

## CELDA SOLARES DE PELICULA DELGADA EN BASE A OXIDOS SEMICONDUCTORES: $Ti_3O_5$ , $Bi_2O_3$

Sandro Rodríguez, Luis Gutiérrez Rivera, Guido Castillo Ocaña, Cesar Maldonado, Aníbal Valera Palacios  
Laboratorio de Óptica, Facultad de Ciencias - Universidad Nacional de Ingeniería  
E-mail: avalera@uni.edu.pe

### RESUMEN

*En este trabajo se presentan los primeros resultados de la elaboración y caracterización de celdas solares de película delgada en base a óxidos semiconductores: Unión Schottky Oxido de Titanio ( $Ti_3O_5$ ) y Aluminio (Al), Unión pn Oxido de Bismuto ( $Bi_2O_3$ ) y Oxido de cobre ( $Cu_2O$ ). Las películas de óxido de titanio (p) fueron elaboradas por el Método de evaporación al vacío. Las películas de óxido de Bismuto (n) fueron elaboradas por tratamiento térmico de capas de Bismuto evaporadas al vacío. Se presentan los resultados de las mediciones efectuadas en las películas semiconductoras de óxido de titanio y óxido de Bismuto y la eficiencia cuántica espectral resultante de las celdas solares construidas. Finalmente se presenta la interpretación teórica de los resultados observados.*

### ABSTRACT

*In this work, we present our first results in the elaboration and characterization of thin film solar cells based on oxide semiconductors: Schottky junction Titan oxide ( $Ti_3O_5$ ) and Aluminium (Al), pn junction Bismuth oxide ( $Bi_2O_3$ ) and Copper oxide ( $Cu_2O$ ). The titan oxide films (p) were elaborated by vacuum evaporation. The Bismuth oxide films (type n) were elaborated by thermal treatment of Bismuth films obtained by vacuum evaporation. We show results of the measurements done on our titan oxide and Bismuth oxide films and the spectral quantum efficiency response of the obtained solar cells. Finally we present the theoretical interpretation of the observed facts.*

### INTRODUCCION

En una última publicación de nuestro grupo [1], hemos presentado las ventajas técnicas del semiconductor óxido de titanio ( $TiO_2$ ) en la elaboración de celdas solares. En ese trabajo se describió el método de deposición coloidal en la construcción de una celda solar tipo Unión Schottky.

En el presente trabajo presentamos los primeros resultados de la elaboración de películas semiconductoras de óxido de titanio ( $Ti_3O_5$ ) por el método de evaporación al vacío y su aplicación a la construcción de celdas solares.

Las películas del óxido de titanio elaboradas por este método tienen propiedades semiconductoras notablemente diferentes de las conocidas para  $TiO_2$ , como se verá a continuación.

Experimentalmente hemos encontrado, en base a este nuevo material, efecto fotovoltaico con distintas uniones rectificantes (Al, Cu, Fe,  $TiO_2$ ), de las cuales trataremos sólo el primer caso en este artículo.

En este trabajo se describe, asimismo, los primeros resultados de la elaboración de películas semiconductoras de óxido de Bismuto ( $Bi_2O_3$ ) por el método de tratamiento térmico de películas de bismuto evaporadas al vacío y su aplicación a la construcción de celdas solares.

### FUNDAMENTO TEORICO

En anteriores trabajos y publicaciones [1,2,4], desarrollados por nuestro grupo hemos fundamentado ampliamente diversas propiedades físicas de semiconductores, como son las propiedades ópticas eléctricas, etc., motivo por el cual nos limitamos en este reporte a especificar y discutir los resultados obtenidos.

### PARTE EXPERIMENTAL

En esta sección describimos los métodos seguidos en la elaboración y caracterización de muestras fotovoltaicas en base a óxido de titanio y óxido de Bismuto.

