como hemos visto, las condiciones anteriores, principalmente la a y la b, dependen en gran parte de las propiedades de la estructura S-E.L. y, por lo tanto, de su comportamiento en oscuridad.

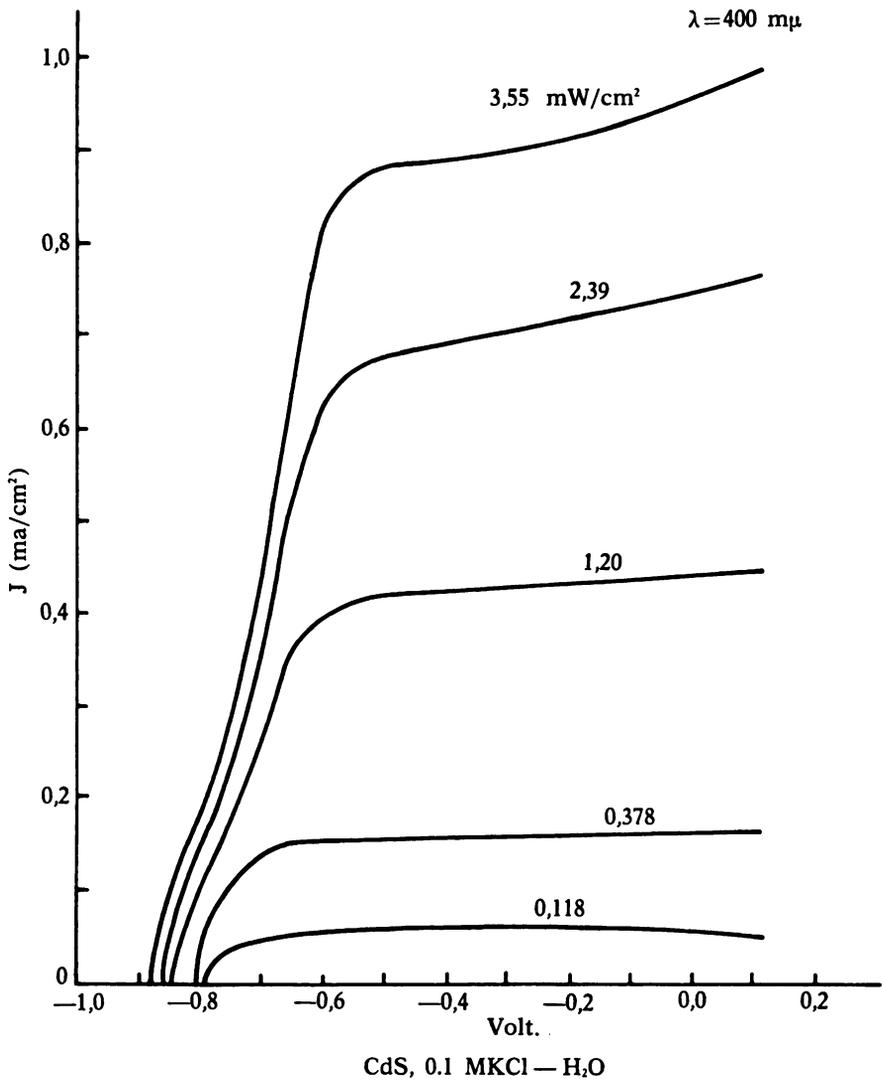
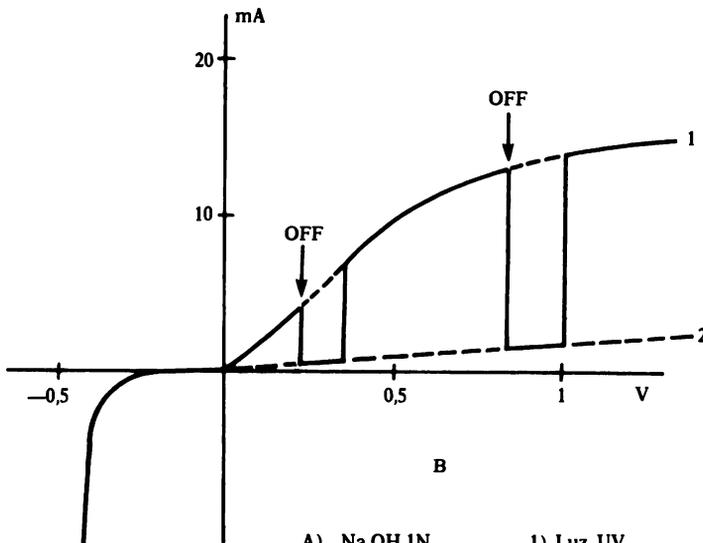
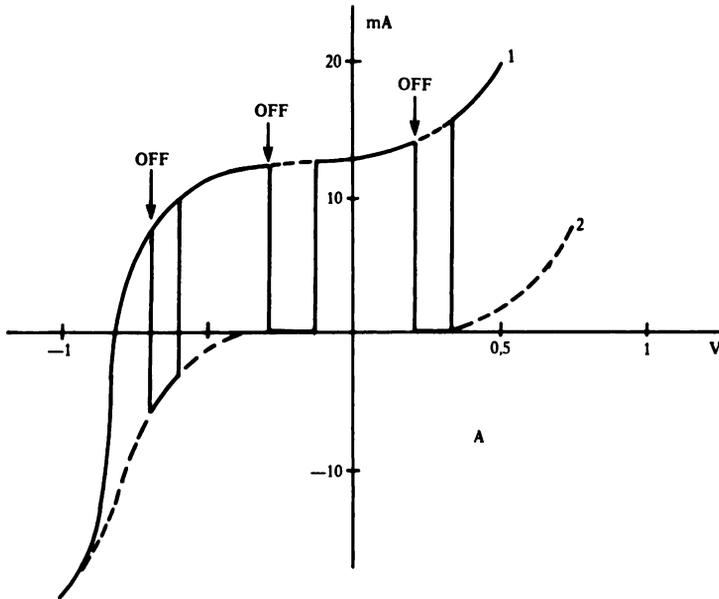


