

# CÈLULES SOLARS

## MATERIALS A UTILITZAR EN LA SEUA CONSTRUCCIÓ

En un cristall perfecte, a 0 K, els electrons estan fixats en les seues posicions d'equilibri per les forces electrostàtiques. Amb elles interaccionen amb els àtoms als què lliguen. Un cristall així seria un aïllant perfecte.

No obstant, en un metall, els electrons no enllacen uns determinats àtoms, poden moure's en el cristall i produir corrent elèctric quan s'hi aplica un voltatge.

En els semiconductors, un augment de temperatura produïx un augment de la seua conductivitat, açò és degut a que la banda d'energia prohibida que separa en ells les bandes de valència i conducció, és prou estreta - de l'orde d'uns pocs  $KT$  - perquè s'hi puguen observar canvis en la conducció per efecte tèrmic,

Tant els electrons promoguts a la banda de conducció com els buits deixats per estos en la banda de valència contribuïxen a la conducció.

La creació de portadors en excés pot fer-se també irradiant el material amb una radiació de freqüència tal que  $h\nu > \Delta\varepsilon$  on  $\Delta\varepsilon$  és la diferència entre l'energia més baixa en la banda de conducció i l'energia més alta dels estats de la banda de valència.

Podem conèixer este "gap" d'energia prohibida per a cada un dels semiconductors mesurant el seu espectre d'absorció

Al sotmetre un semiconductor irradiat a una diferència de potencial es produirà un corrent elèctric la densitat del qual és proporcional a la densitat de portadors lliures.

També la conductivitat dels semiconductors varia proporcionalment amb el nombre de portadors lliures, tant electrons com buits.

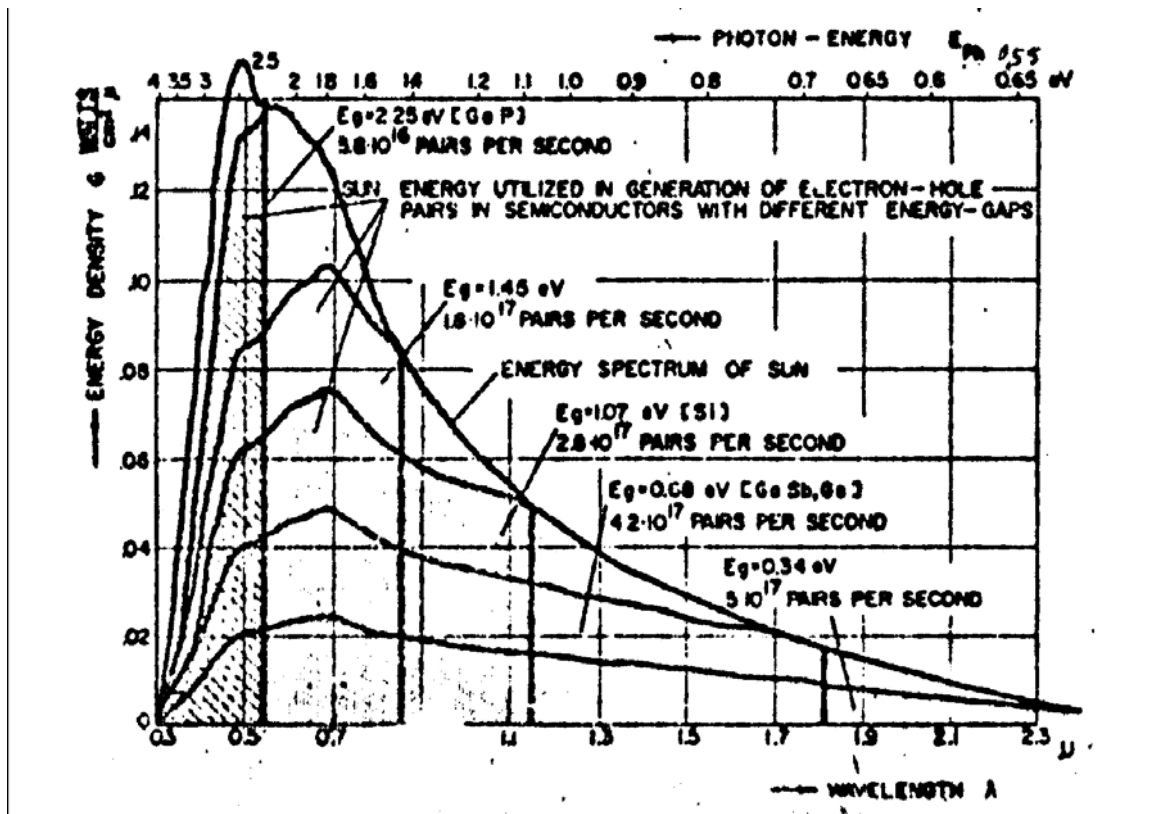


Fig 1

En la figura 1 es comparen les longituds d'ona lliardar per damunt de les quals els electrons passen a la banda de conducció.

També s'hi observa que la conductivitat augmenta amb la intensitat de la llum.

Una altra forma de proporcionar portadors per a la conducció en un cristall és introduint en ell àtoms que subministren més o menys electrons que els que requereix l'estructura ideal, obtenint en un cas un cristall de tipus p i en l'altre de tipus n. Per a obtenir el primer, haurem de dopar el cristall amb un element que dispose de més electrons que els necessaris per a cobrir les necessitats dels enllaços covalents amb els àtoms de cristall i per a obtenir el segon, haurà de dopar-se amb un element amb menys electrons dels necessaris per als enllaços.

Al dopar un cristall, a més d'augmentar la seua conductivitat, se'l convertix en receptor de buits o electrons, la qual cosa té la seua aplicació en les unions p-n que s'utilitzen en les cèl·lules fotovoltaïques, ja que els parells electró-buit induïts per la radiació ha d'evitar-se que tornen a recombinar-se, per a la qual cosa és útil la seua separació per mitjà del potencial creat en estes unions.

El cristall de tipus **n** pot absorbir més electrons encara que excedisquen dels necessaris per a enllaçar els àtoms pel fet que no hi ha neutralitat elèctrica; els de tipus **p** absorbixen buits.

Així, entre els terminals oberts d'una unió **p-n** s'obté una força electromotriu fotovoltaïca.

Entre els extrems del díode format per la unió **p-n** es crea un potencial fotovoltaic que

varia en magnitud per a cada semiconductor i que creix logarítmicament amb la intensitat de la radiació.

No obstant, el major voltatge obtenible és sempre menor que el gap de energia.