## ELABORACION DE MUESTRAS.

### A. Substratos

Los recubrimientos se realizaron alternativamente, de acuerdo a los fines específicos, sobre diversos substratos:

- \* Láminas de vidrio
- \* Láminas de vidrio metalizadas
- \* Láminas metálicas pulidas

En cada caso los substratos fueron sometidos a un tratamiento de limpieza previo.

### B. Películas semiconductoras

#### Oxido de Titanio: $Ti_3O_5$ .

Para la elaboración de una película semiconductoras de óxido de titanio ( $Ti_xO_y$ ) se parte de la evaporación de óxido de titanio ( $TiO_2$ ) granular de grado q.p., obteniéndose películas [5] de un espesor promedio de 1 a 4  $\mu m$ .

Las mejores uniones fotovoltaicas ( $Ti_xO_y/Al$ ), se elaboraron a partir de muestras de ( $Ti_xO_y$ ) sobre substratos de aluminio, sobre las cuales se evaporó como contacto una película semitransparente (0,1  $\mu m$ ) de hierro (Fe), por donde penetra la luz a la unión (Figura 1).

#### B2: Oxido de Bismuto

Para la elaboración de una película semiconductoras de óxido de Bismuto ( $Bi_2O_3$ ), se parte de la evaporación de bismuto metálico sobre capas semiconductoras de óxido de cobre ( $Cu_2O$ ), obteniéndose películas [7] de un espesor promedio de 1  $\mu m$ .

Luego de formadas las películas de Bismuto se someten a tratamiento térmico por una hora a 300°C, transformándose en el semiconductor  $Bi_2O_3$ .

Las mejores uniones fotovoltaicas ( $Bi_2O_3 / Cu_2O$ ), se elaboraron a partir de muestras metálicas de cobre con recubrimientos de óxido de cobre, cuyas características serán motivos de una próxima publicación [8].

En la figura 2 se muestra de manera esquemática el diseño construido. Sobre la capa de  $Bi_2O_3$  se evaporó, a modo de contacto ohmico una película semitransparente (0,1  $\mu m$ ) de plata (Ag), por donde penetra la luz a la unión.

## MEDICIONES DE DIFRACCION DE RAYOS X

Mediciones de difracción de rayos x efectuadas con un equipo Philips X'pert - MPD (Dra. Susana Petrick / FC / UNI) en las muestras de óxido de titanio producidas por evaporación, indican que el material elaborado es esencialmente  $Ti_3O_5$  en forma policristalina (Figura 3).

En las muestras de óxido de Bismuto producidas según el método descrito, el análisis de rayos x, indica que el material elaborado es esencialmente  $Bi_2O_3$  en forma policristalina (Figura 4).

## MEDICIONES DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

Las medidas de conductividad eléctrica se efectuaron sobre las muestras semiconductoras depositadas sobre plaquitas de vidrio, con contactos superficiales, obteniéndose así para  $Ti_3O_5$  el comportamiento exponencial característico de un semiconductor [5]:

$$R = 143,85 \exp(4085,9/T) \Omega$$

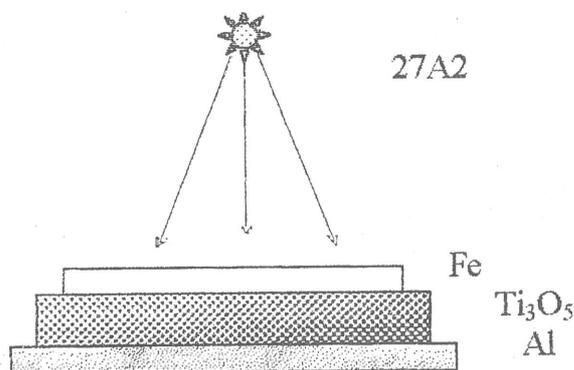


Fig 1 Diagrama esquemático de la configuración fotovoltaica ( $Ti_3O_5/Al$ ), construida /UNI