FIGURA 2



A) Na OH 1N 1) Luz UV
 B) H₂ SO₄ 1N 2) Oscur.

Efecto Becquerel TiO₂

FIGURA 3

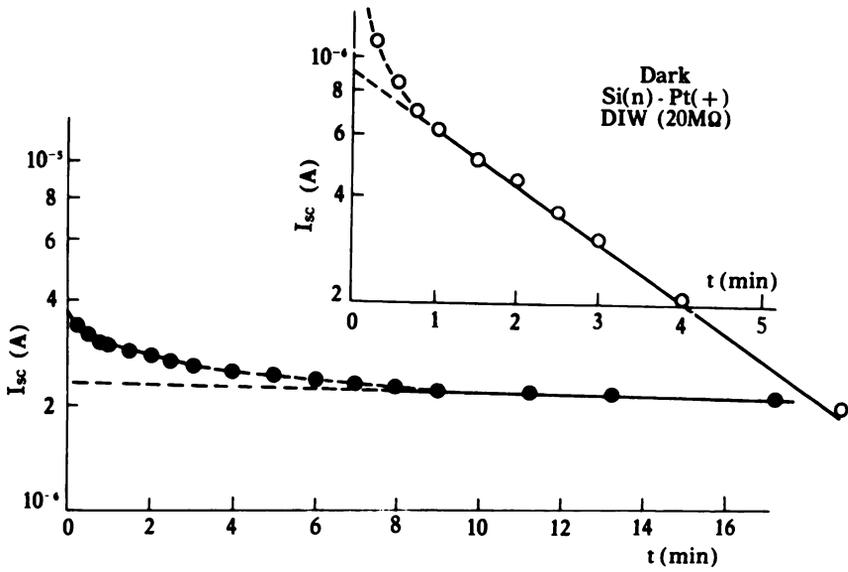