En una cèl·lula solar la llum incidix generalment sobre una làmina de tipus **n**, d'un grossor molt fi, i penetra prou en el cristall com per a crear parells *electró-buit* en les proximitats de la unió amb el cristall de tipus **p**. Per tant, el grossor de la làmina superior influïx en el rendiment i haurà de ser menor generalment de  $1\ \mu$ . Així, al irradiar la cèl·lula, la làmina de tipus **n** arreplegarà els electrons, mentre que la de tipus **p** arreplegarà els buits dels parells creats establint-se llavors la diferència de potencial dins del cristall.

Obtenim corrent elèctric amb un circuit que unisca elèctricament les lamines tipus **p** i **n**.

Així, els electrons de la làmina de tipus **n** poden moure's cap a la làmina de tipus **p**.

D'ací trobem diverses dificultats per a obtenir un bon rendiment de les cèl·lules:

- a) El semiconductor ofereix una resistència al pas del corrent quan va de les proximitats de les zones de tipus **n** i tipus **p** fins als punts en què el corrent entra en el circuit extern.
- b) Hi haurà més corrent quant major siga el contacte de les làmines amb el conductor, no obstant, la làmina superior ha d'oferir la major superfície possible a la radiació.
- c) El conductor haurà de ser un material amb la menor resistència possible, la qual cosa exigeix emprar-hi metalls molt cars com l'or o el platí.

En el procés pel qual un electró absorbeix un fotó poden considerar-se diversos casos:

1) Que el fotó siga prou energètic com perquè l'energia absorbida per l'electró baste per a promoure'l a la banda de conducció.

En este cas només s'aprofitarà l'energia suficient per a botar el *gap* i es perdrà la resta en forma de calor, disminuint el rendiment del dispositiu fotovoltaic.

Per a evitar esta pèrdua d'eficiència poden prendre's diverses mesures que s'apuntaran més tard.

2) La part de l'espectre de longitud d'ona prou llarga, relativament al *gap* del semiconductor considerat, no s'aprofitarà donat que els fotons no tindran prou energia com per a promoure els electrons a la banda de conducció.

Com es pot observar a la *figura 1*, on es mostra l'espectre de radiació de la llum solar a la superfície terrestre, i també la part de l'espectre utilitzable en la generació de parells *electró-buit* - en semiconductors amb *gaps* d'energia de 2'25, 1'45, 1'07, 0'68 i 0'34 eV - i el nombre de parells *electró-buit* generats, tot suposant que existisca un eix d'absorció recte on l'absorció siga completa i la reflexió nul·la.

De la *figura 1*, es dedueix que els materials amb *gap* més petit absorbeixen major part de l'espectre solar, no obstant això, són els que més energia desaproveiten per a la conversió fotovoltaica.

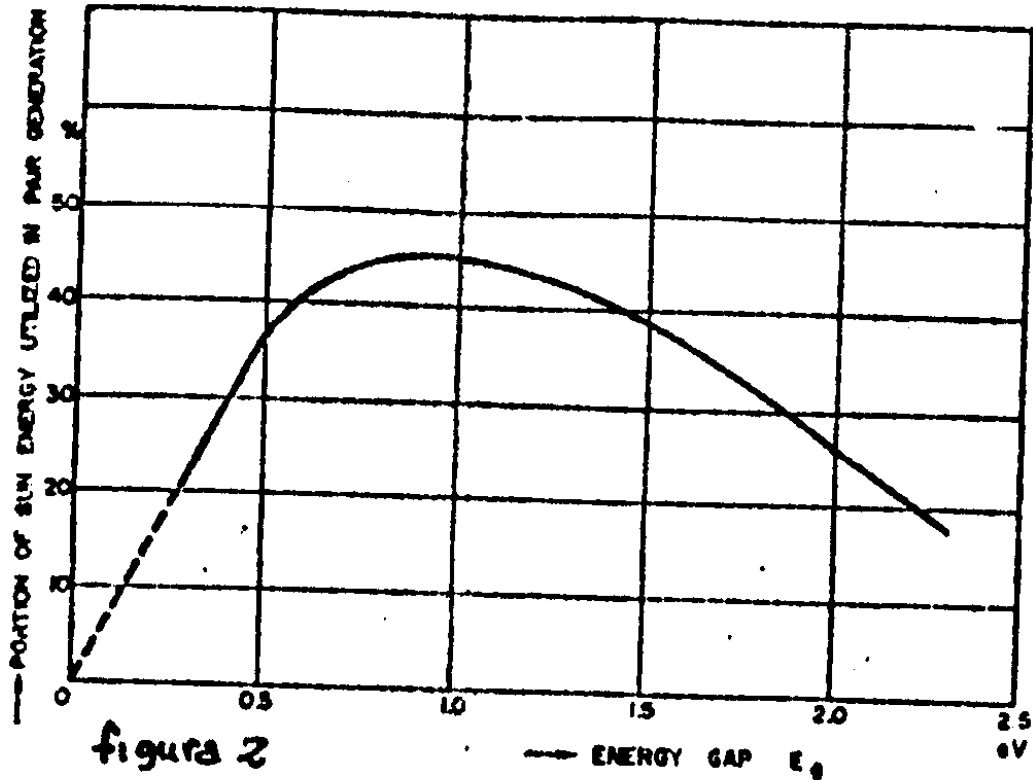


Fig 2

Porció d'energia solar utilitzada en generar parells en funció del gap d'energia:

La figura 2, dona la part de l'energia solar que pot ser utilitzada en la generació de parells *electró-buit* com a funció de l'amplària del *gap* del semiconductor.

La gràfica està construïda tenint en compte l'absorció incompleta de la radiació i la utilització incompleta de l'energia dels fotons.

S'obté un màxim del 46% de l'energia incident per a un *gap* de 0'9 eV.

Cal observar que el Silici té un *gap* de 1'16 eV, GaAs de 1'43 eV, Ge de 0'74 eV (veure taules de gaps).