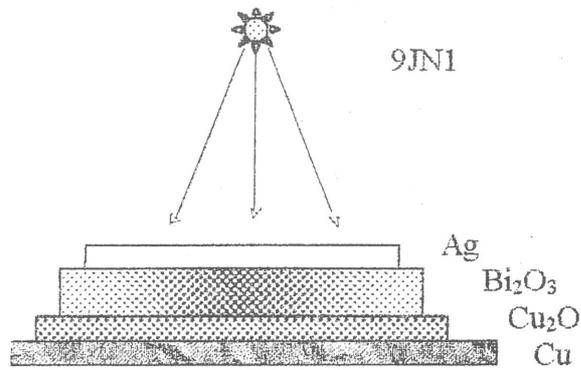


Fig 2 Diagrama esquemático de la configuración fotovoltaica  $Bi_2O_3 / Cu_2O$ , construida en la UNI

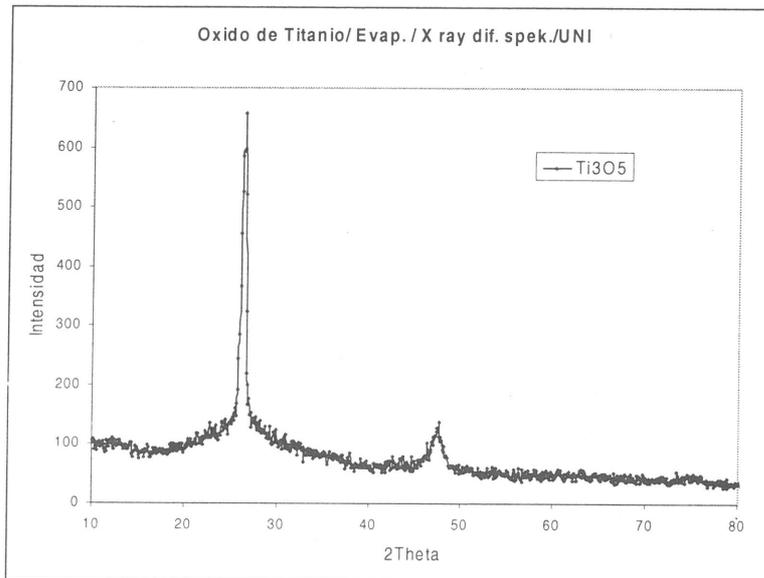


Fig. 3 Espectro de difracción de rayos x (Cátodo de Cobre), de una muestra de Oxido de titanio elaborado por el método de evaporación al vacío. /S. Petrick/FC/UNI

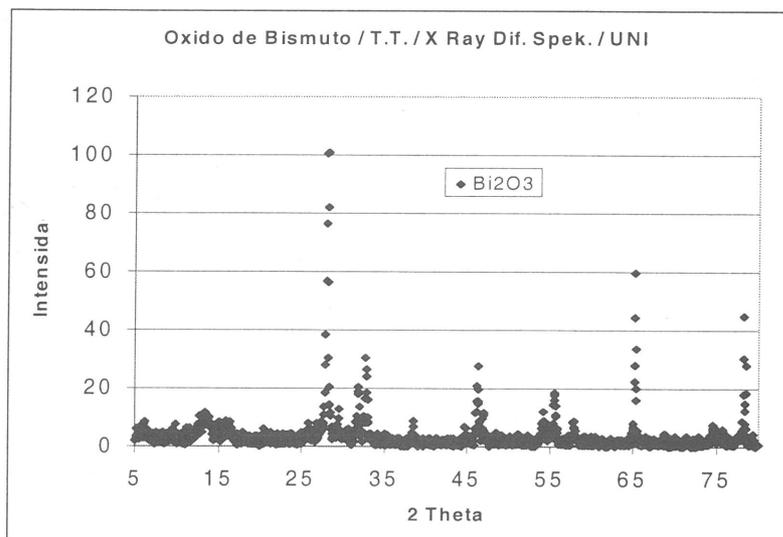


Fig. 4 Espectro de difracción de rayos x (Cátodo de Cobre), de una muestra de Oxido de Bismuto elaborado por el método de tratamiento termico. /S. Petrick/FC/UNI