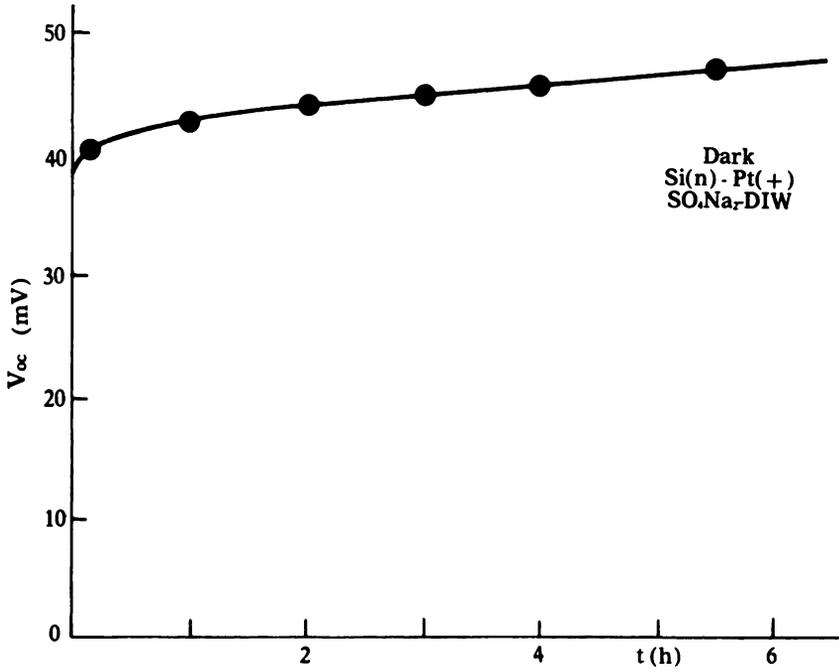


FIGURA 4

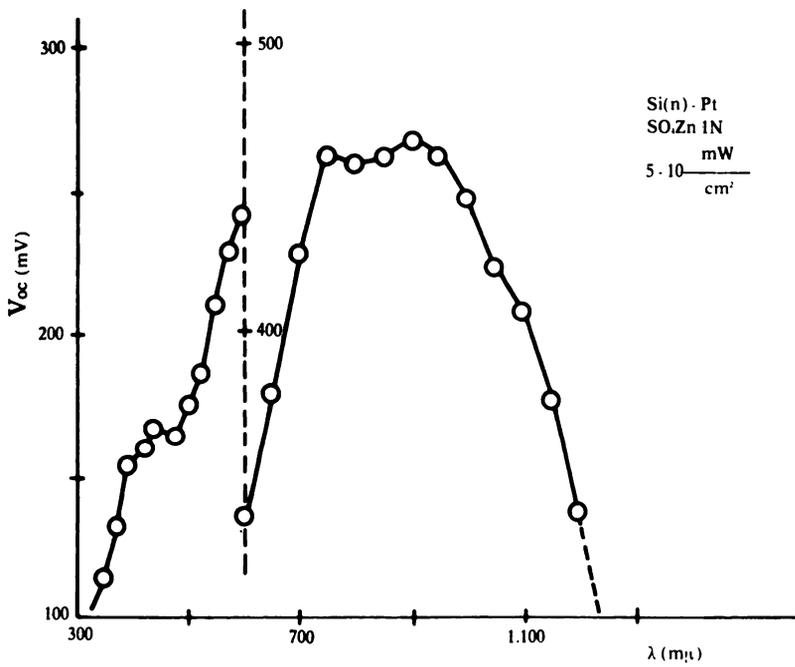
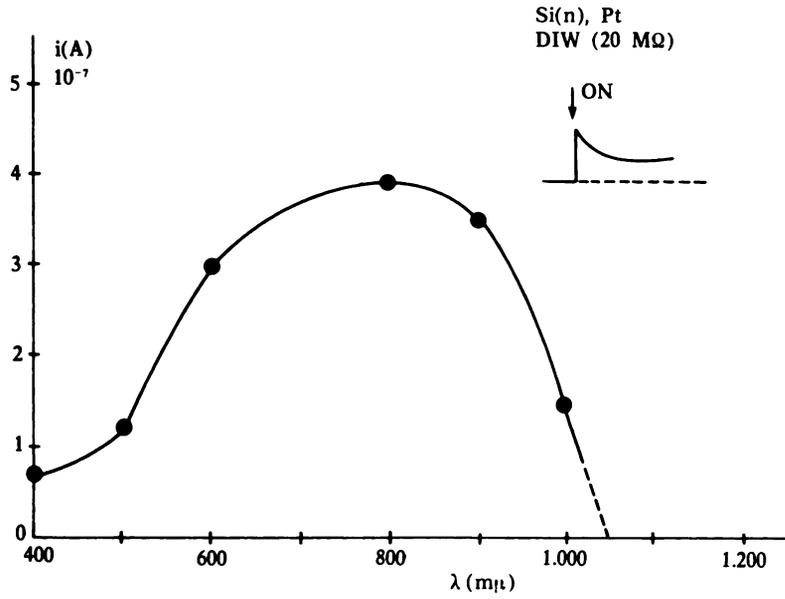