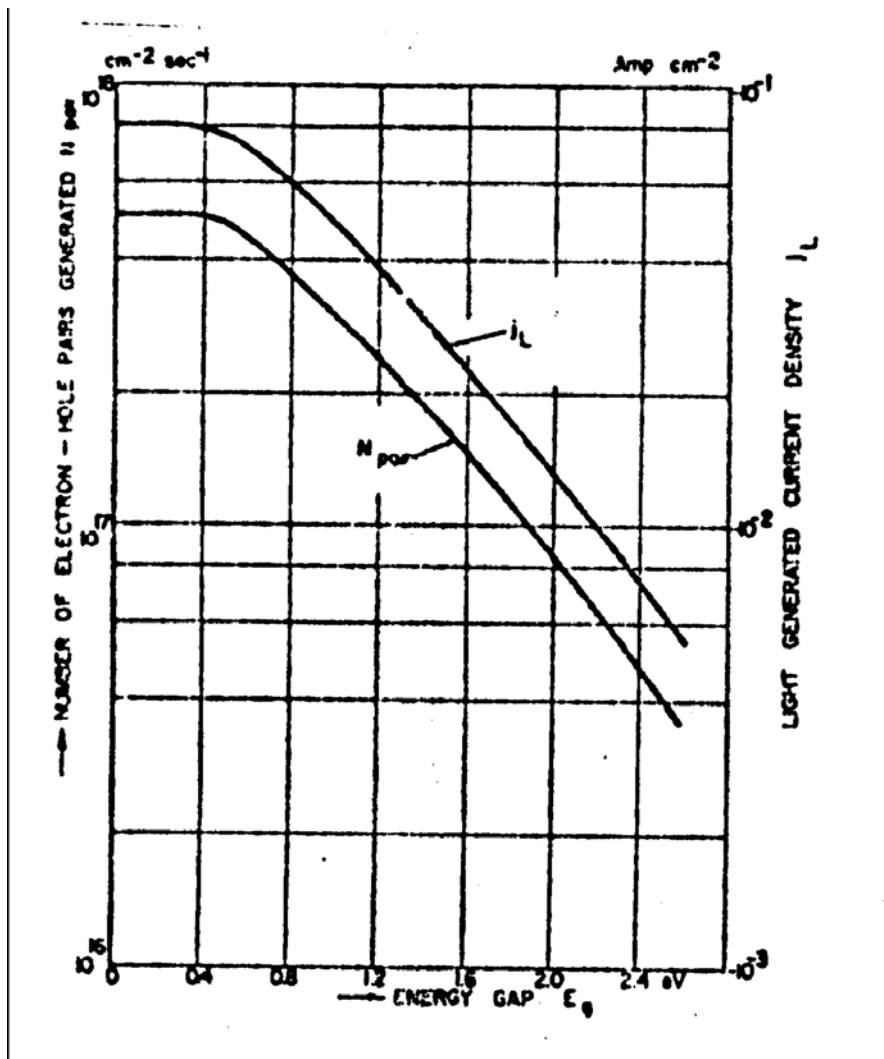


Fig 3

Nombre de parells *electró-buit* generats en funció del *gap* d'energia

La *figura 3*, dóna:

- el nombre màxim de parells possibles generats per radiació per  $\text{cm}^2$  d'àrea exposada i per segon.
- la màxima densitat de corrent  $j_L$  com a funció del *gap* del semiconductor utilitzat.

ambdós línies són, òbviament, paral·leles.

En esta com en la *figura 2*, no es fa cap suposició per a la seua obtenció.

De qualsevol manera, l'estructura més convenient és la d'una pel·lícula prima en la cara de la cèl·lula sobre la qual incidix la llum i en la capa del tipus oposat s'ha de procurar que la longitud de difusió dels portadors minoritaris siga el major possible.

L'eficiència també millora fent gran la vida mitjana dels portadors minoritaris en els materials tipus **p** i tipus **n** o també fent que els materials utilitzats tinguin, tant altes mobilitats d'electrons com de buits.

Com es mostra en la *figura 4*, s'obté per a les cèl·lules actuals de Silici fins a un 80% de rendiment en la col·lecció de portadors.

En quant a les pèrdues de rendiment, podem dir que hi ha limitacions físiques absolutes:

- a) Absorció incompleta de la radiació per la cèl·lula.
- b) Utilització d'una part únicament de l'energia del fotó per a crear parells *electró-buit*.
- c) Pèrdues degudes al "factor de voltatge":

$$V_{\text{circuit obert}} / \epsilon_{\text{conducció}} - \epsilon_{\text{valència}}$$

- d) Pèrdues donades pel "factor corb":

$$V_{\text{màxim en circuit obert}} / V_{\text{unió ideal p-n}}$$

Estes limitacions absolutes poden minimitzar-se utilitzant el material semiconductor adequat és a dir, amb paràmetres òptims en relació a:

- e) Pèrdues per reflexió.
- f) Aprofitament incomplet dels parells *electró-buit* a causa de la difusió en la unió **p-n**.
- g) Pèrdues per resistència interna del semiconductor.  
Poden fer-se quasibé desaparèixer per mitjans tècnics.

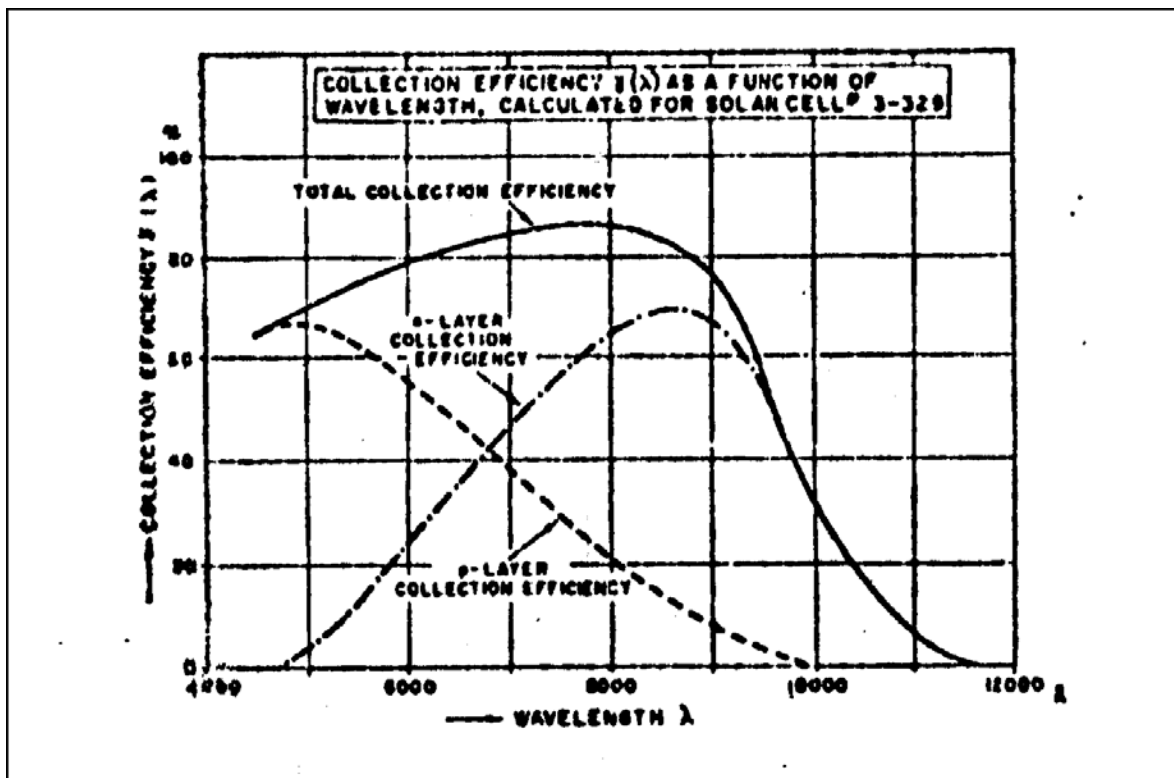


Fig 4  
Eficiència d'obtenció - longitud d'ona

## 2. MATERIALS PER A ÚS EN CÈL·LULES SOLARS

Com es dedueix d'allò apuntat anteriorment, no pot parlar-se de *rendiment d'un semiconductor*, en cèl·lules solars per a transformació fotovoltaica, sense especificar al mateix temps el grau d'optimització dels seus paràmetres per a esta finalitat i també del grau d'eficiència aconseguït en les parts de la cèl·lula tècnicament millorables.