Correspondiendo así, una energía de activación  
 $E_A = 352 \text{ meV}$

De manera análoga, para las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se obtuvo [7] la dependencia:

$$R = 1,8124 \times 10^{-4} \exp(3545,3/T) \Omega$$

Lo que corresponde a la energía de activación:

$$E_A = 306 \text{ meV}$$

### MEDICIONES DEL TIPO DE SEMICONDUCTOR

Mediciones sistemáticas de efecto Seebeck [5] indican claramente que el óxido de Titanio ( $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ) es un semiconductor tipo "p" y el óxido de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) es un semiconductor tipo "n" [7].

### MEDICIONES DE FOTOCORRIENTE ESPECTRAL

#### A) Espectrómetro de Fotocorriente espectral/ UNI

El equipo empleado en las mediciones de fotocorriente espectral [6] se muestra esquemáticamente en la figura 5, donde, la luz de una lámpara (Lamp) halógena se canaliza a través de un modulador mecánico (Chopper), pasando luego por un monocromador (Monoc.), cuyo rango de operación es de 0,7 eV a 3 eV, luego del cual la radiación monocromática es enfocada sobre la muestra a analizar.

La respuesta en fotocorriente de la muestra es dirigida a un amplificador Lock-In y de aquí a una PC, donde la señal es finalmente almacenada y procesada.

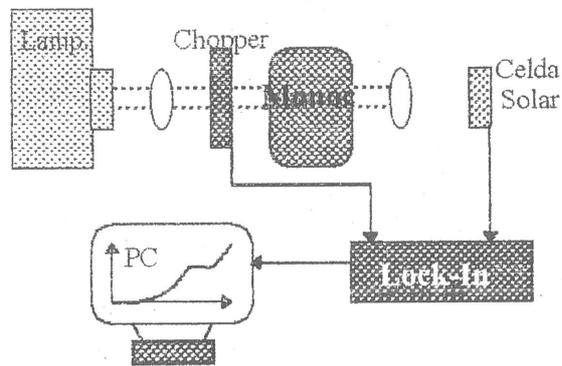


Fig. 5 Diagrama esquemático del arreglo experimental empleado en la medición de la respuesta espectral de Celdas solares.

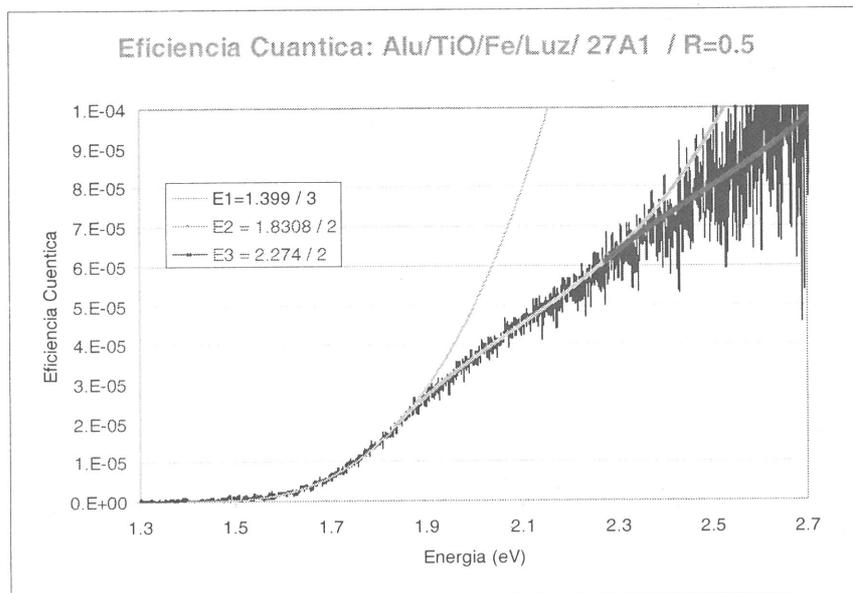


Fig. 6 Respuesta de Eficiencia cuántica de una unión fotovoltaica ( $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{Al}$ ) Muestra 27A1, desarrollada en la UNI [5].

