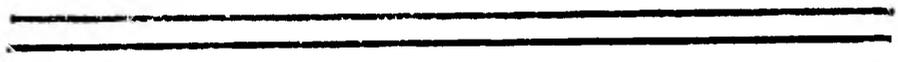


31 original

# Universidad Nacional Autónoma de México

## FACULTAD DE CIENCIAS



**CELDA SOLARES DE BARRERA SCHOTTKY**  
**DE Cu<sub>2</sub>O/In, Al, Cr, Cu, DE PARED ANTERIOR**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:**  
**F I S I C O**  
**P R E S E N T A**  
**J A I M E L I C E A D U R A N**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

## INDICE

	Pag.
INTRODUCCION.	1
CAPITULO PRIMERO. SEMICONDUCTORES.	
1.1 Introducci3n.	6
1.2 Conductividad el3ctrica y movilidad de los portadores de carga.	10
1.3 Coeficiente de absorci3n y brecha energ3tica.	35
1.4 Preparaci3n del sustrato semiconductor $Cu_2O$ .	45
1.5 Caracterizaci3n del sustrato semiconductor $Cu_2O$ .	49
1.6 Discusi3n y conclusiones.	62
CAPITULO SEGUNDO. UNIONES Y CELDAS SOLARES DE BARRERA SCHOTTKY.	
2.1 Introducci3n.	65
2.2 Homouniones, heterouniones y uniones de barrera Schottky.	66
2.3 Efecto fotovoltaico y caracteristicas de celdas solares.	97
2.4 Elaboraci3n de las celdas fotovoltaicas.	110
2.5 Caracterizaci3n de las celdas fotovoltaicas elaboradas	113

Pag.

2.6 Discusión y conclusiones.

128

CONCLUSIONES GENERALES.

132

BIBLIOGRAFIA.

137

## INTRODUCCION

A partir de la Revolución Industrial, la aplicación tecnológica de los conocimientos científicos ha ido en acelerado aumento hasta nuestros días, en que la tecnología ocupa un lugar importante en el desarrollo de la sociedad moderna. Uno de los principales problemas que afrontan, tanto los países desarrollados como aquellos en vía de serlo, es sin duda, la obtención de recursos energéticos suficientes y costeables para mantener su ritmo de crecimiento industrial. La generación de energía hidroeléctrica y geotérmica es insuficiente, el petróleo y en general los hidrocarburos, que hasta hoy satisfacen la demanda energética, generan graves problemas de contaminación además de que por ser recursos no renovables están destinados a extinguirse. El aprovechamiento de la energía del viento y mareas al presente es prácticamente nulo; la energía nuclear de fisión deja desechos radiactivos muy peligrosos y también es un recurso no renovable. La energía solar es un recurso renovable que potencialmente es muy prometedor, aunque hasta el momento está poco desarrollada - la tecnología para su aprovechamiento a gran escala; es en este renglón donde las celdas solares juegan un papel importante porque son dispositivos que convierten directamente la energía lumi

nosa que reciben del sol en una fuerza electromotriz aprovechable, que no dejan desechos y prácticamente no requieren mantenimiento.

Existe un interés creciente por la posibilidad de generar potencia eléctrica en gran escala utilizando la energía solar -- por medio de dispositivos fotovoltaicos. Las tecnologías actuales de celdas solares están hechas a base de silicio monocristalino, de compuestos de los grupos III-V y II-VI, pero en todos los casos el costo por watt pico generado es muy caro<sup>(1)</sup>. Por ejemplo, en paneles de celdas de silicio monocristalino de 12 % de eficiencia el costo por watt pico de potencia es del orden de 8 dólares<sup>(2)</sup> y para que los sistemas fotovoltaicos sean costables para producir potencia a escala significativa el costo debe reducirse en un orden de magnitud. El trabajo que se realiza en el campo fotovoltaico es precisamente bajar los costos de elaboración de las celdas solares; una de las direcciones que prometen bajar el costo de los procesos de producción es la fabricación de sustratos semiconductores a partir de la oxidación de capas metálicas. En particular, la oxidación de láminas de cobre, metal relativamente abundante en la naturaleza y barato, para formar el sustrato semiconductor  $Cu_2O$ . Los estudios sugieren que se podrían alcanzar eficiencias reales del 10 % (eficiencia-

teórica 13 %) con celdas hechas a base de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y de lograrse esto el costo por watt pico de potencia sería del orden de 10 a 25 centavos de dolar<sup>(1)</sup>.

La historia de los dispositivos rectificadores metal-semiconductor usados en la electrónica se remota a 1874 cuando apareció publicado un escrito sobre la materia por Braun reportando la naturaleza asimétrica de la conducción entre puntos metal y cristales como el sulfuro de plomo<sup>(3)</sup>; sus aplicaciones como detectores de radio frecuencia es tan antigua como la telegrafía misma.

El sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  tiene grandes ventajas para ser utilizado en dispositivos fotovoltaicos, entre otras, que sus transiciones electrónicas interbandas son directas<sup>(4)</sup>; su espectro de absorción se acopla bastante bien al espectro de emisión solar, ya que su brecha energética es del orden de 2 eV (como se verá en la sección 1.3 de este trabajo). El  $\text{Cu}_2\text{O}$  es fácil de producir por calentamiento de láminas de Cu en atmósfera normal.

El Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M. desarrolla actualmente un proyecto de elaboración de celdas solares a partir de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , donde se realizan estudios básicos tendientes a producir celdas eficientes. Se han hecho estudios sobre --

sistemas  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  tanto en pared anterior<sup>(5,6)</sup> como de pared posterior<sup>(7)</sup>. El presente trabajo forma parte de dicho proyecto y tiene dos objetivos principales ; el primero de ellos, es efectuar la caracterización del sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$ , obtenido en la oxidación por el calentamiento de láminas de cobre -- grado metalúrgico a altas temperaturas en atmósfera normal. El semiconductor obtenido de esta manera fue utilizado en la elaboración de celdas fotovoltaicas tanto en el presente trabajo como en los estudios antes mencionados en los que no se hizo dicha ca racterización. El segundo objetivo es investigar la influencia de diferentes metales (Cu, In, Cr, Al) que forman contacto recti ficador con el  $\text{Cu}_2\text{O}$  en lo que se refiere al alto de la barrera, -- eficiencia y otros parámetros fotovoltaicos de celdas solares --  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{metal}$  en el arreglo de pared anterior.

En el capítulo primero de este trabajo se dará un esquema -- teórico de la determinación de la conductividad eléctrica, la mo vilidad y la concentración de los portadores de carga, así como la elaboración y caracterización del sustrato semiconductor --  $\text{Cu}_2\text{O}$ . En el capítulo segundo se expondrá someramente la forma -- ción de diferentes tipos de uniones y se desarrolla más amplia -- mente la unión metal-semiconductor de barrera Schottky que es la utilizada en este trabajo para la elaboración de celdas solares--

de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{In}$ , Cr, Al, Cu, de pared anterior y finalmente se hace -  
la caracterización de dichas celdas.

CAPITULO PRIMERO  
SEMICONDUCTORES

1.1 Introducción.

La aplicación de la mecánica cuántica al comportamiento de los electrones dentro de una red cristalina (sólido cristalino) - por medio de las funciones de Bloch, que son la forma general de las funciones de onda de los electrones en un potencial periódico, lleva a que la solución de la ecuación de Schrödinger sólo se tenga para valores discretos de la energía dentro de ciertas bandas de energía permitidas y la existencia de otras bandas de energía prohibidas. Las características generales de estos dos tipos de bandas, su ancho, la separación entre ellas (sobre todo las superiores) y su posible traslape, depende de la aproximación que se haga en el modelo (como la del electrón libre y anclado fuerte) de acuerdo al tipo de material tratado.

La existencia de bandas de energía permitidas y prohibidas, el llenado de sus estados cuánticos disponibles por los electrones que forman el material de acuerdo al principio de exclusión de Pauli, explican satisfactoriamente el por qué algunas sustancias se comportan como metales, semiconductores o aislantes. Este comportamiento no se puede entender mediante la teoría clásica.

ca del electrón libre.

Las características principales de los metales, como su alta conductividad eléctrica y térmica, así como su alta reflectividad óptica; las propiedades de los aislantes (o dieléctricos) y semiconductores, que son en general opuestas a las de los metales, se explican en base de la mecánica cuántica.

De acuerdo al principio de exclusión de Pauli, a la temperatura del cero absoluto, los electrones del material (sistema) ocupan los estados cuánticos disponibles en las bandas de energía permitidas, desde el estado de energía más bajo hasta una cierta energía llamada nivel de Fermi, por lo que habrá algunas bandas de energía totalmente llenas, algunas totalmente vacías y una o varias bandas que se traslapan pueden estar parcialmente llenas. Cuando el número de electrones en el cristal, es justo el necesario para llenar completamente un cierto número de bandas de energía permitidas, a la temperatura del cero absoluto, quedando las demás completamente vacías, el material se comportará como aislante. La banda de energía llena más alta se denomina banda de valencia y la banda de energía más baja completamente vacía es la banda de conducción. El ancho de la banda de energía prohibida que separa la banda de conducción de la banda de valencia -- constituye la brecha de energía prohibida  $E_g$ , que juega un papel

muy importante, ya que dependiendo de su valor, el material se comportará como aislante típico o con propiedades de semiconductor.

Si el llenado de los estados cuánticos disponibles en las bandas de energía permitidas, a la temperatura de cero absoluto, queda una o varias bandas de energía que se traslapan parcialmente llenas, el material se comportará como metal. A  $T \neq 0$  K, estos electrones estarán libres de moverse y transportarán fácilmente energía.