FIGURA 5

4. RESULTADOS

En relación con la instalación experimental que se muestra en la figura 1 se ha utilizado el siguiente equipo: Como fuentes de luz, monocromadores Bausch and Lomb y Spex de distinta intensidad y resolución. Filtros de corte y neutros, de Corning y Corion, respectivamente. En algunos experimentos se ha usado un láser de He-Ne de baja potencia. Se midieron las corrientes eléctricas con un picoamperímetro Keithley mod. 414.S y las tensiones con un osciloscopio Tektronik aumentando adecuadamente la impedancia de entrada con una sonda $\times 10^3$.

Se han utilizado obleas de Si tipo «n» y «p» procedentes de Wacker y Topsil.

El efecto fotovoltaico en células Becquerel obtenido con diferentes semiconductores se ilustra en las figuras 2 y 3, según resultados de ANDERSON y CHAL,¹² y CLECHET y ot.¹³ La figura 2 muestra la influencia de la intensidad de la luz sobre la característica I-V en una célula de CdS y electrolito acuoso de KCl. La iluminación se realiza con luz monocromática $\lambda=400$ m μ . Los resultados son muy prometedores, aunque la utilización de semiconductores compuestos presenta el inconveniente de su descomposición y, por tanto, su agotamiento. Se ha observado que en una célula con CdS, la superficie del semiconductor se cubre de S, en tanto que en el electrolito aparecen concentraciones crecientes de Cd.

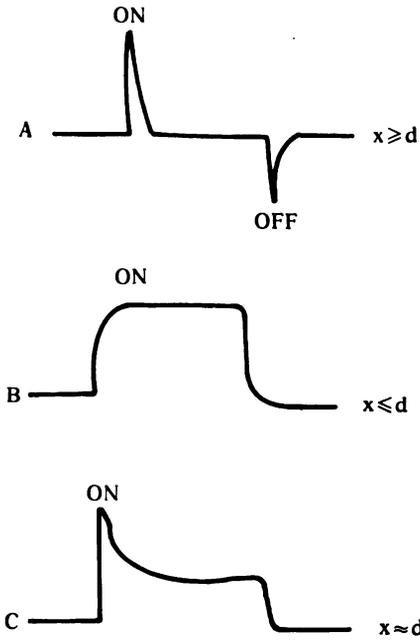
En la figura 3 se muestran resultados obtenidos con semiconductores más estables, tales como TiO₂. La influencia de luz UV sobre la característica I-V cuando el TiO₂ está sumergido en medio alcalino (parte superior figura) o en medio ácido (parte inferior), es sumamente repetitiva. Los valores de tensión en circuito abierto son generalmente altos. Los valores de la corriente en cortocircuito son menores que los correspondientes a células de Si monocristal.