Són diverses les possibilitats de construcció de cèl·lules solars per a la transformació fotovoltaica per a un mateix semiconductor de paràmetres optimitzats.

Un aspecte important és el cost de la fabricació de les cèl·lules solars, ha d'aconseguir-se, evidentment, el més baix possible per watt de potència.

En la *figura 5*, es mostra el rendiment teòric màxim de cèl·lules fotovoltaïques, construïdes amb unions simples **p-n**, amb un *gap* d'energia constant, enfront del valor del *gap* d'energia del semiconductor amb què està construïda.

Poden observar-se, ací, els rendiments teòrics relatius de: Silici, Fosfur d'Indi, Arseniür de Gal·li i Tel·lur de Cadmi i es veu que el màxim s'aconsegueix en semiconductors amb *gap* entre l'25 i l'50 eV, amb una eficiència de conversió fotovoltaica del 23'6%.

També es troben en eixe rang de *gap* l'Antimonur d'Alumini i l'Estibinita, i molts altres que es troben en les taules de *gaps* i encara no han sigut experimentats.

L'Arseniür de Gal·li (GaAs) té el *gap* apropiat i una mobilitat electrònica com la del Silici.

Té l'avantatge sobre ell, que treballa millor a altes temperatures, fet de gran importància per a cèl·lules que treballen en sistemes concentradors de radiació.

El GaAs té el desavantatge sobre el Si que els defectes cristal·lins juguen en ell un paper més important.

El Fosfur d'Indi (InP) és més difícil de preparar que el GaAs i rendix menys que ell.

El Tel·lur de Cadmi (CdTe), l'Antimonur d'Alumini (SbAl) i l'Estibinita tenen baixes mobilitats, així que les eficiències en la col·lecció de portadors seran baixes.

Centrem l'atenció ara sobre el Silici (Si):

És un material semiconductor amb estructura cúbica. Cada àtom de la xarxa té quatre electrons de valència.

És l'element més abundant després de l'Oxigen i es troba en quasi totes les roques, tanmateix, per assolir la seua forma cristal·lina sense imperfeccions o, almenys, amb poques, deu sotmetre's, actualment, a costosos processos.

Un cristall de Silici de tipus **p** pot aconseguir-se dopant silici amb àtoms de tres electrons de valència, com per exemple el Bor.

Un cristall de Silici de tipus **n** pot obtenir's dopant-lo amb àtoms de cinc electrons de valència, per exemple amb Fòsfor.

El Silici té un gap de 1.16 eV, així que es troba en el rang en què l'eficiència pot ser màxima i seria de l'orde del 21'6%.

S'han obtingut eficiències en laboratori de fins a 19%.

Comercialment s'aconsegueixen eficiències al voltant del 15% encara que el més corrent és trobar rendiments entre 12-13%.

Quant a la relació cost/rendiment, les cèl·lules de Silici actuals són prou cares, variant segons els mètodes amb què s'han obtingut.

Els mètodes que donen millors rendiments a les cèl·lules de Silici són:

- 1) El mètode de creixement de Czocharalski, en el que es fa girar una llavor de cristall submergida en el cristall de Silici fos al mateix temps que es trau lentament.  
Es perd fins a un 70% del Silici al tallar-lo per a obtenir els substrats finals.  
S'obtenen amb ell cèl·lules que operen entre 15 i 18% de rendiment.
- 2) El procés Westinghouse, pel que es forma una cinta estreta de Silici entre dos llavors i es tira cap amunt d'un fos superrefredat de Silici.  
Es poden obtenir 24 cm<sup>2</sup>/minut amb rendiments del 12%.
- 3) Procés E.F.G. o de Vora definida. És una altra tècnica de formació de cinta, esta vegada es tira d'ella fent-la passar a través de la ranura que deixen dos motles de grafit, obtenint-se grossors de 0'25 mm, amb rendiments de 11%.
- 4) Procés R.T.R., en el que es fan créixer en vapor capes de Silici sobre un substrat temporal del que s'obtindran les làmines que se sotmetran a un refinat de zona usant rajos làser enfocats, aconseguint rendiments del 9-10%.
- 5) El Silici policristal·lí està sent estudiat també per a produir substrats de menor cost, no obstant això, encara cal tallar i polir les làmines. Se n'obtenen eficiències entre 13 i 16% per a 20 cm<sup>2</sup> i 10% per a 100 cm<sup>2</sup>, en les que no pareix perjudicar la policristal·linitat.
- 6) S'han obtingut per solidificació dirigida lingots llargs amb 14% d'eficiència.
- 7) Poden obtenir's cristalls de Silici en capes de 15-30 μ de grossor per mitjà de solidificació unidireccional seguida de creixement epitaxial amb eficiències entre 10 i 12'5%.
- 8) Pel mètode d'implantació de ions amb templament tèrmic del Silici s'han obtingut eficiències d'entre 14 i 16%.
- 9) Produint el templament en cèl·lules fotovoltaïques de Silici policristal·lí amb ions implantats per mitjà de làser s'obtenen eficiències superiors al 14%.
- 10) Bombardejant, amb un feix d'òxid d'indi-estany (ITO), Silici tipus **p** de cristall simple, han estat obtingudes eficiències entre 13 i 15%.

11) L'òxid d'indi-estany depositat polvoritzat sobre silici tipus **n** ha donat eficiències del 12% per a Silici simple i 10% per al policristal·lí.

Al Silici la major pèrdua d'eficiència, de les citades al principi, correspon a la col·lecció incompleta dels parells *electró-buit*, fet que podria evitar-se disminuint el grossor de la capa **p** i augmentant la mobilitat dels electrons que podrien arribar, en major nombre, al circuit extern.

Augmentant el nivell de dopat es milloraria el rendiment en la col·lecció, no obstant, disminuiria al mateix temps, la mobilitat dels portadors, per la qual cosa no hi hauria guany en el rendiment.