Por lo dicho antes, la diferencia entre un aislante y un semiconductor es sólo de grado, ya que si  $E_g < 3$  eV el material se comportará como semiconductor, en caso contrario será un aislante. En el semiconductor (intrínseco) a la temperatura ambiente, algunos electrones de la banda de valencia adquieren la energía térmica suficiente para pasar a la banda de conducción donde se moverán libremente dejando un número igual de estados vacíos a los cuales se les puede asociar el comportamiento de partículas con carga positiva libres de moverse en la banda de valencia, -- llamadas huecos, conduciendo así la corriente eléctrica por los dos mecanismos: por electrones y por huecos.

En los semiconductores extrínsecos, si el mecanismo dominante de conducción se lleva a cabo por electrones se le denomina --

semiconductor tipo n y cuando el mecanismo de conducción dominante es por huecos se le llama semiconductor tipo p .

Así pues, a la temperatura ambiente los semiconductores pueden tener propiedades similares tanto a las de metales como a las de aislantes según las condiciones a que estén sometidos.

El comportamiento macroscópico de los materiales desde el punto de vista eléctrico, es caracterizado, entre otros parámetros, por la conductividad. En los metales a la temperatura ambiente<sup>(8)</sup> está dentro del intervalo de  $10^6$  a  $10^4$  (ohm-cm)<sup>-1</sup>, aunque un buen conductor<sup>(9)</sup> tiene una conductividad de  $10^8$  (ohm-cm)<sup>-1</sup> a bajas temperaturas; a temperatura ambiente para los semiconductores la conductividad está en el intervalo de  $10^4$  a  $10^{-10}$  (ohm-cm)<sup>-1</sup>, y la de los aislantes menor de  $10^{-10}$  (ohm-cm)<sup>-1</sup>, pero un aislante bueno<sup>(9)</sup> sería de una conductividad de  $10^{-28}$  (ohm-cm)<sup>-1</sup>.

Otros parámetros, además de la conductividad, que caracterizan a un semiconductor son la movilidad de los portadores de carga, tipo y su concentración; el coeficiente de absorción y el ancho de la brecha de energías prohibidas  $E_g$  .

Se hará un análisis teórico de dichos parámetros en las siguientes secciones y se caracterizará al substrato semiconductor óxido cuproso, que es el utilizado en este trabajo en la elaboración de celdas fotovoltaicas de barrera Schottky.

1.2 Conductividad eléctrica y movilidad de los portadores de carga.

En esta sección como ya se mencionó, se desarrollarán las expresiones más importantes de la conductividad, parámetro que se requiere en la caracterización de un semiconductor y que está ligado directamente con la movilidad de los portadores de carga.

Se determinará primero, en una aproximación burda<sup>(8)</sup>, la conductividad de un semiconductor tipo n cuyos electrones de conducción se consideran como partículas clásicas con determinadas posiciones y velocidades en cada instante. Por definición la densidad de corriente  $\hat{j}$  es:

$$\hat{j} = -en \langle \hat{v} \rangle , \quad (1.2.1)$$

donde n es la concentración de electrones libres en la banda de conducción, es decir, el número de electrones libres por unidad de volumen del material,  $\langle \hat{v} \rangle$  la velocidad media de arrastre y e su carga eléctrica.

La velocidad media de arrastre de los electrones  $\langle \hat{v} \rangle$  puede calcularse teniendo en cuenta que el equilibrio térmico es un concepto estadístico y por tanto el tiempo de recorrido libre de los portadores tiene un carácter probabilístico. La velocidad media de arrastre se determina por tanto con la expresión

$$\langle \hat{v} \rangle = \frac{\hat{x}}{\tau} , \quad (1.2.2)$$

donde  $\hat{X}$  es la distancia total que recorren los  $n_0$  portadores de carga del material hasta que se dispersan por colisiones con la red cristalina y  $T$  es el tiempo total que emplean dichos portadores en recorrer la distancia total  $\hat{X}$ .

Si  $\tau$  es el tiempo de recorrido libre medio de los  $n_0$  portadores, el tiempo total será

$$T = n_0 \tau, \quad (1.2.3)$$

donde  $\tau$  es considerado una cantidad constante.

Por otro lado, la disminución en el número de portadores que se mueven en una dirección prefijada es

$$-dn = n \frac{dt}{\tau}, \quad (1.2.4)$$

donde  $n \frac{dt}{\tau}$  es la probabilidad de que  $n$  portadores se dispersen en un tiempo  $dt$ , y por lo tanto

$$n(t) = n_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.2.5)$$

es el número de portadores que no se han dispersado al tiempo  $t$ .

Cuando el electrón se halla en un campo eléctrico  $\hat{E}$ , recorre, en su tiempo de recorrido libre  $t$ , la distancia  $x = -\frac{e\hat{E}}{2m}t^2$ , por lo que la distancia total  $\hat{X}$  que recorren los  $n_0$  portadores hasta dispersarse es

$$\hat{X} = \int_0^{\infty} \hat{x} n \frac{dt}{\tau} = -\frac{en_0\tau^2\hat{E}}{m}. \quad (1.2.6)$$

Con las relaciones (1.2.2), (1.2.3) y (1.2.6) la velocidad-media de arrastre queda expresada como

$$\langle \vec{v} \rangle = - \frac{e\tau}{m} \hat{E} . \quad (1.2.7)$$

La densidad de corriente  $\hat{j}$  dada por (1.2.1) sustituyendo - la relación (1.2.7) resulta

$$\hat{j} = \frac{e^2 n \tau}{m} \hat{E} = \sigma \hat{E} , \quad (1.2.8)$$

donde  $\sigma$  es la conductividad del material, definida por

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m} . \quad (1.2.9)$$

La movilidad de los portadores de carga  $\mu$  se define como - la velocidad media de arrastre por unidad de campo eléctrico, es to es

$$\mu = \frac{\langle \vec{v} \rangle}{E} = \frac{e\tau}{m} . \quad (1.2.10)$$

Tomando en consideración las relaciones (1.2.9) y (1.2.10), se tiene que la conductividad  $\sigma$  se puede expresar como

$$\sigma = e n \mu . \quad (1.2.11)$$

En la expresión (1.2.11) se tiene una relación de la conduc tividad  $\sigma$  con la concentración  $n$  y movilidad  $\mu$  de los portado res de carga. La medida de la conductividad de un material es in

suficiente para determinar los otros dos parámetros y es necesario otro tipo de resultados independientes, que se obtienen analizando el efecto Hall.

Continuando en la aproximación de partículas clásicas, cuando en un material, que se halla en un campo magnético  $\hat{B}$ , se hace circular una densidad de corriente  $\hat{j}$ , como se muestra en la figura (1.2.1), sobre los portadores de carga  $q$  actúa la componente magnética de la fuerza de Lorentz  $\hat{F} = q(\hat{v} \times \hat{B})$  que origina una polarización en los extremos del material en dirección perpendicular al flujo de la corriente, generando un campo eléctrico  $\hat{E}_H$ , que en estado estacionario equilibra la fuerza de Lorentz. Esto lleva a que el campo eléctrico de Hall  $E_H$  se exprese como

$$E_H = \langle v_H \rangle B \quad (1.2.12)$$

De las relaciones (1.2.1) y (1.2.12) se obtiene el campo eléctrico de Hall  $E_H$  está dado por

$$E_H = - \frac{1}{en} j B \quad (1.2.13)$$

Ahora, si la separación entre los extremos del material en la dirección transversal a la densidad de corriente es  $d$ , (véase figura 1.2.1) se tiene que la diferencia de potencial  $V_H$  entre dichos extremos, llamado voltaje de Hall, será

$$V_H = E_H d = R j B d \quad (1.2.14)$$

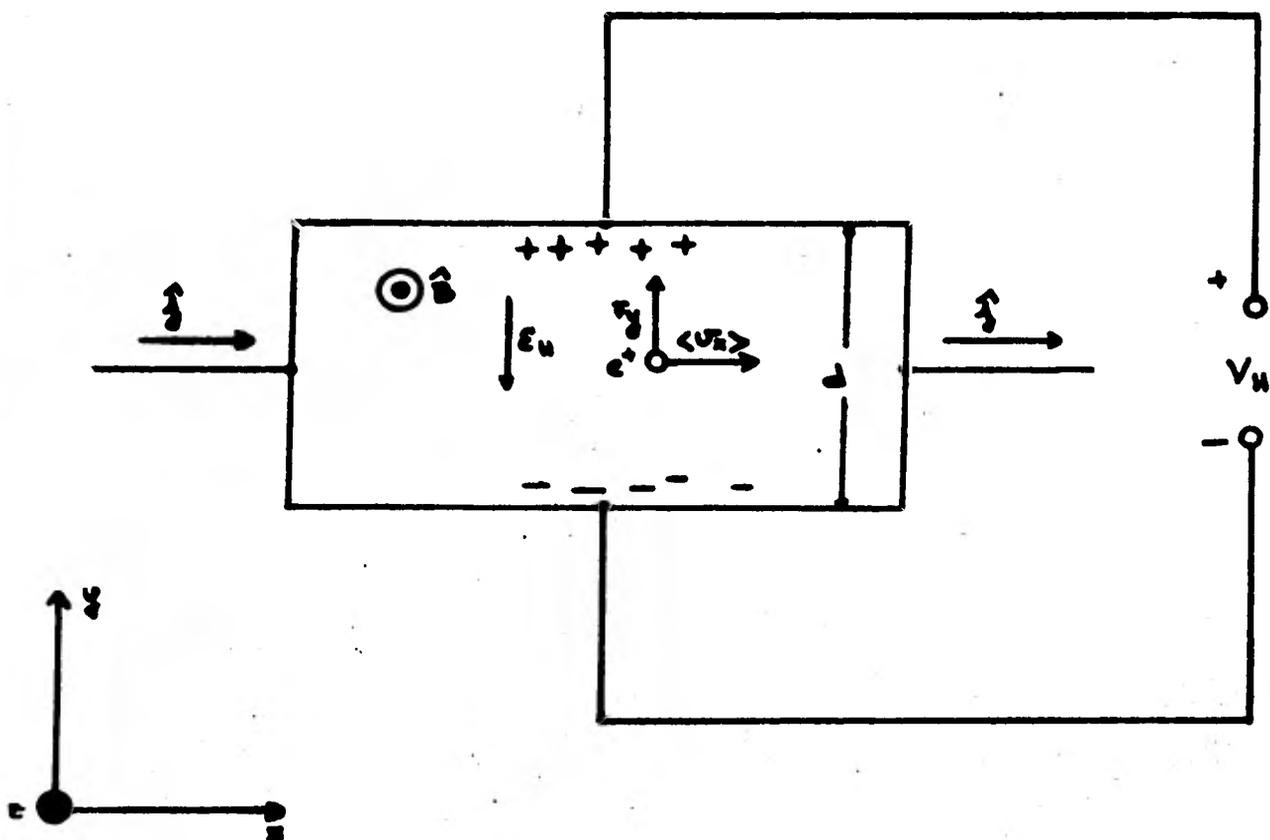


Fig. 1.2.1 Geometría del experimento del efecto Hall. Se observa la polarización producida cuando la corriente eléctrica está dada por huecos.