La misma conclusión se obtiene con nuestros resultados en Si. El problema más importante a resolver es la mejora de la corriente en cortocircuito. Para ello se presenta como necesario un mejor conocimiento básico del sistema.

El sistema electrolítico presenta un comportamiento complejo en oscuridad, que no ha sido estudiado con detalle y para el cual no se posee una explicación completa. Aunque no nos vamos a detener en este punto, queremos mostrar algunos resultados. En

12. W. W. ANDERSON, y Y. G. CHAI, *Energy Conversion*, 15, 85, 1976.

13. P. CLECHET, F. JUILLET, J. R. MARTIN y R. OLIVER, *Proceedings of the International Conference on Solar Electricity*, Toulouse, march, 1976, p. 445.



Anchura zona carga espacial, de penetración fotón, x

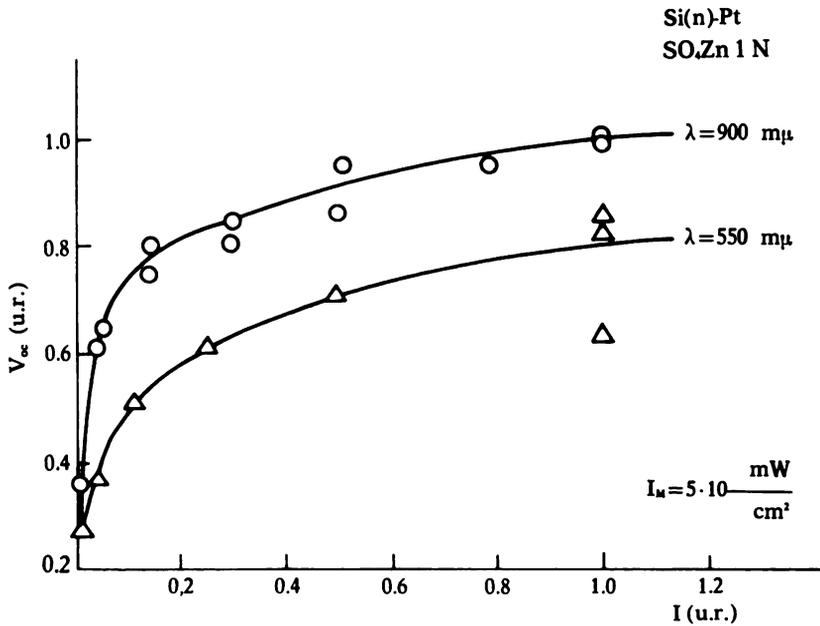


FIGURA 6

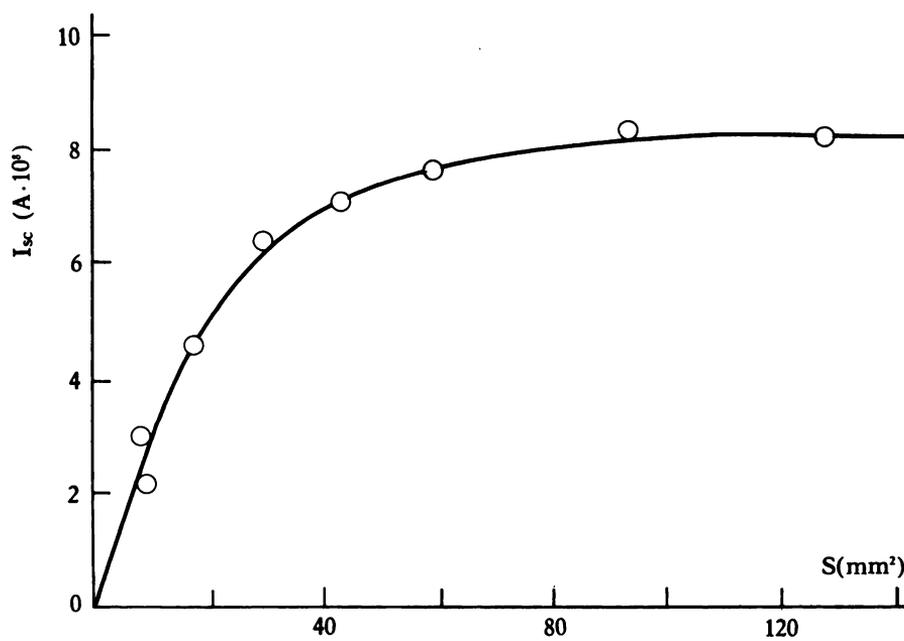
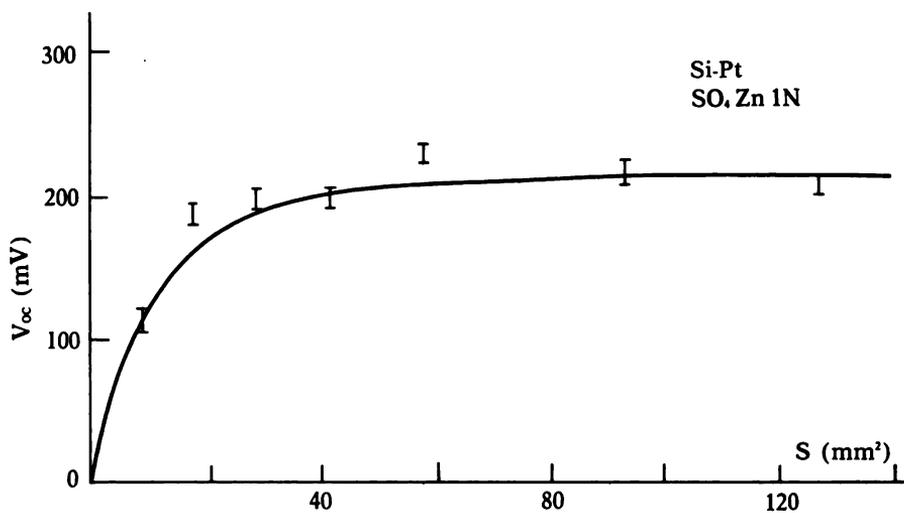