Cèl·lules de Silici amb Fòsfor difós fins a una profunditat de 0'5  $\mu$  a una concentració d'alt nivell mostren rendiments entre 11 i 14%.

Amb el Silici amorf (Si-a) poden obtenir's cèl·lules fotovoltaïques prou barates. El seu gap es troba entre 1.65 i 1.70 eV.

El Si-a no té una gran longitud de difusió dels portadors minoritaris, s'ha trobat per als buits 0'03-0'2  $\mu$ , en Si-a:H no dopat, per diversos mètodes.

Les vides mitjanes dels electrons són aproximadament de 1'2  $\mu$ s mentre que per als buits es troben entre 10  $\mu$ s i 1 ms esta ultima per descàrrega xerogràfica en Si molt poc dopat.

Lògicament en el Si-a hi haurà molts més centres de recombinació de parells que en el cristall de Silici, sense tenir en compte els centres de recombinació per impureses, per la variació d'enllaç dels electrons amb els àtoms.

Amb Si-a:H o Si-a:F:H s'eviten gran part dels centres de recombinació citats.

El rendiment de les cèl·lules de Si-a creixen, per tant, amb la qualitat de les capes dopades.

La seua resposta a l'espectre pot canviar molt amb la intensitat de la radiació.

La seua estabilitat el fa propici per a cèl·lules exteriors.

S'han obtingut, últimament, eficiències del 6 '1% amb cèl·lules d'unions **p-n** il·luminant la capa **n**.

Les *figures 6 i 7* donen idea del ritme amb què ha millorat el rendiment de les cèl·lules de Si-a:H construïdes amb unions **p-n** amb un aïllador entre capes i barrera Schottky respectivament.

És convenient reduir l'amplària del seu gap.

S'han fabricat cèl·lules de gap estret amb Si-a:Ge:H però ha abaixat el rendiment amb l'augment de la densitat de Germani.

Fig 6 i 7

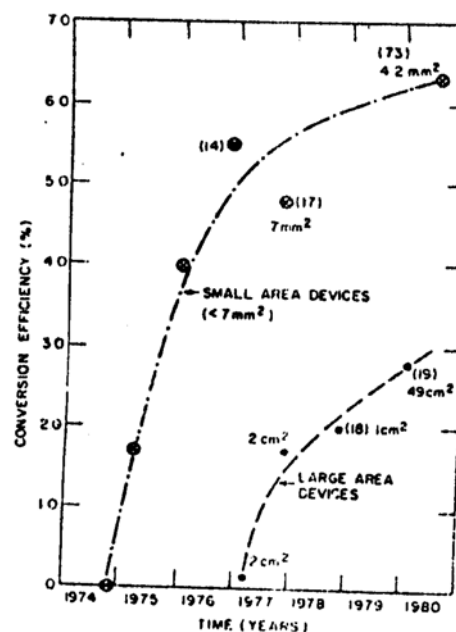
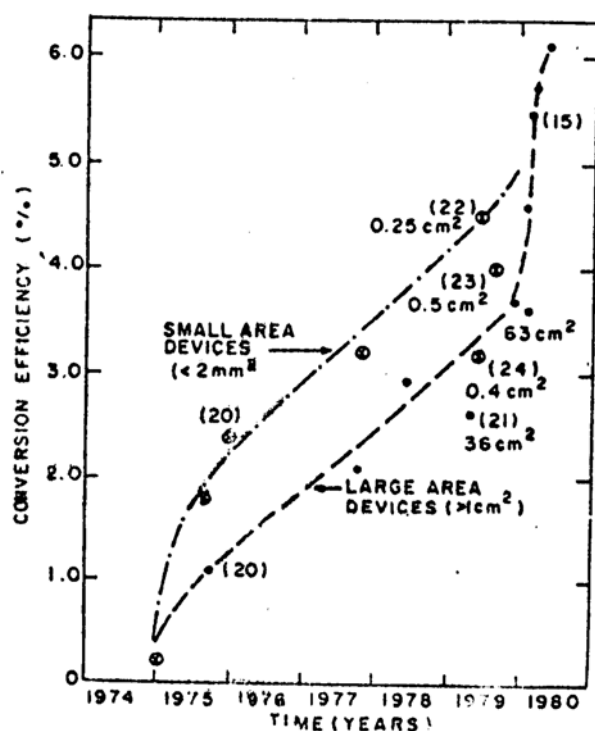


figura 7

Vegem ara nous dissenys per a cèl·lules solaris i la repercussió que tindrien comparativament sobre el rendiment dels distints materials.

### 3. CÈL·LULES DE LÀMINES PRIMES

De grossor inversament proporcional al coeficient d'absorció dels fotons en funció de l'energia del *gap* del semiconductor amb què es construeix.

Les eficiències esperades, per a dispositius més barats que els actuals, amb aquestes cèl·lules són:

Per a CdS i Si policristal·lí un poc per damunt del 9% i 9'8% respectivament.

Amb CdS sobre Zn cobrint fulles de Cu de manera que, al banyar posteriorment amb una solució de Clorur, s'hi forma  $\text{Cu}_2\text{S}$ , s'obtenen rendiments entre el 5 i 6% i cuidant les pèrdues fins a 9'2%.

Però es pot millorar només fins a un 10-11% a causa dels estats d'interfase i les discontinuïtats de la banda de conducció del CdS/ $\text{Cu}_2\text{S}$ .

No obstant, si en compte de CdS utilitzem CdZnS l'eficàcia pot arribar fins al 15% al millorar l'afinitat electrònica.

Fins ara, d'este tipus de cèl·lules amb CdZnS/ $\text{Cu}_2\text{S}$ , s'han mesurat rendiments de fins al 8'7%.

El CdTe és l'únic compost, entre els obtinguts de les columnes II-VI del sistema periòdic, del que poden obtindre's cristalls de tipus **p** i de tipus **n**.

Unions **p+-n** de CdTe epitaxial crescut al vapor han rendit un 6%.  
Unions **nCdS/pCdTe** han rendit un 8%.

De cèl·lules d'este tipus amb unions p-n de compostos d'Indi i Arseni s'obtenen rendiments del 1'1%.

En unions **p-n** de compostos ternaris de Cu:  
CuInSe<sub>2</sub> i CuInS<sub>2</sub> han rendit el 12% en cristall simple i 6% en policristal·lí.

Cèl·lules obtingudes d'unions de materials III-V en cristalls simples han rendit prop del 20% encara que són molt cars.

Així amb GaAs s'han obtingut amb cèl·lules de 4μ, làmines crescudes al vapor sobre substrats de Ge.  
Si els substrats pogueren fer-se més barats disminuiria molt el cost d'estes cèl·lules amb un tal rendiment.