donde  $R$  es el coeficiente de Hall, definido por

$$R = - \frac{1}{en} \quad . \quad (1.2.15)$$

El coeficiente de Hall es el factor de proporcionalidad entre el voltaje de Hall y el producto de la densidad de corriente, el campo magnético y el ancho de la muestra, por lo que al ser determinado experimentalmente, se obtiene la concentración y el tipo de portadores de carga. El coeficiente de Hall es negativo cuando la conductividad está dada por electrones y positivo cuando está dada por huecos.

Con la concentración de portadores de carga y la medida de la conductividad, se puede determinar, a través de la relación (1.2.11), la movilidad de los portadores de carga en el material teniéndose de esta manera, tres de los parámetros importantes en la caracterización de un semiconductor.

En la determinación de los parámetros anteriores, no se ha tomado en cuenta la distribución estadística de velocidades de los portadores de carga en el material, por lo que es un cálculo burdo como se mencionó, sin embargo ilustra de forma sencilla la definición de los parámetros antes dichos. Si se quiere hacer un cálculo más preciso, es necesario considerar la distribución estadística de velocidades, a través de la ecuación cinética de Boltzmann para un sistema en estado de no equilibrio y tomar co-

mo función en estado de equilibrio la Fermi-Dirac o Maxwell-Boltzmann según se trate de un semiconductor degenerado o no degenerado respectivamente.

En un sistema en estado de no equilibrio termodinámico, resultante de la aplicación de campos externos (eléctrico, magnético, térmico, etc.), tienen lugar los fenómenos llamados cinéticos o de transporte, por lo que el sistema de portadores se describe por una función de desequilibrio  $f$ , que depende de la energía de dichos portadores a través del vector de onda  $\hat{k}$ , de sus coordenadas y del tiempo, es decir,  $f(\hat{r}, \hat{k}, t)$ .

La función de distribución  $f(\hat{r}, \hat{k}, t)$  está contenida en la ecuación cinética de Boltzmann<sup>(8)</sup>

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{campo}} + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{choque}}, \quad (1.2.16)$$

donde

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{campo}} = -(\hat{v} \cdot \nabla_{\hat{r}} f) - \frac{1}{\hbar} (\hat{r} \cdot \nabla_{\hat{k}} f) \quad (1.2.17)$$

y

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{choque}} = \frac{1}{4\pi^3} \int \omega(\hat{k}, \hat{k}') [f(\hat{k}') - f(\hat{k})] d\tau_{\hat{k}'}. \quad (1.2.18)$$

$\hat{F}$  es la fuerza determinada por los campos externos,  $\hat{v}$  es la velocidad de los portadores de carga y  $w(\hat{k}, \hat{k}')$  es la probabilidad de transición en la unidad de tiempo de que un electrón pase del estado  $\hat{k}$  al estado  $\hat{k}'$ .

El sentido físico de la ecuación cinética de Boltzmann --- (1.2.16), en el primer miembro refleja la variación de la función de distribución en el tiempo; en el segundo miembro, el término del campo muestra las variaciones de la función de distribución en el espacio ordinario y en el espacio del vector de onda  $\hat{k}$ , originadas por la acción de los campos externos; y el término de choque la variación de la función de distribución de los portadores, debido a su dispersión por las perturbaciones locales en la periodicidad de la red cristalina.

La ecuación cinética de Boltzmann (1.2.16) es una ecuación casi clásica<sup>(8)</sup>, puesto que en la función de distribución se dan simultáneamente la posición y el vector de onda, por lo que sólo es aplicable a los procesos para los cuales tiene sentido la noción de longitud de recorrido libre, es decir, que la longitud media de recorrido libre de los portadores de carga debe ser mayor que su longitud de onda.

La ecuación cinética de Boltzmann puede ser resuelta, en principio, para la función de distribución, cuando se conoce el-

campo de fuerza  $\hat{F}$  y la razón de cambio en  $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{choque}}$ . Aunque en general es muy compleja y es necesario hacer aproximaciones.

En el caso de procesos estacionarios, esto es, cuando las magnitudes que describen los fenómenos de transporte no dependen del tiempo,  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ , la ecuación cinética de Boltzmann tiene la forma

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{campo}} = - \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{choque}}, \quad (1.2.19)$$

o sea que en estado estacionario, las variaciones de la función de distribución, causadas por el movimiento de los portadores de carga y la acción sobre ellos de las fuerzas externas, se compensan por los choques de los portadores con las perturbaciones locales de la periodicidad del campo de la red cristalina.

Como se dijo anteriormente, la solución de la ecuación cinética de Boltzmann es muy compleja, aún para el caso estacionario pero se simplifica bastante cuando la descripción de los procesos de dispersión se puede hacer mediante el tiempo de relajación, si al chocar se altera poco la energía de los portadores de carga y si los procesos de dispersión dan lugar a una distribución aleatoria de velocidades, como es el caso.

Supóngase que al tiempo  $t=0$  en el sistema, descrito por la función de desequilibrio  $f$ , han dejado de actuar los campos -

externos, por lo que el término del campo se hace cero, y debido a los choques de los portadores el sistema pasa al estado de equilibrio descrito por la función de distribución  $f_0$ . En este caso, la ecuación cinética de Boltzmann se reduce a

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{choque}} \quad (1.2.20)$$

es decir, la variación de la función de distribución es debida a los choques de los portadores de carga con los defectos locales de la red cristalina.

Si la desviación de la distribución de los portadores de carga respecto del estado de equilibrio es pequeño (8), se puede suponer que sin campos externos, la rapidez de variación de la función de distribución  $f$ , debida a los choques, es proporcional a la magnitud de su desviación del estado de equilibrio, es decir, proporcional a  $f-f_0$ , por lo que

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{choque}} = - \frac{f-f_0}{\tau(\hat{k})} \quad (1.2.21)$$

donde el coeficiente de proporcionalidad  $\frac{1}{\tau(\hat{k})}$  depende de la energía con  $\hat{k}$ . La solución de la ecuación (1.2.21) es

$$f-f_0 = A e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.2.22)$$

donde A es una constante. Se observa que al interrumpirse la ac-

ción del campo, la función de distribución  $f$  se aproxima a la del equilibrio  $f_0$  exponencialmente con una constante de tiempo  $\tau$ , llamada tiempo de relajación, esto es,  $\tau$  es el tiempo medio durante el cual en el sistema existe una distribución desequilibrada de portadores de carga después de que los campos externos dejan de actuar.

Por otro lado, si los campos externos no conducen a variaciones fuertes en la función de equilibrio, la función  $f$  se puede expresar como

$$f(\hat{k}) = f_0 + f_1(\hat{k}), \quad (1.2.23)$$

donde  $f_1(\hat{k})$  es la corrección a la función de distribución de equilibrio, debido a la acción de los campos externos sobre el sistema y  $\tau(\hat{k})$  determina los procesos de dispersión en presencia de campos externos considerando que el tiempo de relajación no depende de dichos campos.

Se determinará ahora en forma más precisa la conductividad del material, la movilidad y la concentración de portadores de carga, tomando en cuenta la función de distribución por medio de la ecuación cinética de Boltzmann.

Será tratado un semiconductor homogéneo y no degenerado cuyas superficies isoenergéticas son esferas. Para obtener la con-

ductividad  $\sigma$  del semiconductor, supóngase que se encuentra en un campo eléctrico homogéneo de intensidad constante  $\mathcal{E}$ .