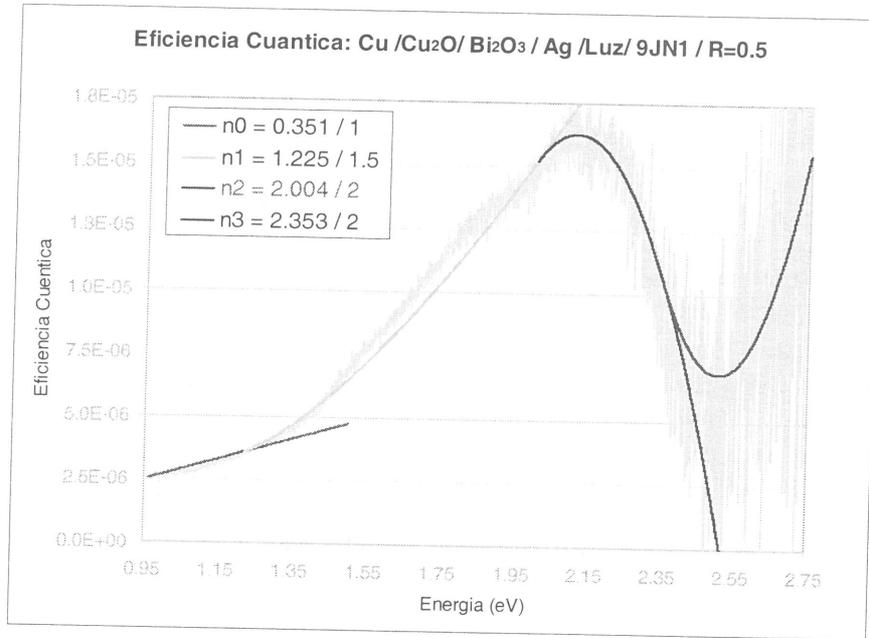


Fig. 7 Respuesta de Eficiencia cuántica de una unión fotovoltaica ( $Bi_2O_3 / Cu_2O$ ) Muestra 9JN1, desarrollada en la UNI [7].

B) Respuesta de fotocorriente espectral de la Unión  $Ti_3O_5 / Al$ .

En la figura 6 se muestra un espectro de eficiencia cuántica de la fotocorriente resultante para la muestra 27A1 ( $Ti_3O_5 / Al$ ), cuyo análisis se efectúa en la parte correspondiente a la discusión de los resultados.

C) Respuesta de fotocorriente espectral de la Unión  $Bi_2O_3 / Cu_2O$ .

En la figura 7 se muestra un espectro de eficiencia cuántica de la fotocorriente resultante para la muestra 9JN1 ( $Bi_2O_3 / Cu_2O$ ), cuyo análisis se efectúa en la parte correspondiente a la discusión de los resultados.

Esta contribución, válida en el rango de 1,399 eV hasta aproximadamente 1,83 eV, se identifica como producto de la fotoactivación de electrones en el metal (Aluminio) y la inmediata traslación al semiconductor  $Ti_3O_5$  del ‘hueco’ residual por un efecto túnel clásico. Cabe mencionar, que antes de producirse la evaporación de la película de  $Ti_3O_5$ , el substrato de aluminio está expuesto al aire, produciéndose por tanto una pequeña capa intermedia aislante de óxido de aluminio, lo que justifica el efecto túnel observado. En la figura 8 se indica esta primera contribución (1) a la fotocorriente

### DISCUSION DE RESULTADOS

A) EFICIENCIA CUANTICA: Unión  $Ti_3O_5 / Al$ .