Amb unions d'InP, que també és un material III-V, s'obtenen rendiments del 15%.  
Sobre substrats ITO s'han obtingut cèl·lules de cristall simple d'InP amb rendiment del 13%.

Cèl·lules Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> produïdes per evaporació en metalls i cristalls normalment de tipus **p** amb barreres de Schottky de Mg han rendit el 6'1 %.

Cèl·lules de WSe<sub>2</sub> amb barreres de Schottky de tipus **p** de Al han donat eficiències del 5'3%.  
Les mateixes eficiències s'han obtingut en cèl·lules de In<sub>0,4</sub>Se<sub>0,6</sub> amorf amb contactes de SnO<sub>2</sub>.

Cu<sub>x</sub>Se i CdS han sigut utilitzats per a formar cèl·lules amb unió **p-n** amb làmines d'InP de 50 μ dipositat sobre un substrat de GaAs amb Carboni i ha estat obtingut un rendiment del 5'7 %.

CuIn<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,1</sub>Se<sub>1,2</sub>Te<sub>0,8</sub> empolvorat i cristal·litzat formant unió **p-n** amb CdS ha donat un rendiment del 13% i del 12% amb òxid d'estany-indi.

Han estat provats materials orgànics per a construir cèl·lules de làmina prima de: ftalocianina, clorofil·la, merocianina i poliacetilé, donat que alguns d'estos materials compartixen algunes característiques del Silici amorf.

Com s'ha dit ja, amb cèl·lules de làmina prima de Silici amorf, s'obtenen rendiments per damunt del 5%. Aquestes es fan amb la tècnica MIS (metall-insulators-semiconductor) consistent a col·locar una capa aïlladora (entre dos i tres nm) entre el Silici amorf amb Hidrogen, encara que no dopat, i un metall de gran funció treball com l'acer.

Açò pot fer-se amb un cost prou baix.

#### 4.-CÈL·LULES ON LA RADIACIÓ INCIDENT ÉS PRÈVIAMENT CONCENTRADA.

En aquestes, s'utilitzen múltiples dispositius per a captar la llum i concentrar-la i poques cèl·lules fotovoltaïques, raó per la qual poden usar-se de gran qualitat a pesar del seu alt preu.

La radiació ha d'enfocar-se cap a les cèl·lules, així que ha de resseguir-se la trajectòria del sol.

Hi són necessaris dispositius de refrigeració i pot aprofitar-se també la calor obtinguda pel refrigerant.

Només s'hi aprofita la component de la radiació colimada mentre que la part difusa es perd, doncs només la colimada pot ser concentrada.

Aquest tipus de dispositiu té l'inconvenient que les altes intensitats de corrent generades troben altes resistències al seu pas a través del material, perdent-se del 5 al 7% d'eficiència. S'obtenen cèl·lules de Silici amb eficiències del 19% a 50 sols, del 14% a 30 sols i del 12% a 90 sols.

S'espera obtenir rendiments del 20% a 100 sols millorant el contacte òhmic, augmentant el dopatge de la cara posterior de la cèl·lula solar i disminuint les pèrdues de portadors minoritaris.

Segons es millori l'eficiència de les cèl·lules de Silici, l'efecte sobre el rendiment d'aquest tipus de cèl·lules serà multiplicador.

Fins ara, a 600 sols i amb el disseny EMVJ, amb profundes estries en les cèl·lules, s'han obtingut rendiments del 20'5% en petites àrees.

Amb cèl·lules de GaAs en la forma d'unions de GaAs **p+ /n** cobertes amb una capa de **p+Ga<sub>0,1</sub>Al<sub>0,9</sub>As** han estat obtingudes eficiències del 22% a 1 sol i entre 100 i 400 sols eficiències de 24 a 25%. En esta forma d'operar el GaAs és més idoni que el Si perquè té un gap major que li permet treballar millor a altes temperatures.

Les cèl·lules de GaAs poden tindre gran importància en la indústria d'aplicacions calentes. Per donar una idea, s'obtenen:

A 200°C i 270 sols 14% de rendiment

A 50°C i 1.700 sols rendiment del 19% .

El sistema de concentració de la radiació pot utilitzar-se sobre un "Cos Negre" dins del qual es col·loca una cèl·lula solar optimitzada per a operar a longitud d'ona d'infraroig, ja que la radiació assoleix la cèl·lula solar amb l'espectre corregut cap al roig.

Este dispositiu fa aprofitar la major part de la radiació, pel fet que s'hi utilitza quasi totalment la radiació d'energia igual al gap i per a la resta es comporta com a transparent, aprofitant-se posteriorment quan s'haja corregut cap al roig després de reflectir-se en les parets de la cavitat que forma el "Cos Negre" i la radiació no utilitzada contribueix a mantindre la temperatura.

S'han obtingut rendiments del 26% amb Silici en "Cos Negre" al 2300 K i es prediuen

eficiències de l'ordre del 40% per a cèl·lules en estes condicions, què podrien ser fetes de GaAs.

## 5.-CÈL·LULES SOLARS DE MULTICAPA

Com es pot observar en la figura 1, només una part de l'espectre, la de longitud d'ona major que la llindar, és aprofitada en la formació de parells electró-buit. Açò significa que podria aprofitar-se una part major si construïrem cèl·lules amb làmines de semiconductors de gaps diferents unes sobre altres.

El "Factor corb" i el de "Voltatge" disminueixen amb la disminució del gap i el corrent Generat.

Estos factors i la conveniència de que cada capa conduísca el mateix corrent, reduïx l'esperança d'aprofitar tot l'espectre.

Les raons anteriors conduïxen a gaps de 1,82, 1,24 i 0,68 eV. com els més adequats. Corresponen a una conversió límit del 36,4% en eficiència fotovoltàica i del 73% en la utilització de la radiació per a la formació de parells electró-buit.

La reducció de mobilitats en els compostos ternaris fan baixar estes xifres. Han estat superposades cèl·lules de GaAs i Ge per a un parell òptim però no s'han fet públiques encara les eficiències.

Afegint a una làmina de GaAs una altra d'un material d'alt gap, per exemple de 2 eV poden obtindre's eficiències de 35% i amb tres làmines superposades al voltant del 40%. Sota concentració de 300-1000 sols, per a dos capes els guanys serien majors del 40% per a dos làmines i quasi del 50% per a tres.

Una altra idea en esta direcció és "dividir" l'espectre amb espills dicròics i cada part que siga aprofitada per una cèl·lula de gap diferent.

Açò s'ha fet amb cèl·lules de Si i  $\text{Ca}_{0,8}\text{Al}_{10,2}\text{As}$  i un espill dicròic amb línia de tall a 1,6 eV, obtenint-se eficiències de 28,5% a 165 sols d'intensitat lluminosa.