En el elemento de volumen  $dV_k$  de un cristal de volumen unidad, la cantidad de electrones es

$$dn = f(\vec{k}) \frac{dV_k}{4\pi^3} \quad (1.2.24)$$

La densidad de corriente que crean estos electrones al moverse por la acción del campo eléctrico a la velocidad  $\hat{v}$  será

$$d\hat{j} = -e f(\vec{k}) \frac{dV_k}{4\pi^3} \hat{v} \quad (1.2.25)$$

Si el semiconductor tiene dos tipos de portadores de carga, electrones y huecos, la densidad de corriente total  $\hat{j}$  es

$$\hat{j} = \hat{j}_n + \hat{j}_p = \frac{-e}{4\pi^3} \int_{V_B} \hat{v}_n f_n(\vec{k}) dV_k + \frac{e}{4\pi^3} \int_{V_B} \hat{v}_p f_p(\vec{k}') dV_{k'}, \quad (1.2.26)$$

donde los índices  $n$  y  $p$  son para denotar las cantidades correspondientes a electrones y huecos respectivamente; la integral es sobre toda la zona de Brillouin. Se considerará primero el término correspondiente a  $\hat{j}_n$  de la relación (1.2.26)

Sea la función de desequilibrio  $f(\vec{k})$  dada por (1.2.23). Sustituyendo en el término correspondiente a  $\hat{j}_n$  en (1.2.26) se tiene

$$\hat{j}_n = - \frac{e}{4\pi^3} \int_{V_B} \hat{v}_n f_n(\vec{k}) dV_k ; \quad (1.2.27)$$

la corrección  $f_1(\mathbf{k})$  se puede determinar a partir de las condiciones de estado estacionario de la ecuación cinética de Boltzmann

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{campo}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{choque}} = -\frac{f(\mathbf{r}) - f_0}{\tau(\mathbf{r})} = -\frac{f_1(\mathbf{r})}{\tau(\mathbf{r})}. \quad (1.2.28)$$

El término del campo es de acuerdo con la expresión (1.2.17)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{campo}} = -(\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f) - \frac{1}{\hbar} (\hat{\mathbf{F}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f) \quad (1.2.29)$$

que se reduce a

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{campo}} = -\frac{1}{\hbar} (\hat{\mathbf{F}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f) \quad (1.2.30)$$

debido a que  $\nabla_{\mathbf{r}} f$  en (1.2.29) se anula para el semiconductor homogéneo que se está considerando. La variación de la función de distribución bajo la acción del campo eléctrico  $\hat{\mathbf{E}}$ , que produce sobre los electrones con masa efectiva  $m_n^*$  y de energía  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*}$  una fuerza  $\hat{\mathbf{F}} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\hat{\mathbf{E}}$ , es por tanto

$$\left(\frac{\partial f_n}{\partial t}\right)_{\text{campo}} = -\frac{1}{\hbar} (\hat{\mathbf{F}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_n) = -\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} \frac{\partial f_n}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} = \frac{e\hbar}{m_n^*} \frac{\partial f_n}{\partial E}(\mathbf{k}, E). \quad (1.2.31)$$

De las relaciones (1.2.28) y (1.2.31) resolviendo para  $f_1(\mathbf{k})$ , se obtiene

$$f_1(\mathbf{r}) = \frac{e\hbar}{m_n^*} \tau(\mathbf{r}) \frac{\partial f_n}{\partial E}(\mathbf{k}, E); \quad (1.2.32)$$

si se sustituye esta relación en (1.2.27), se tiene que

$$\hat{j}_n = -\frac{e^2 \hbar}{4\pi^3 m_n^*} \int \hat{v}_n \tau_n(\hat{k}) \frac{\partial f_n}{\partial E}(\hat{k}, E) d^3 v_k, \quad (1.2.33)$$

donde  $\tau_n(\hat{k})$  es el tiempo de relajación para los electrones. De-  
que  $\hat{p} = m_n^* \hat{v} = \hbar \hat{k}$ , la velocidad de los electrones es  $\hat{v}_n = \frac{\hbar \hat{k}}{m_n^*}$ ;  
de esto, la relación (1.2.33) resulta

$$\hat{j}_n = -\frac{e^2 \hbar^2}{4\pi^3 m_n^{*2}} \int_{v_B} \tau_n(\hat{k}) \frac{\partial f_n}{\partial E}(\hat{k}, E) \hat{k} d^3 v_k. \quad (1.2.34)$$

Como ya se dijo,  $f(\hat{k})$  no difiere mucho de la función de distribu-  
ción de equilibrio  $f_0$  y se puede sustituir  $f_n(\hat{k})$  por  $f_0$ , que  
para un semiconductor no degenerado es la función de distribu- --  
ción de Boltzmann  $f_0 = e^{-\frac{E-F}{kT}}$ , y por tanto

$$\frac{\partial f_n}{\partial E} = \frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{1}{kT} e^{-\frac{E-F}{kT}}. \quad (1.2.35)$$

La concentración de electrones en este caso es

$$n = N_c e^{-\frac{E_c - F}{kT}} = N_c e^{\frac{F}{kT}}. \quad (1.2.36)$$

cuando la energía se toma desde el fondo de la banda de conduc-  
ción,  $E_c = 0$ , donde  $N_c$  es la densidad efectiva de estados en-  
la banda de conducción, que está dada por

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_n^* kT}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (1.2.37)$$

Sustituyendo la relación (1.2.37) en (1.2.35), se obtiene

$$\frac{\partial f_n}{\partial E} = - \frac{n}{N_c kT} e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (1.2.38)$$

por lo que la densidad de corriente electrónica, resulta

$$\hat{j}_n = \frac{e^2 \hbar^2 n}{4\pi^3 m_n^* kT N_c} \int \tau_n(\vec{r}) e^{-\frac{E}{kT}}(\vec{r}, E) \hat{k} dV_k. \quad (1.2.39)$$

utilizando la relación

$$\int F(k) (\hat{a} \hat{k}) \hat{k} dV_k = \frac{4\pi}{3} \hat{a} \int_0^\infty F(k) k^3 dk, \quad (1.2.40)$$

la expresión (1.2.39) se escribe de la forma

$$\hat{j}_n = \frac{e^2 \hbar^2 n E}{4\pi^3 m_n^* kT N_c} \frac{4\pi}{3} \int \tau_n(\vec{r}) e^{-\frac{E}{kT}} k^3 dk. \quad (1.2.41)$$

Defínase  $\alpha = \frac{E}{kT}$ , y por tanto

$$k^3 dk = \frac{(2m_n^* kT)^{3/2}}{2\hbar^3} \alpha^{3/2} d\alpha. \quad (1.2.42)$$

Sustituyendo en la relación (1.2.41) las relaciones (1.2.37) y (1.2.42), se tiene

$$\hat{j}_n = \frac{e^2 n E}{m_n^*} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \tau_n(\vec{r}) \alpha^{3/2} e^{-\alpha} d\alpha; \quad (1.2.43)$$

ya que el tiempo de relajación es

$$\langle \tau_n(\vec{r}) \rangle = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \tau_n(\vec{r}) \alpha^{3/2} e^{-\alpha} d\alpha, \quad (1.2.44)$$

la densidad de corriente electrónica (1.2.43) se expresa como

$$\hat{j}_n = \frac{e^2 n \langle \tau_n(\vec{k}) \rangle}{m_n^*} \mathcal{E} = \sigma_n \mathcal{E} = e n \mu_n \mathcal{E}, \quad (1.2.45)$$

donde

$$\sigma_n = e n \mu_n \quad (1.2.46)$$

es la conductividad debida a los electrones y

$$\mu_n = \frac{e \langle \tau_n(\vec{k}) \rangle}{m_n^*} \quad (1.2.47)$$

es la movilidad de los portadores de carga electrónicos.

De manera similar se puede obtener la densidad de corriente debida a huecos  $\hat{j}_p$ :

$$\hat{j}_p = \frac{e^2 p \langle \tau_p(\vec{k}') \rangle}{m_p^*} \mathcal{E} = \sigma_p \mathcal{E} = e p \mu_p \mathcal{E}. \quad (1.2.48)$$

La densidad de corriente total del semiconductor que tiene los dos tipos de portadores de carga de acuerdo con las relaciones (1.2.45) y (1.2.48), es

$$\hat{j} = \hat{j}_n + \hat{j}_p = (\sigma_n + \sigma_p) \mathcal{E} = \sigma \mathcal{E}, \quad (1.2.49)$$

donde la conductividad total  $\sigma$  es la suma de las conductividades  $\sigma_n$  y  $\sigma_p$ .

Si el semiconductor es del tipo p, entonces  $\hat{j}_n \ll \hat{j}_p$  y la densidad de corriente total  $\hat{j}$  será

$$\hat{j} = \hat{j}_p = \sigma_p \mathcal{E} . \quad (1.2.50)$$

La conductividad y la movilidad de los portadores de carga son similares a las expresiones (1.2.10) y (1.2.11) determinadas anteriormente, con la diferencia de que al incorporar la distribución estadística de velocidades de los portadores de carga, el tiempo de relajación depende de la energía a través de  $\hat{k}$  .

La conductividad se relaciona con la movilidad mediante la ecuación (1.2.46) por lo que, para obtener la movilidad se requiere la concentración de portadores o el tiempo de relajación. Para la determinación de la concentración de portadores se utilizan las medidas del efecto Hall, pero tomando en cuenta la dispersión de los portadores a través de la ecuación cinética de Boltzmann.

Para determinar el coeficiente de Hall  $R$  , se calcula la densidad de corriente, es decir:

$$\hat{j} = \hat{j}_n + \hat{j}_p = - \frac{e\hbar}{4\pi^3 m_n^*} \int_{v_B} \hat{k} f_{1n}(\hat{k}) dV_k + \frac{e\hbar}{4\pi^3 m_p^*} \int_{v_B} \hat{k}' f_{1p}(\hat{k}') dV_{k'} , \quad (1.2.51)$$

donde para hallar  $f_1(\hat{k})$  se utiliza la ecuación cinética de Boltzmann para el caso de estado estacionario con  $f(\hat{k}) = f_0 + f_1(\hat{k})$ , esto es

$$(\hat{v} \cdot \nabla_k f) + \frac{1}{\hbar} (\hat{F} \cdot \nabla_k f) = - \frac{f_1(\hat{k})}{\tau(\hat{k})} . \quad (1.2.52)$$

Para un semiconductor homogéneo,  $\nabla_v f = 0$ , por lo que la expresión (1.2.52) se reduce a

$$\frac{1}{\hbar} (\hat{F} \cdot \nabla_k f) = - \frac{f_i(\mathbf{R})}{\tau(\mathbf{R})} \quad (1.2.53)$$