FIGURA 7

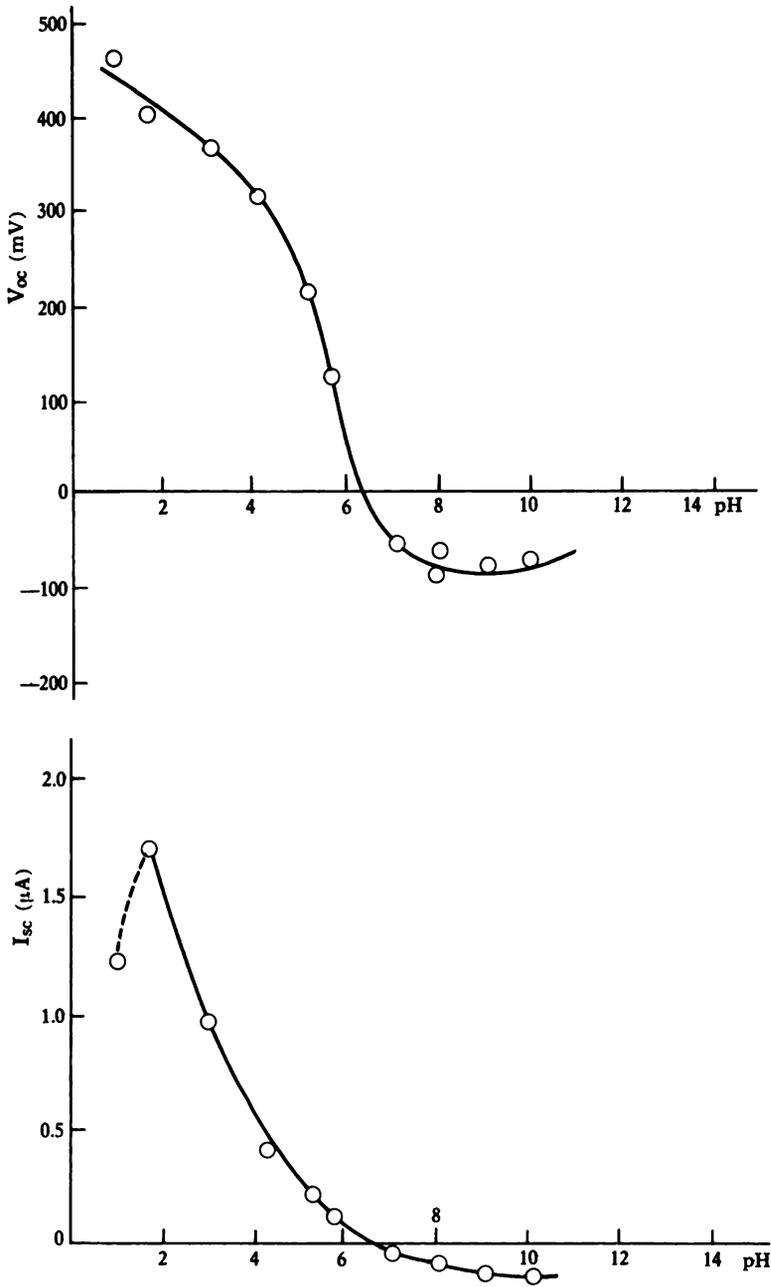


FIGURA 8

la figura 4 se ha representado la tensión en circuito abierto y la corriente en cortocircuito en oscuridad. Como se puede ver por el análisis exponencial de la figura, el intercambio de carga se realiza a través de más de un proceso.

En la figura 5 se ha representado la respuesta espectral en corriente y tensión de la célula Becquerel con Si y agua desionizada (DIW) o SO_4Zn . El máximo para ambos parámetros se obtiene en longitudes de onda próximas a 900 m μ . Las curvas no están normalizadas ni corregidas por la emisión espectral de las lámparas del monocromador. Las intensidades luminosas en estos experimentos son bajas, unas 10-20 veces menor que en condiciones AM1. Aún así, se puede observar como las fotocorrientes son sumamente bajas.

La tensión en circuito abierto, V_{oc} , varía muy poco con la intensidad de la luz, tal como se muestra en la figura 6.

Este resultado es acorde con los que se obtienen en otros sistemas fotovoltaicos. Tal como se indica en la parte superior de la figura 6, la respuesta del sistema varía en forma con el tiempo según la penetración del fotón (longitud de onda de la radiación); aunque esta interpretación es puramente cualitativa.

Junto a los parámetros puramente físicos, tales como los anteriores, se han estudiado otros de índole geométrica y de diseño. En la figura 7 se muestra la dependencia de la tensión en circuito abierto y corriente en cortocircuito con la superficie iluminada de Si. No disponemos de una explicación sencilla de este resultado, que de alguna forma significa la existencia de procesos de saturación.

Finalmente queremos comentar nuestros resultados en relación a las características del electrolito utilizado. El parámetro más significativo es el pH de la solución. Su influencia sobre los valores de V_{oc} e I_{sc} se muestra en la figura 8. Como se puede ver, es conveniente utilizar soluciones ligeramente ácidas, siempre que no ataquen al electrodo semiconductor.

En conclusión podemos decir que hay dos problemas técnicos importantes que se deben resolver: la estabilidad química del sistema y la mejora de las fotocorrientes. Se deben estudiar con más detalle problemas de geometría y diseño.