## 6.-CÈL·LULES SOLARS DE MULTITRANSICIÓ

Amb elles se solucionaria el problema de la utilització parcial de l'espectre.

No seria necessari que els fotons tingueren una energia superior a la del gap, podrien aprofitar-se aquells fotons de menors energies per a produir parells electró-buit.

Es basen en el fet que dins del gap d'energia prohibida poden existir "trampes", açò és, estats que poden ocupar els electrons dins del gap i que farien possible que els electrons arribaren a la banda de conducció després de diverses transicions.

No es coneix molt sobre els nivells de “trampa” perquè el coneixement de les seues propietats depèn de les impureses i dislocacions dels materials que s'usen per a este tipus de cèl·lules solars.

En realitat, algunes de les eficiències que es mencionen per als diferents materials es deuen en gran part als nivells de “trampa” existents en els seus gaps, per exemple en el CdS i el Si.

## 7. NOUS MATERIALS QUE PODRIEN SER UTILITZATS PER A FABRICAR CÈL·LULES SOLARS.

Com hem vist anteriorment, els materials per a cèl·lules solars han de tenir un gap, de transició directa o indirecta, que els permeta aprofitar la major part dels fotons de la radiació, en la generació de parells electró-buit i també grans mobilitats i vides mitjanes dels portadors.

Les majors pèrdues de material semiconductor es produïxen al tallar-lo. Si es reduïx la duresa del semiconductor, el procés de tallat serà més fàcil i es perdrà menys material. Açò suggereix que podríem tallar els materials a temperatures a què són emmotllables.

Per al Si o el GaAs estes temperatures són massa elevades perquè el sistema pugua ser rendible.

Sí ho seria, no obstant, per a semiconductors amb baix punt de fusió, diguem entre 700 i 200°C, que faria fàcilment tallables estos materials entre els 300°C i la temperatura ambient.

Estos materials podrien trobar-se entre els que estan formats per elements de baix punt de fusió i que formen compostos al seu torn amb baix punt de fusió.

Com per a una mateixa sèrie isoelectrònica (III-V) o (II-VI), són els elements amb majors masses atòmiques, els que formen els compostos amb les majors mobilitats i vides mitjanes de portadors; podem suposar que seran els elements de gran nombre atòmic, mig i baix punt de fusió els què, segurament, tindran bones mobilitats i vides mitjanes i en seran idonis.

No obstant, açò no és suficient per a obtindre un bon rendiment en unions **p-n**, en les què, a més cal obtindre dins del material una barrera de potencial d'una certa altura.

La barrera obtinguda és sempre menor que el gap per l'existència dels nivells de “trampa” i altres causes.

Poden aconseguir-se altes barreres per mitjà de:

- a) Semiconductors de gap ample, de l'ordre d'1,5 eV i baixa afinitat electrònica si són del tipus **n** (veure taula 5) i d'alta afinitat si són del tipus **p** (veure taula 4).

Altres compostos d'ample gap i alta afinitat electrònica són:

CuAsS, és negre.

Cu<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> té una estructura com la del NaCl i gap de 1,0 eV,

*Ambdós són tetraèdrics.*

*Compostos quasi tetraèdrics:*

HgAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, HgAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> són negres

HgIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, HgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> amb gaps respectius de 0,86-1,25, 0,6 i 0,92 i d'aquests, el primer té una mobilitat de portadors de 200 cm<sup>2</sup>/v.s.

*Amb altres estructures*

RuSe<sub>2</sub>, OsSe<sub>2</sub> amb gaps aproximadament d'1 i 2 eV. respectivament i OsAs<sub>2</sub> amb gap de 0,9 eV.

OsBr<sub>4</sub>, és negre, cúbic i es descompon a 350°C.

Hg<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>3</sub> és gris fosc cúbic i es forma a 280°C.

b) Semiconductors o semimetalls de gap estret amb altes o baixes afinitats electròniques.

Estos darrers podríem buscar-los a partir del seu punt de fusió i la seua estructura cristal·logràfica, trobant la separació dels valors; idonis en funció del seu gap d'energia (veure taula 3).

En la taula 2 trobem els possibles materials; per a unions **p-n** amb gap ample.

En la taula 2 es troben els possibles materials per a barreres Schottky.

## 8. BIBLIOGRAFIA

1. "Limitations and Possibilities for improvement of Photovoltaic Solar Energy Converters".

M.WOLF. SOLAR CELLS. Edited by Charles E. Backus. IEEE. New York. 1960.

2. "Photovoltaic materials and devices for terrestrial solar energy applications."

Harold J. NOVEL. SOLAR ENERGY MATERIALS 2(1980). Ed. North-Holland.

3. "Possibilities of New Materials for Solar Photovoltaic cells".

Mauricio SCHOIJET. SOLAR ENERGY MATERIALS 1(1979). Ed. North-Holland.

4. "Recent Developments in Amorphous Silicon Solar Cells".

D.E. CARLSON. SOLAR ENERGY MATERIALS 3 (1980).

6.-"Electrónica Integrada". MILLMAN y HALKIAS

Ed. Hispano-europea. Barcelona 1980

TAULES

### Table 1

High band gap materials for pn junction solar cells

Material	$E_g$ (eV)	$\mu_n$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_p$	Conductivity ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Optical absorption (cm <sup>-1</sup> )	Melting point (°C)	Structure	Sources	Observations
$\beta\text{-Zn}_2\text{Sb}_3$	1.2		980-475	$10^2-10^3$		566	monoclinic	[22, 23, 24]	there is little difference of mobilities and conductivities between single crystal and polycrystal (980 for single crystal and 475 for polycrystals)
$\text{Cd}_2\text{Sb}_3$	1.25	1030	900	$10^2-10^3$		460		[8, 25, 26, 27]	
$\text{Zn}_3\text{P}_2$	1.30		10-40	$0.1-10^4$	direct	420	D5 <sub>h</sub> (tetrag.)	[30, 31]	good Schottky barriers
$\beta\text{-ZnP}_2$	1.33			0.1	direct $10^4$		monoclinic	[32]	have been made; poisonous temp. of formation 700-850°C
$\text{Cu}_2\text{TeSe}_2$	1.07					405		[33]	not known but $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ has $E_g = 1.78$ eV, melts at 670°C, has monoclinic structure and high conductivity
$\text{TiSbS}_2$	1.69					810		[34]	
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Te}_6$								[35]	
$\text{CdSnP}_2$	1.16						chalcopyrite	[36, 37, 38]	$\text{CdSnAs}_2$ has a mobility of 22000 and melts at 322°C
$\text{ZnSnP}_2$	1.45								