La fuerza de Lorentz  $\hat{F} = q (\hat{E} + \hat{v} \times \hat{B})$  es la que actúa sobre los portadores de carga por la acción del campo eléctrico  $\hat{E}$  y el campo magnético  $\hat{B}$ . Se supondrá que  $\hat{B}$  es un campo magnético débil y perpendicular a la velocidad de los portadores de carga. El hecho de que el campo magnético sea débil se expresa por la condición de que el tiempo de relajación  $\tau$  del portador de carga es mucho menor que el periodo de revolución  $\tau_c$  por una órbita circular en el campo magnético, es decir,  $\tau \ll \tau_c$ . como se sabe<sup>(8)</sup>, la frecuencia  $\omega_c$  de revolución de los portadores de carga de masa efectiva  $m^*$  por una órbita circular en el campo magnético (frecuencia  $\omega_c$  de resonancia ciclotrónica) es igual a

$$\omega_c = \frac{2\pi}{\tau_c} = \frac{e}{m^*} B \quad (1.2.54)$$

con esta expresión, la condición de campo débil puede escribirse como

$$\tau \ll \frac{m^*}{e} \frac{2\pi}{B} \quad (1.2.55)$$

Considerando la movilidad de los portadores de carga  $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$ , la

condición (1.2.55) queda expresada como

$$\mu B \ll 1 \quad ; \quad (1.2.56)$$

sustituyendo ahora, la fuerza de Lorentz en la expresión (1.2.53) se obtiene

$$\frac{e}{\hbar} (\mathcal{E} + \mathcal{V}B) \nabla_{\mathbf{k}} f = - \frac{f_1(\hat{\mathbf{k}})}{\tau(\mathbf{Q})} . \quad (1.2.57)$$

Definiendo

$$f_1(\hat{\mathbf{k}}) = - \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\chi}(\mathcal{E}) , \quad (1.2.58)$$

donde  $\hat{\chi}(\mathcal{E})$  es un vector dependiente sólo de la energía de los portadores de carga.

Como se suponen campos débiles, la función de desequilibrio  $f(\hat{\mathbf{k}}) = f_0 + f_1(\hat{\mathbf{k}})$  no difiere mucho de  $f_0$ , por lo que en la relación (1.2.57) se puede poner en su lugar  $f_0$  para la parte del campo eléctrico, y como  $\nabla_{\mathbf{k}} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \hbar \mathcal{V}$ , la parte de  $f_0$  en el término del campo magnético se anula, la relación (1.2.57) queda en la forma

$$\frac{e}{\hbar} \mathcal{E} \nabla_{\mathbf{k}} f_0 + \frac{e}{\hbar} (\mathcal{V}B) \nabla_{\mathbf{k}} f_1(\hat{\mathbf{k}}) = - \frac{f_1(\hat{\mathbf{k}})}{\tau(\mathbf{Q})} . \quad (1.2.59)$$

De la relación (1.2.58) se tiene

$$\nabla_{\mathbf{k}} f_1(\hat{\mathbf{k}}) = - \nabla_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\chi} \right\} = - \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \hat{\chi} - \left\{ \hbar \mathcal{V} \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \left( \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \hat{\chi} \right) \right\} \mathcal{V} . \quad (1.2.60)$$

Tomando en cuenta las relaciones (1.2.58) y (1.2.60) de la relación (1.2.59) se obtiene

$$f_1(\mathbf{r}) = - \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \mathbf{r} \hat{\mathbf{x}} = e \tau(\mathbf{r}) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \left\{ \epsilon - \frac{1}{\hbar} \hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{x}} \right\} \hat{\mathbf{r}}, \quad (1.2.61)$$

de donde, para los electrones

$$\chi_n = - \frac{e \hbar \tau_n(\mathbf{k})}{m_n^*} \left\{ \epsilon - \frac{1}{\hbar} \hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{x}}_n \right\}, \quad (1.2.62)$$

y para los huecos

$$\chi_p = - \frac{e \hbar \tau_p(\mathbf{k})}{m_p^*} \left\{ \epsilon - \frac{1}{\hbar} \hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{x}}_p \right\}. \quad (1.2.63)$$

Resolviendo las expresiones (1.2.62) y (1.2.63) por el método de aproximaciones sucesivas para el caso de campo magnético débil, queda

$$\chi_n = - \frac{e \hbar \tau_n(\mathbf{k})}{m_n^*} \left\{ \epsilon + \frac{e \tau_n(\mathbf{k})}{m_n^*} [\hat{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{E}] \right\}, \quad (1.2.64)$$

y

$$\chi_p = \frac{e \hbar \tau_p(\mathbf{k})}{m_p^*} \left\{ \epsilon - \frac{e \tau_p(\mathbf{k})}{m_p^*} [\hat{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{E}] \right\}. \quad (1.2.65)$$

Para el caso de la componente electrónica, con las relaciones (1.2.58) y (1.2.64), la densidad de corriente  $\hat{\mathbf{j}}_n$  es

$$\hat{\mathbf{j}}_n = - \frac{e^2 \hbar^2}{4\pi^3 m_n^{*2}} \int_{V_0} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \left\{ \tau_n(\mathbf{k}) (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}) + \frac{e \tau_n(\mathbf{k})}{m_n^*} \mathbf{k} \cdot [\hat{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{E}] \right\} \hat{\mathbf{k}} dV_{\mathbf{k}}. \quad (1.2.66)$$

Si  $f_0$  es la función de distribución de Boltzmann, entonces

$$\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} = - \frac{n}{N_c kT} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \quad (1.2.67)$$

y la relación (1.2.66), después de algún trabajo algebraico, queda

$$\hat{j}_n = \frac{e^2 n}{m_n^*} \epsilon \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \tau_n(k) \alpha^{3/2} e^{-\alpha} d\alpha + \frac{e^3 n}{m_n^{*2}} [\beta \epsilon] \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \tau_n^2(k) \alpha^{5/2} e^{-\alpha} d\alpha \quad (1.2.68)$$

ya que

$$\langle \tau_n(k) \rangle = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \tau_n(k) \alpha^{3/2} e^{-\alpha} d\alpha \quad (1.2.69)$$

y el valor medio del cuadrado del tiempo de relajación es

$$\langle \tau_n^2(k) \rangle = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \tau_n^2(k) \alpha^{5/2} e^{-\alpha} d\alpha \quad (1.2.70)$$

se obtiene para la densidad de corriente electrónica

$$\hat{j}_n = \frac{e^2 n}{m_n^*} \epsilon \langle \tau_n(k) \rangle + \frac{e^3 n}{m_n^{*2}} [\beta \epsilon] \langle \tau_n^2(k) \rangle \quad (1.2.71)$$

Tomando  $\mu = \frac{e \langle \tau_n(k) \rangle}{m_n^*}$ , la relación (1.2.71) se expresa como

$$\hat{j}_n = e n \mu_n \epsilon + \frac{\langle \tau_n^2(k) \rangle}{|\langle \tau_n(k) \rangle|^2} e n \mu_n^2 [\beta \epsilon] \quad (1.2.72)$$

Ahora bien, si se define

$$r_n = \frac{\langle \tau_n^2(k) \rangle}{|\langle \tau_n(k) \rangle|^2} \quad (1.2.73)$$

entonces la relación (1.2.72) queda como

$$\hat{j}_n = en\mu_n \mathcal{E} + r_n en\mu_n^2 [\hat{\mathcal{B}} \mathcal{E}] \quad (1.2.74)$$

De manera análoga, la densidad de corriente por huecos, se puede expresar como

$$\hat{j}_p = ep\mu_p \mathcal{E} - r_p ep\mu_p^2 [\hat{\mathcal{B}} \mathcal{E}] \quad (1.2.75)$$

donde

$$r_p = \frac{\langle \tau_p^2(k) \rangle}{|\langle \tau_p(k') \rangle|^2} \quad ; \quad (1.2.76)$$

por lo cual, la densidad de corriente total  $\hat{j}$  es

$$\hat{j} = e(p\mu_p + n\mu_n) \mathcal{E} - r_n e \left( \frac{r_p}{r_n} p\mu_p^2 - n\mu_n^2 \right) (\hat{\mathcal{B}} \mathcal{E}) \quad (1.2.77)$$

Para el caso de cualquier mecanismo de dispersión elástica, se tiene  $k=k'$  y  $E=E'$  y entonces

$$\frac{r_p}{r_n} = \frac{\langle \tau_p^2(k) \rangle |\tau_n(k)|^2}{\langle \tau_n^2(k) \rangle |\tau_p(k)|^2} = 1 \quad (1.2.78)$$

Si  $r_n = r$  y considerando dispersiones elásticas, se tiene que

$$\hat{j} = e(p\mu_p + n\mu_n) \mathcal{E} - r e (p\mu_p^2 - n\mu_n^2) [\hat{\mathcal{B}} \mathcal{E}] \quad (1.2.79)$$

Ahora, si se supone que la corriente eléctrica está dirigida a lo largo del eje "x", o sea que  $\hat{j} = j_x$  y  $\hat{j}_y = \hat{j}_z = 0$  ;

y el campo magnético  $\hat{B}$  está en la dirección "z", es decir,  $B=B_z$  y  $B_x=B_y=0$ , entonces la densidad de corriente eléctrica (1.2.79) se puede dar en términos de sus componentes como

$$j_x = e(\rho\mu_p + n\mu_n)E_x + \nu e(\rho\mu_p^2 - n\mu_n^2)B E_y = j, \quad (1.2.80)$$

$$j_y = e(\rho\mu_p + n\mu_n)E_y - \nu e(\rho\mu_p^2 - n\mu_n^2)B E_x = 0, \quad (1.2.81)$$

y  $j_z = 0$ .

Resolviendo (1.2.80) y (1.2.81) para  $E_y$ , se obtiene

$$E_y = \frac{\nu}{e} \frac{\rho\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(\rho\mu_p + n\mu_n)^2} j B = R j B, \quad (1.2.82)$$

donde el coeficiente de Hall  $R$  es

$$R = \frac{\nu}{e} \frac{\rho\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(\rho\mu_p + n\mu_n)^2}, \quad (1.2.83)$$

por lo que el coeficiente de Hall depende del mecanismo de dispersión, que se considera en el factor  $\nu$ .