Como es usual en este tipo de análisis [1,4], la evaluación del espectro de eficiencia cuántica se realiza desde los rangos de energía más bajos, encontrándose así para la muestra indicada (27A2) una primera contribución a la fotocorriente de la muestra a partir de 1,399 eV, cuya eficiencia cuántica  $\eta_1$  es dada por la expresión:

$$\eta_1 = 2,3 \times 10^{-4} (h\nu - 1,399)^3$$

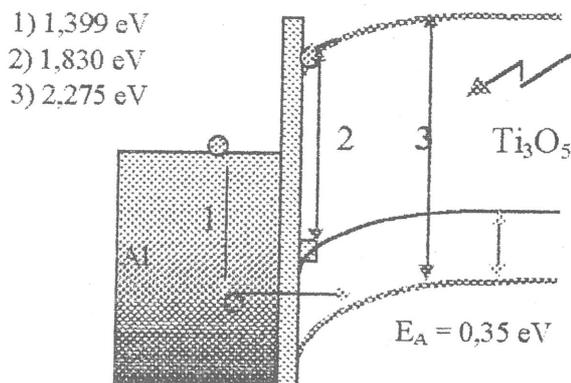


Fig. 8 Diagrama energético de la celda solar de Unión Schottky  $Al / Ti_3O_5$ . Muestra 27A2, con los datos de energía (en eV) encontrados por el Método de fotocorriente espectral [5].

Una segunda contribución a  $\eta$ , es encontrada en el rango de energía 1,83 eV a 2,27 eV, de signo contrario a la contribución anterior y que se deja cuantificar según la relación :

$$\eta_2 = - 4,76 \times 10^{-4} (h\nu - 1,831)^2$$

Esta contribución a la fotocorriente se identifica con una activación de electrones del lado del semiconductor  $Ti_3O_5$  (Proceso 2) y su inmediato aniquilamiento en la zona del empalme, debido al pozo de potencial ahí presente. El punto de partida de los electrones generados debería estar en ese caso aproximadamente a 0,44 eV sobre el borde de la banda de valencia del  $Ti_3O_5$ , lo cual se puede explicar con la presencia de estados interbanda en la zona cercana a la interfase, como se indica en la figura 8.

Esta última aseveración se justifica también por el hecho de la presencia en el semiconductor  $Ti_3O_5$  de niveles interbanda a una energía de activación 0,35 eV por arriba del borde de la banda de valencia, determinada por las medidas de conductividad eléctrica.

La contribución anterior se distorsiona a partir de 2,27 eV, produciéndose así una tercera contribución, de signo contrario a la primera y que se deja expresar por :

$$\eta_3 = - 2,7405 \cdot 10^{-4} (h\nu - 2,274)^2$$

correspondiendo así la energía de 2,274 eV al Gap efectivo del  $Ti_3O_5$  (proceso 3, Figura 8). Este amortiguamiento se identifica como la absorción del semiconductor  $Ti_3O_5$ , que corresponde a la ventana

de entrada de la luz.

Esta última aseveración es congruente con medidas de transmisión efectuadas en distintas muestras de  $Ti_3O_5$  y que serán motivo de otra publicación.

Finalmente, en la misma figura 6 se muestra el acople teórico de las 3 contribuciones descritas (Curvas continuas) en relación a la respuesta experimental (Curva dentada), de donde se puede observar la muy buena correspondencia existente.

### C) EFICIENCIA CUANTICA:

Unión  $Bi_2O_3 / Cu_2O$ .