### Table 3

Low electron affinity semimetals or narrow gap semiconductors

Material	$E_g$ (eV)	Electron affinity (eV)	Melting point (°C)	Structure	Sources	Observations
$\text{Mg}_2\text{Pb}$	0.1	3.90	650	Cl	[74]	
$\text{Mg}_2\text{Sn}$	0.35	3.78	278	Cl	[74]	
$\text{Hg}_2\text{K}$		< 3.86	270		[75]	
$\text{HgLi}$		< 3.83	595	CsCl	[75]	
$\text{LiAl}$		3.10	718	excess	[76, 77]	
$\text{LiIn}$	0	3.0	625-635	tetrahedral excess	[76-79]	
$\text{LiTl}$		3.10	510	tetrahedral		
$\text{LiZn}$		3.67	490	CsCl excess	[76, 80]	
$\text{NaPb}$		3.53	368	tetrahedral complex	[81]	
$\text{NaTl}$		3.05	305	tetrahedral		
$\text{NaIn}$		2.95	420	B32	[81]	
$\text{Na}_3\text{Bi}$	metal		775	B32 (NaTl)	[82]	
$\text{K}_3\text{Bi}$	metal		671	$\text{DO}_{18}$	[83, 84, 85]	ref. [83] is in contradiction with ref. [84], according to which $\text{Na}_3\text{Bi}$ is "violet gray" and $\text{K}_3\text{Bi}$ is "yellow green"
$\text{CuMg}_2$		4.01	568	$\text{DO}_{18}$	[83, 84, 86]	
$\text{CaMg}_2$		3.55	714	complex	[87]	
$\text{Bi}_2\text{Mg}_3$			823	C-14 (Laves phase)	[88, 89]	
$\text{LaIn}_3$				$\text{D}_5(\text{La}_2\text{O}_3)$	[90]	
$\text{La}_3\text{In}$				f.c.c.	[91]	
$\text{LaTl}_3$				$\text{Li}_2$	[42, 91]	quoted as superconductor [42]
$\text{LaMg}_3$			798	h.c.p.	[92]	
$\text{LaSb}$		3.90		$\text{DO}_3$	[93]	
$\text{LaBi}$		3.61		$\text{BI}(\text{NaCl})$	[94]	probably metallic, <sup>estimated</sup> quoted as superconductor [42]
$\text{CeMg}_3$			796	$\text{BI}(\text{NaCl})$	[95]	
$\text{CeIn}_3$			1215	$\text{BiF}_3$	[96]	
$\text{CeIn}$			1160	f.c.c.	[96]	
$\text{Li}_2\text{AlIn}$	0		750-850	$\text{DO}_3$	[96]	
$\text{LiMgI}_3$				excess	[78, 97]	
$\text{LiMgSb}$				tetrahedral		
$\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{Sn}$				antifluorite	[98]	
				antifluorite	[98]	
				antifluorite	[98]	

table 2

High electron affinity semimetals and narrow gap semiconductors

Material	$E_g$ (eV)	Electron affinity (eV)	Conductivity ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Melting temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Structure	Sources	Observations
$\text{ReO}_3$	metal					[41]	
$\text{RuO}_2$	metal	6.24				[42]	
$\text{VO}$	metal	5.21				[42]	
$\text{NbO}$	metal	5.49				[42]	
$\text{TiO}$	metal	5.13		1750		[43]	
$\text{VO}_2$	<0.2	>5.78		1967		[41, 43]	
$\text{Ti}_2\text{S}_3$	0.3					[44]	
$\text{TiS}_2$	0.2-0.3	4.97-5.02			layered	[45]	
$\text{Nb}_2\text{S}_3$	0.12					[44]	
$\alpha\text{-TaS}_3$	0.1	5.43		>1300		[44]	
$\text{CoS}_2$	metal	5.48				[41, 46]	
$\text{TaSe}_2$	0.25	5.20				[47]	
$\text{PtSe}_2$	0.1	5.74			layered	[48]	
$\text{MnSe}_2$	0.2	4.94			$\text{CdI}_2$	[48, 49]	
$\text{CoSe}_2$	0	5.30	$10^4$	960 (peritectic)	C2 (pyrite)	[41, 50, 51, 52, 53]	
$\text{TiSe}_2$	0	4.95			layered	[54]	
$\text{NiSe}_2$	metal	5.34		850	C2 (pyrite)	[41, 52, 55]	
$\text{CuSe}_2$	metal	5.38		1063	complex	[41, 56]	
$\alpha\text{-RhSe}_2$	metal	5.34			f.c.	[42]	
$\text{CoI}_2$		5.80	0.1-0.01	515	C2	[41, 57]	
$\text{Ag}_2\text{F}$	metal	5.94	$4 \times 10^4$	390	anti- $\text{CdI}_2$	[58]	can be electrochemically deposited; decomposes in the ultraviolet
$\text{PtSb}_2$	0.05	5.09		1226	C2	[59]	
$\text{FePS}$	0.25		10		$\text{EO}_7$	[51, 60]	
$(\text{FeCo}-6-9\%)\text{AsS}$	0.2		10-100			[60]	
$\text{FeAsS}$	0.3		10		$\text{EO}_7$	[60]	Attenberg mineral
$\text{FeAsSe}$					$\text{EO}_7$	[60]	
$\text{CoAsS}$	0.1		100		C2	[51, 60]	
$\text{CoAsSe}$	0.2		>100		C2	[51, 60]	
$\text{NiPS}$	metal				C2	[51]	
$\text{NiAsS}$	metal				C2	[51]	
$\text{NiAsSe}$	metal				C2	[51]	
$\text{PrAsSe}$	metal				C2	[51]	
$\text{PtSbSe}$	metal				C2	[51]	
$\text{PtBiSe}$	metal				C2	[51]	
$\text{PdAsSe}$	metal				C2	[51]	
$\text{PdSbSe}$	metal				C2	[51]	
$\text{PdBiSe}$	metal				C2	[51]	
$\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$	0.2			425	tetrahedral	[61-63]	Fainaitite mineral
$\text{CuSbSe}_2$	0.16			460	tetrahedral	[64-66]	
$\text{CuAsSe}_2$				415		[66]	$E_g$ between 0.2 and 1.0 eV
$\text{Cu}_3\text{SnSe}_2$	0.22			687	NaCl	[64, 67, 68]	Scott [62] gives $E_g=0.5$
$\text{AgBiSe}_2$	0.34			765	NaCl	[61, 63, 64, 69]	
$\text{Hg}_{2.86}\text{AsF}_8$	metal		$10^4$		chain structure	[70, 71]	highly anisotropic metal containing chains of mercury atoms, conductivity varies by $10^2$ from maximum to minimum conductivity direction