Para dispersión por iones de impureza, se tiene<sup>(8)</sup> que el factor  $\nu$  está dado por

$$\nu = \frac{315\pi}{512} \approx 1.93. \quad (1.2.84)$$

Y para dispersión fonónica<sup>(8)</sup> (oscilaciones acústicas de la red),

el factor  $\nu$  que se tiene es

$$\nu = \frac{3\pi}{8} \approx 1.18 . \quad (1.2.85)$$

La dispersión depende de la temperatura, por lo que al determinar el coeficiente de Hall, hay que ver cuál es el mecanismo de dispersión dominante<sup>(8)</sup>; para bajas temperaturas el mecanismo dominante de dispersión es generalmente por iones de impureza, por lo que se debe tomar  $\nu = \frac{315\pi}{512}$ ; para temperaturas altas ( $T \approx 300 \text{ K}$ ), el mecanismo de dispersión dominante es por fonones, por lo que  $\nu = \frac{3\pi}{8}$ ; a temperaturas a las cuales los dos mecanismos de dispersión son importantes, el factor  $\nu$  es más complejo.

En este trabajo, se considera que el efecto dominante de dispersión es por fonones, por lo que se tomará  $\nu = \frac{3\pi}{8}$ . Como se trata de un semiconductor tipo p, el coeficiente de Hall expresado por la relación (1.2.83), ya que la concentración de electrones  $n$  es mucho menor que la concentración de huecos, se reduce a

$$R = \nu \frac{1}{e\rho} . \quad (1.2.86)$$

Con la conductividad  $\sigma = e\rho\mu_h$  de la muestra, en base a la relación (1.2.86), se tiene

$$\frac{1}{\nu} |R| \sigma = \mu_h ; \quad (1.2.87)$$

comparando esta relación con la del campo magnético débil<sup>(8)</sup>

$$|R|\sigma = \mu_H \quad (1.2.88)$$

donde  $\mu_H$  es la movilidad Hall, se obtiene

$$\mu_H = r\mu_d \quad (1.2.89)$$

Cuando el tiempo de relajación es independiente de la energía, -

$r=1$  y por tanto

$$\mu_H = \mu_d \quad (1.2.90)$$

que ocurre en metales y semiconductores degenerados.

En este trabajo, donde se trata con un semiconductor no degenerado con  $r = \frac{3\pi}{8}$ , la movilidad Hall se relaciona con la movilidad de deriva mediante la expresión

$$\mu_H = \frac{3\pi}{8} \mu_d \quad (1.2.91)$$

y el coeficiente de Hall es

$$R = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{e\rho} \quad (1.2.92)$$

Por otro lado, la conductividad  $\sigma = e\rho\mu_p$  del semiconductor depende de la temperatura, ya que la movilidad de los portadores de carga está en relación con el tiempo de relajación, - que a su vez depende del mecanismo de dispersión donde la temperatura es el factor determinante.

### 1.3 Coeficiente de absorción y brecha energética.

Otros parámetros importantes en la caracterización de un semiconductor, son el coeficiente de absorción  $\alpha$  y la brecha energética  $E_g$ . En esta sección se definirán dichos parámetros.

Considérese un haz de radiación electromagnética que incide en un material. La intensidad de la radiación que traspasa el material  $I_t$  disminuye debido a la reflexión y absorción en éste. Cuando la intensidad de luz  $I_t$  incide en una capa de espesor  $dx$ , la intensidad de la radiación disminuye en una cantidad  $-dI_t$  que es absorbida por el material y es proporcional a la cantidad de energía incidente y al espesor de la capa absorbente, esto es

$$-dI_t = \alpha I_t dx, \quad (1.3.1)$$

donde el factor de proporcionalidad  $\alpha$  es el llamado coeficiente de absorción, que expresa la cantidad de energía absorbida de un haz de intensidad unidad por una capa de espesor unidad. Si la reflexión se considera despreciable y la intensidad del haz incidente en el material es  $I_0$ , de la relación (1.3.1) se obtiene la intensidad de la luz transmitida en un material de espesor  $d$ , es

$$I_t = I_0 e^{-\alpha d}, \quad (1.3.2)$$

que se conoce como la ley de Bugar-Lambert.

El coeficiente de absorción  $\alpha$ , es una característica del

medio absorbente y depende de la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente; a esta dependencia se le llama espectro de absorción.

Resolviendo la correlación (1.3.2) para el coeficiente de absorción  $\alpha$  se tiene que

$$\alpha = - \frac{\ln \frac{I_t}{I_0}}{d} \quad (1.3.3)$$

El coeficiente de transmisión  $T$  se define como la fracción de intensidad transmitida

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (1.3.4)$$

por lo que la relación (1.3.3) queda,

$$\alpha = - \frac{\ln T}{d} \quad (1.3.5)$$

La absorción de la radiación en los semiconductores puede estar relacionada con la variación del estado energético de los electrones libres o ligados a los átomos, tanto como con el cambio de la energía vibratoria de los átomos de la red; por lo que en los semiconductores<sup>(8)</sup> se tienen varios tipos fundamentales de absorción óptica, de los cuales, el que interesa en este trabajo es la absorción intrínseca.

La absorción intrínseca es la que se da cuando un semiconductor absorbe un cuanto de luz (fotón) y electrones de la banda de valencia adquieren una energía suplementaria, que es igual o

mayor a la brecha energética  $E_g$ , banda de energía prohibida - que separa la banda de valencia de la banda de conducción, y pasan a la banda de conducción.

De acuerdo a su estructura de bandas, los semiconductores - se clasifican en dos tipos; uno de ellos se tiene cuando el mímo de energía de la banda de conducción que se caracteriza por - su vector de onda  $\hat{k}_{mín}$  coincide con el máximo de energía de la - banda de valencia caracterizado también por su vector de onda --  $\hat{k}_{máx}$ . Generalmente es para  $\hat{k}=0$ , es decir,  $\hat{k}_{mín} = \hat{k}_{máx}$ , como se muestra en la figura (1.3.1). El otro tipo de semiconductor es en el que los extremos de las bandas de conducción y de - valencia se encuentran en diferentes puntos de la zona de Brillouin, esto es,  $\hat{k}_{mín} \neq \hat{k}_{máx}$ , como es mostrado en la figura (1.3.2)

Cuando un electrón interacciona con un fotón, debido a que - el vector de onda de éste  $\eta = \frac{2\pi}{\lambda_f}$  es muy pequeño en compara -- ción al del electrón, se puede despreciar y el vector de onda -- del electrón se conservará. Esto sirve como regla de selección - para las transiciones electrónicas llamadas directas o vertica - les. Las transiciones que tienen más probabilidad de producirse - son entre los estados energéticos correspondientes al máximo de - la banda de valencia y al mínimo de la banda de conducción.

Para analizar la absorción intrínseca debido a transiciones

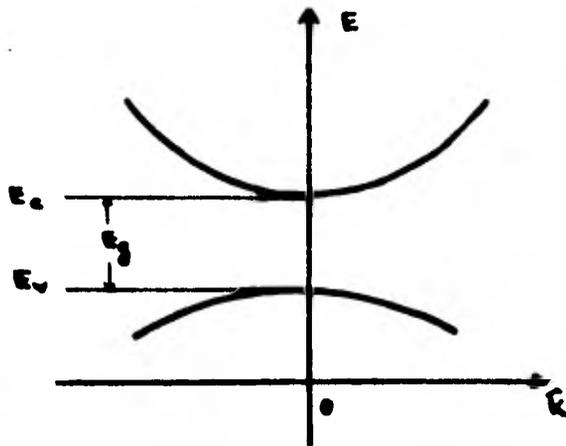


Fig. 1.3.1 Diagrama de bandas de energía simples de un semiconductor donde  $\hat{k}_{\min} = \hat{k}_{\max}$

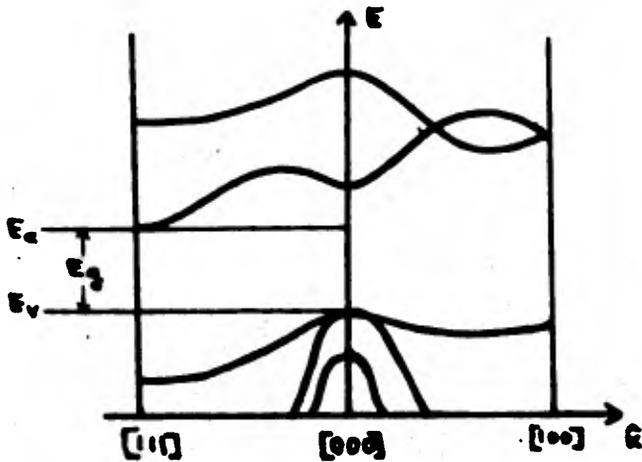


Fig. 1.3.2 Estructura de -- bandas de energía de un semiconductor donde  $\hat{k}_{\min} \neq \hat{k}_{\max}$

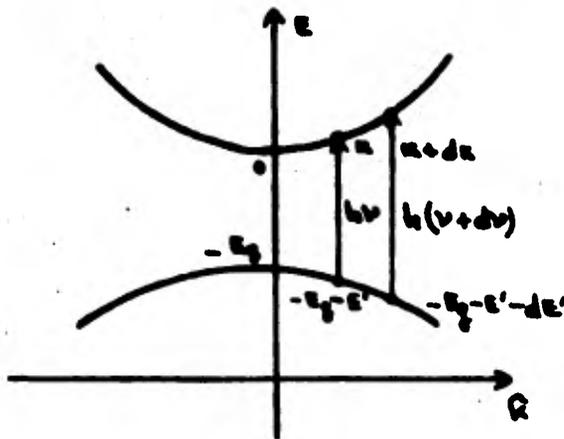


Fig. 1.3.3 Transiciones directas entre bandas en un semiconductor cuyas bandas de valencia y conducción tienen simetría esférica.