De manera análoga al caso anterior, la evaluación del espectro de eficiencia cuántica se realiza desde los rangos de energía más bajos, encontrándose así para la muestra indicada (9JN1), una primera contribución a la fotocorriente de la muestra a partir de 0,350 eV, cuya eficiencia cuántica  $\eta_1$  es dada por la expresión:

$$\eta_1 = 4,13 \times 10^{-6} (h\nu - 0,35)$$

Esta contribución, válida en el rango de 0,35 eV hasta aproximadamente 1,2 eV, se identifica como producto de la fotoactivación de electrones en la interfase (Zona de la unión)  $Cu_2O / Bi_2O_3$ , generados a partir de niveles interfaciales y acelerados por el campo eléctrico presente. Este proceso se indica esquemáticamente en el diagrama energético de Bandas de la figura 9 (proceso 1)

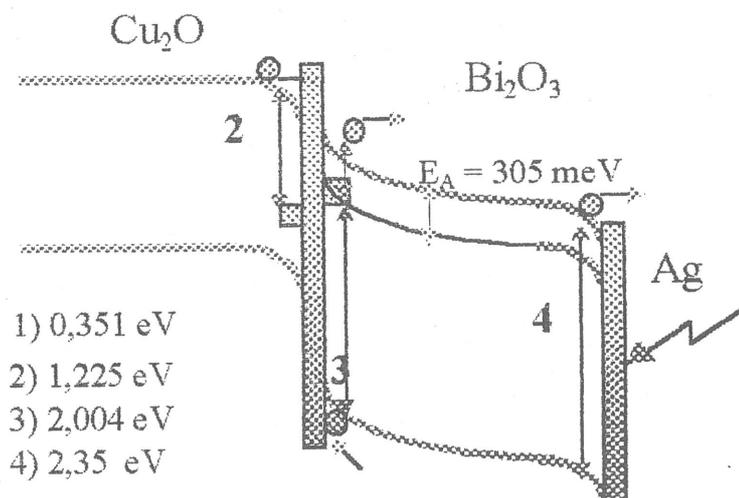


Fig. 9 Diagrama energético de la celda solar de Unión p/n  $Cu_2O / Bi_2O_3$ . Muestra 9JN1 con los datos de energía (en eV) encontrados por el Método de fotocorriente espectral.

Cabe mencionar, que la presencia de estos niveles interfaciales se justifica por la presencia de estados aceptores a la energía de  $E_A = 0,306$  eV por debajo de la banda de conducción en el semiconductor  $Bi_2O_3$ , determinados en las mediciones de conductividad eléctrica.

Una segunda contribución a la eficiencia cuántica  $\eta$ , se encuentra en el rango de energía 1,22 eV a 2 eV, del mismo signo que la contribución anterior y que se deja cuantificar según la relación :

$$\eta_2 = 1,22 \times 10^{-5} (h\nu - 1,23)^{3/2}$$

Esta contribución a la fotocorriente se identifica nuevamente como una traslación de electrones hacia el semiconductor  $Bi_2O_3$  fotogenerados en el semiconductor  $Cu_2O$ , (transición 2), muy probablemente a partir de estados interfaciales a 1,23 eV por debajo de la banda de conducción del semiconductor  $Cu_2O$ , que también han sido encontrados en otras configuraciones [8].

La contribución anterior ( $\eta_2$ ) se distorsiona a partir de 2 eV, produciéndose una contribución por defecto, de signo contrario a las dos primeras, la que se deja expresar por :

$$\eta_3 = - 1,012 \times 10^{-4} (h\nu - 2,004)^2$$

El signo negativo indica claramente, que se trata de un proceso de aniquilación de fotones. Este amortiguamiento se identifica como una absorción ocuriente dentro del semiconductor  $Bi_2O_3$ , muy probablemente en una transición a estados interfaciales a 2,004 eV por arriba de la banda de valencia (proceso 3, Fig. 9). Estos estados interfaciales son los mismos que generan la primera contribución, no obstante, en este caso los huecos generados son aniquilados al intentar cruzar la barrera, anulando así su efecto aditivo a la fotocorriente total.

Una cuarta contribución a la fotocorriente global ocurre a partir de 2,35 eV, de igual signo que las dos primeras, cuya eficiencia cuántica  $\eta_4$  se deja expresar por:

$$\eta_4 = 2,47 \times 10^{-4} (h\nu - 2,35)^2$$

El signo positivo indica que se trata nuevamente de una fotogeneración, la que se produce en el semiconductor  $Bi_2O_3$  en una transición Banda / banda al borde de la unión ohmica con plata (proceso 4, Figura 9). Constituyendo así el valor de 2,35 eV el Gap del semiconductor  $Bi_2O_3$ . Esta última conjetura se complementa muy bien con lo afirmado anteriormente respecto a la ubicación de un estado interfacial situado a 0,35 eV de la banda de conducción y 2,00 eV de la banda de Valencia del  $Bi_2O_3$  y también con resultados obtenidos en otros tipos de uniones de  $Bi_2O_3$  [7].

En el espectro mostrado en la figura 7 se acompaña el acople teórico de las 4 contribuciones descritas (curvas continuas) en relación a la respuesta experimental (Curva discontinua), de donde se puede observar la buena correspondencia existente.

Existen aún pequeñas contribuciones y/o alteraciones espectrales, que permiten afirmar que otros subniveles y/o estados participan en menor grado del proceso y cuya identificación será motivo de un próximo estudio.

## CONCLUSIONES

Entre las principales contribuciones realizadas en este trabajo se debe destacar:

- Se ha obtenido un nuevo material semiconductor ( $Ti_3O_5$ ) con propiedades diferentes del óxido tradicional ( $TiO_2$ ), destacando su tipo (p) y su Gap energético ( $E_G = 2,27$  eV)
- Se realizó una celda solar (tipo Schottky) en base a este nuevo material ( $Ti_3O_5$ )
- Se ha obtenido un nuevo material semiconductor ( $Bi_2O_3$ ) por el método de tratamiento térmico, con propiedades semiconductoras interesantes para celdas solares, destacando su tipo (n) y su Gap energético ( $E_G = 2,35$  eV)
- Se presentó una celda solar (tipo Unión p/n) en base a este nuevo material ( $Bi_2O_3$ ) y el semiconductor  $Cu_2O$ .

- Se evaluó e interpretó las respuestas fotovoltaicas de las celdas solares construidas, llegándose a formular su diagrama de bandas.

Cabe añadir que el trabajo aquí descrito se realizó íntegramente en los Laboratorios de la UNI, en base a los equipos y materiales disponibles en el.

## REFERENCIAS

1. C. Maldonado, G. Castillo, A. Valera. "Elaboración y caracterización de Celdas Solares de Unión Schottky: Dióxido de Titanio / Hierro ( $TiO_2 / Fe$ ). TECNIA, Vol. 10 N°1, Págs. 43-49, 2000
2. E. Fernández, C. Eyzaguirre, A. Valera. "Elaboración y caracterización física de Películas Semiconductoras de Silicio amorfo" TECNIA, Vol. 9, N° 1, Págs. 69-80, 1999
3. E. Fernández, "Elaboración y caracterización física de Películas Semiconductoras de Silicio amorfo hidrogenado" Tesis de Licenciatura / Física, FC / UNI, Febrero 2000
4. A. Valera "Energía Solar I" Ed. Hozlo, 394 Págs, UNI 1993
5. Rodríguez S. "Elaboración y caracterización de películas semiconductoras de óxido de titanio ( $Ti_3O_5$ ) y su aplicación a celdas solares" Reporte Interno, Lab. de Optica/ UNI Octubre 2000.
6. Castillo G.. "Automatización de Instrumentos científicos / Espectrómetro de Fotocorriente" Reporte Interno, Lab. de Optica/ UNI /Abril 2000
7. L. Gutierrez. "Elaboración y caracterización de películas semiconductoras de óxido de Bismuto ( $Bi_2O_3$ ) y su aplicación a celdas solares" Reporte Interno, Lab. de Optica/ UNI Octubre 2000.
8. O. Castañeda. "Elaboración y caracterización de películas semiconductoras de óxido de cobre ( $Cu_2O$ ) y su aplicación a celdas solares" Reporte Interno, Lab. de Optica/ UNI Octubre 2000.