directas entre bandas en un semiconductor cuyas bandas de valencia y de conducción tienen simetría esférica, supóngase que se producen transiciones de electrones desde un estado energético de la banda de valencia caracterizado con un vector de onda en el intervalo de  $k$  a  $k+dk$ , como se muestra en la figura (1.3.3) La energía del fotón absorbido  $h\nu$ , en este caso, puede ser determinada en base a la ley de la conservación de la energía, es decir

$$h\nu = E_c(\hat{k}) - E_v(\hat{k}) \quad (1.3.6)$$

por lo cual, la energía del fotón  $h\nu$  será

$$h\nu = \left[ E_c(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} \right] - \left[ E_v(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*} \right], \quad (1.3.7)$$

donde  $m_n^*$  y  $m_p^*$  son las masas efectivas del electrón y del hueco respectivamente; ya que la brecha energética  $E_g = E_c(0) - E_v(0)$  y la masa efectiva reducida del electrón y el hueco  $m_r^* = \frac{m_n^* m_p^*}{m_n^* + m_p^*}$ , la energía del fotón puede ser expresada como

$$h\nu = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r^*} \quad (1.3.8)$$

El coeficiente de absorción  $\alpha$  es inversamente proporcional a la longitud del recorrido medio libre del fotón  $l_f$  (que a su vez se determina por su velocidad de movimiento  $v_f$  y tiempo

de recorrido medio libre  $\tau_f$ ), esto es,

$$\alpha = \frac{1}{L_f} = \frac{1}{\tau_f v_f} \quad (1.3.9)$$

Si la probabilidad de absorción del fotón por unidad de tiempo es

$g(\nu) = \frac{1}{\tau_f}$  y la velocidad  $v_f = \frac{c}{\bar{n}}$ , con  $c$  la velocidad de la luz en el vacío y  $\bar{n}$  el índice de refracción de la sustancia el coeficiente de absorción dada por (1.3.9) puede ser expresado como

$$\alpha = g(\nu) \bar{n} \quad (1.3.10)$$

La probabilidad de absorción de un cuanto de luz con energía en el intervalo de  $h\nu$  a  $h(\nu + d\nu)$ , según se ilustra en la figura (1.3.3), es proporcional a la probabilidad de transición del electrón  $p(\nu)$  y el número de estados cuánticos en la banda de valencia  $N(E')$  en el intervalo de energías de  $-E_g - E'$  a  $-E_g - E' - dE'$ , esto es,

$$g(\nu) d\nu = 2 p(\nu) N(E') dE', \quad (1.3.11)$$

donde el factor dos se tiene por las dos posibles polarizaciones de la luz.

Se sabe que la densidad de estados cuánticos en la banda de valencia está dada por<sup>(8)</sup>

$$N(E') = \frac{4\pi(2m_p^*)^{3/2}}{h^3} E'^{1/2}, \quad (1.3.12)$$

por lo que la relación (1.3.11) se puede expresar como

$$g(\nu) d\nu = \frac{8\pi^2}{h^3} (2m_p^*)^{3/2} p(\nu) E'^{1/2}; \quad (1.3.13)$$

ahora, ya que  $E' = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*}$  y con la relación (1.3.8), se tiene

$$g(\nu) = \frac{2}{\pi^2} k^2 \frac{dk}{d\nu} = \frac{2(2m_p^*)^{3/2}}{\pi \hbar^2} p(\nu) (h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (1.3.14)$$

La probabilidad de transición  $p(\nu)$  es prácticamente constante en las transiciones directas permitidas<sup>(8)</sup> cuando  $\hat{k} = 0$ , por lo que el coeficiente de absorción para este tipo de transiciones  $\alpha_d$  se puede escribir en base a las relaciones (1.3.10) y (1.3.14), para un intervalo limitado de variación  $h\nu - E_g$ , como

$$\alpha_d = B (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (1.3.15)$$

donde  $B = \frac{2\tilde{n}(2m_p^*)^{3/2}}{c\pi \hbar^2} p(\nu)$  tiene un valor prácticamente constante.

La gráfica de la relación (1.3.15) se muestra en la figura (1.3.4), donde se observa una parte lineal en un intervalo de  $h\nu$ , la cual al prolongarse hasta el eje de las abscisas permite determinar la brecha energética  $E_g$ .

Existe otra contribución al coeficiente de absorción en las transiciones directas en donde la probabilidad de transición  $p(\nu)$

es proporcional a  $k^2$ , por lo que el coeficiente de absorción---  
 $\alpha'_d$  debido a estas transiciones llamadas prohibidas, ya que su  
magnitud es muy pequeña en comparación con las transiciones di-  
rectas permitidas, será de la forma

$$\alpha'_d = c (h\nu - E_g)^{3/2}, \quad (1.3.16)$$

donde  $c$  es una constante. Los valores típicos<sup>(10)</sup> para el coefi-  
ciente de absorción son: para transiciones directas permitidas -  
de  $\alpha_d = 6.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  con  $h\nu - E_g = 0.01 \text{ eV}$ ; y para las tran-  
siciones directas prohibidas de  $\alpha'_d = 4.5 \text{ cm}^{-1}$  con  $h\nu - E_g = 0.01 \text{ eV}$ .

Otro tipo de absorción intrínseca se tiene en transiciones-  
indirectas o no verticales, en las cuales el vector de onda  $\hat{k}$  -  
del electrón no se conserva como en las transiciones directas,--  
véase figura (1.3.5), aunque se sigue conservando el casi impul-  
so en el proceso, pues el electrón además de interactuar con la  
radiación electromagnética, interactúa con las oscilaciones de -  
la red, es decir, las transiciones indirectas se producen con la  
emisión o absorción de un fonón.

El coeficiente de absorción para las transiciones indirec-  
tas  $\alpha_i$ , se compone de dos términos,  $\alpha_a$  y  $\alpha_e$ , relacionados --  
con la absorción y emisión de un fonón respectivamente, es decir

$$\alpha_i = \alpha_a + \alpha_e \quad (1.3.17)$$

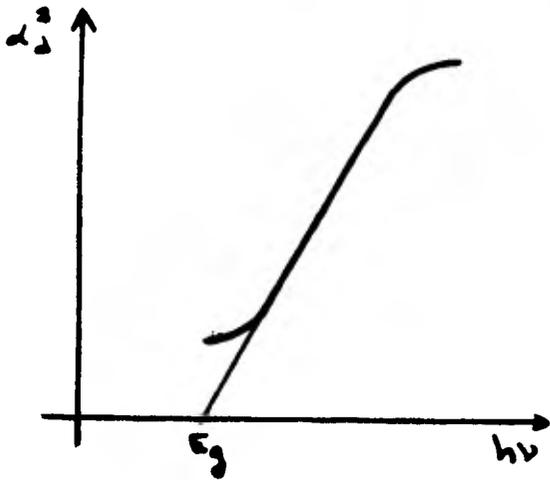


Fig. 1.3.4 Gráfica de la relación 1.3.17. Nótese que la extrapolación de la porción recta al eje  $h\nu$  da la brecha energética  $E_g$ .

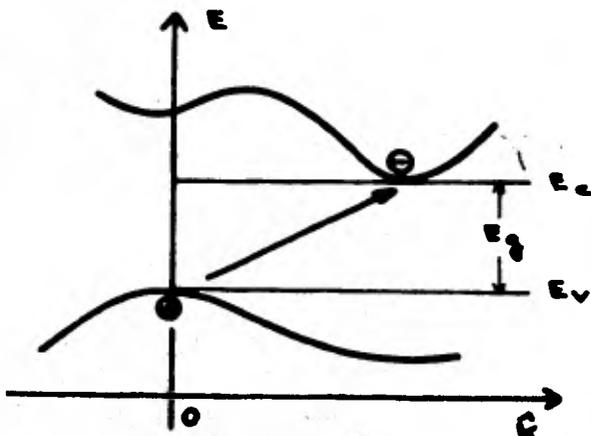


Fig. 1.3.5 Diagrama que representa las transiciones indirectas en las cuales el vector de onda no se conserva.

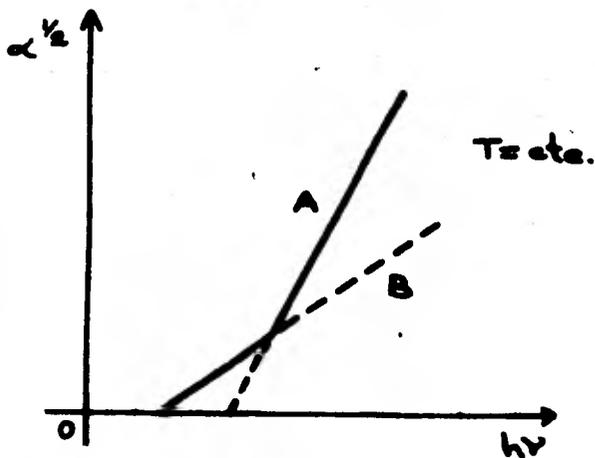


Fig. 1.3.6 Dependencia de  $\alpha^{1/2}$  en función de  $h\nu$  para transiciones indirectas; A corresponden a transiciones con emisión fonónica y B con absorción fonónica.

La condición para que se produzca una transición con absorción o emisión de un fonón de energía  $E_p$  es  $h\nu > E_g \mp E_p$ , donde el signo negativo es para la absorción y el signo positivo para la emisión.

El término de la absorción para transiciones indirectas con absorción de un fonón  $\alpha_a$ , de energía  $E_p$  es <sup>(8)</sup>

$$\alpha_a = \frac{B(h\nu - E_g + E_p)^2}{e^{\frac{E_p}{kT}} - 1}, \quad (1.3.18)$$

con  $h\nu > E_g - E_p$  y  $\alpha_a = 0$  para  $h\nu < E_g - E_p$ , donde  $B$  es una función que varía lentamente con la frecuencia  $\nu$ . El término de la absorción con emisión de un fonón  $\alpha_e$  es <sup>(8)</sup>

$$\alpha_e = \frac{B(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - e^{-\frac{E_p}{kT}}} \quad (1.3.19)$$

con  $h\nu > E_g + E_p$  y  $\alpha_e = 0$  para  $h\nu < E_g + E_p$ .

En la figura (1.3.6), se muestra la gráfica de  $\alpha_i^{1/2}$ , donde se observa que se tienen dos porciones rectilíneas. La recta A corresponde a las transiciones con emisión fonónica que se corta al prolongarla al eje de las abscisas en el punto  $h\nu = E_g + E_p$ ; y la recta B corresponde a las transiciones con absorción fonónica que se intersecta en el eje de las abscisas en el punto  $h\nu = E_g - E_p$ . El punto medio entre las intersecciones es  $h\nu = E_g$ .

#### 1.4 Preparación del sustrato semiconductor $\text{Cu}_2\text{O}$ .

En esta sección se describe la elaboración del sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  que se utilizará en la fabricación de las celdas fotovoltaicas, del que se hará su caracterización en la sección siguiente.

El sustrato semiconductor se obtiene por la oxidación dada en el calentamiento de láminas de cobre en atmósfera normal.

Se utilizaron láminas de cobre grado metalúrgico con dimensiones  $1.5 \times 1.5 \times 0.05$  cm. La limpieza de las láminas se hizo mediante ataque químico, introduciendo dichas láminas en una solución diluida de  $\text{HNO}_3$  al 25 % durante algunos segundos, completándose con aplicación de acetona.

Una vez que se tienen las láminas de cobre limpias, se introducen a un horno marca Lindberg modelo 51848, con una incertidumbre de  $\pm 5$  °C , para su calentamiento como se muestra en la figura (1.4.1). Las etapas seguidas en este proceso son las recomendadas en el trabajo de A. Sánchez J.<sup>(5)</sup> y S. López R.<sup>(6)</sup>, que son:

A.- Tres horas a una temperatura de 950 °C .

B.- Siete horas a una temperatura de 1030 °C .

C.- Cuarenta y cinco minutos disminuyendo la temperatura lentamente de 1030°C a 500 °C.

D.- Choque térmico en agua milipore a temperatura ambiente.

Las temperaturas citadas están dentro del intervalo de temperaturas a las cuales existe  $\text{Cu}_2\text{O}$  <sup>(II)</sup> que va de aproximadamente 375 °C a 1230 °C, el choque térmico se hace con la finalidad de evitar se siga formando óxido cúprico  $\text{CuO}$ , que es aislante y deberá removerse.

La composición de la muestra después del calentamiento es la observada en la figura (1.4.2), en la que se tiene una parte central de óxido cuproso  $\text{Cu}_2\text{O}$  rodeada de una capa de  $\text{CuO}$ .

Para remover la capa de óxido cúprico y dejar sólo el sustrato semiconductor de óxido cuproso  $\text{Cu}_2\text{O}$ , las muestras son atacadas con una solución de cianuro de potasio ( $\text{KCN}$ ) al 20 % durante una hora. El sustrato queda ya listo para ser utilizado en las medidas de los parámetros que se harán para caracterizarlo y para la elaboración de las celdas fotovoltaicas. La figura (1.4.3) muestra la topografía de la muestra después del calentamiento en el horno y las figuras (1.4.4) y (1.4.5) la topografía del sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  como queda finalmente.

Según se observa en la figura (1.4.3) antes de ser removida la capa de  $\text{CuO}$ , las fronteras de grano del sustrato semiconductor se delinean bien sobre la capa de óxido cúprico, anticipando el tamaño de grano formado en el sustrato  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

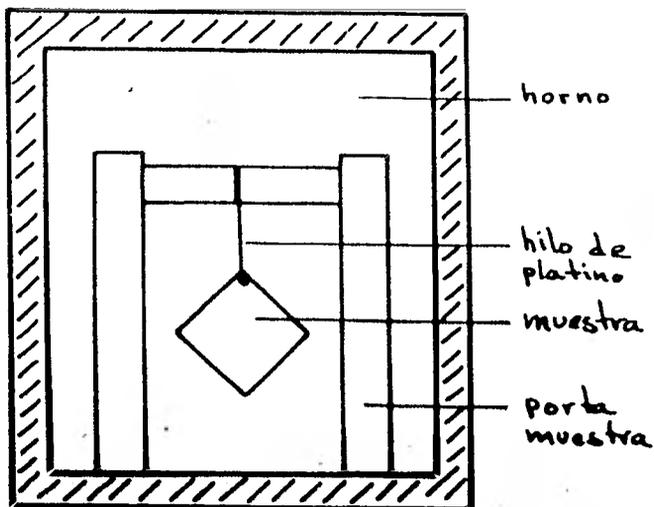


Fig. 1.4.1 Diagrama del horno utilizado en la oxidación de las muestras de Cu para obtener el sustrato semiconductor  $Cu_2O$ .

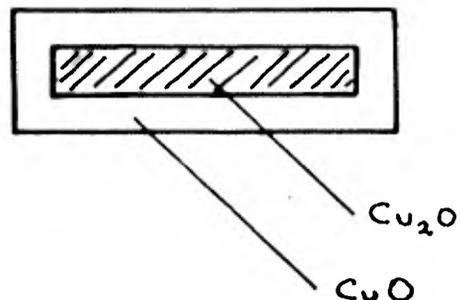


Fig. 1.4.2 Esquema de un corte transversal de la muestra de Cu después de la oxidación en el horno.



Fig. 1.4.3 Fotografía del plano de la muestra de Cu después de la oxidación en el horno.



Fig. 1.4.4. Fotografía del plano de la muestra de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

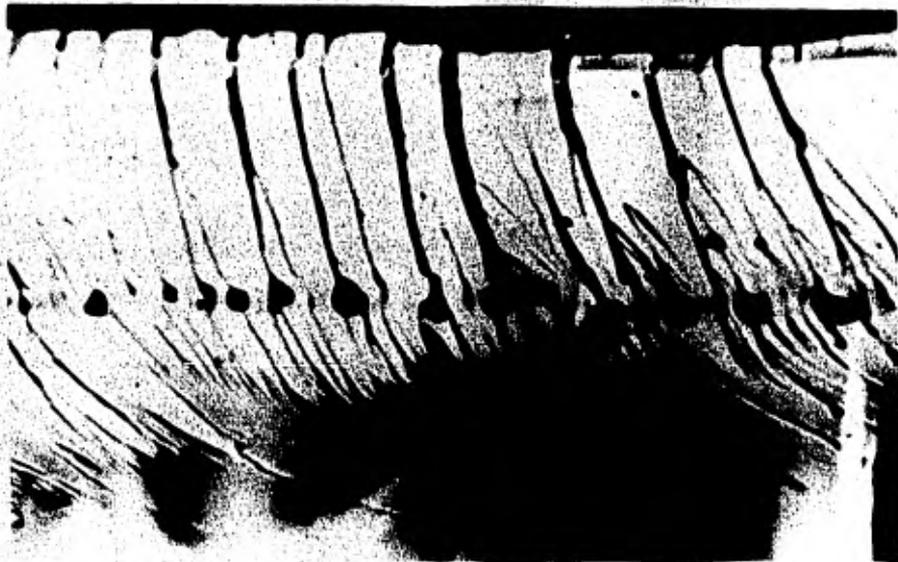


Fig. 1.4.5. Fotografía de un corte transversal de la muestra de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

La figura (1.4.4) muestra claramente las fronteras de grano del sustrato  $\text{Cu}_2\text{O}$ . El tamaño de grano formado oscila desde 0.5 hasta 10  $\mu\text{m}$ . El corte transversal de la figura (1.4.5) muestra que el grano prácticamente abarca todo el grosor de la muestra, no observándose interfase. El sustrato  $\text{Cu}_2\text{O}$  se observa translúcido con su color característico rojo rubí, el grosor obtenido es de 0.045 cm.

El tamaño de grano promedio del sustrato varía mucho de una muestra a otra y se cree que es debido a la historia del material utilizado.

## 1.5 Caracterización del sustrato semiconductor $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Los aspectos que interesan del sustrato semiconductor en este trabajo son su comportamiento eléctrico y su comportamiento óptico, es decir, sus propiedades eléctricas y ópticas.

Dentro de las propiedades eléctricas, se tiene interés en determinar los parámetros más importantes para su aplicación en celdas fotovoltaicas, esto es, su conductividad eléctrica  $\sigma$ , la concentración y tipo de portadores y la movilidad  $\mu$  de éstos.

Se examinará en primer término el aspecto eléctrico. Para la medida de la conductividad  $\sigma$  del sustrato semiconductor, -

se mide su resistencia eléctrica  $R$ , a partir de ésta, se obtiene la resistividad  $\rho$  de la muestra y finalmente la conductividad, haciendo un tratamiento estadístico.

La resistencia eléctrica  $R$  es el inverso de la pendiente de las rectas de la figura (1.5.2). La resistividad  $\rho$  está dada por

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad , \quad (1.5.1)$$

donde  $A$  es la sección transversal por la que circula la corriente y  $l$  es la longitud del material donde se considera la resistencia. La conductividad  $\sigma$  se define como el inverso de la resistividad, es decir

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad . \quad (1.5.2)$$

En el sustrato semiconductor se depositaron por evaporación al vacío cuatro franjas de oro como contactos eléctricos en una cara y en la otra una película en toda la superficie.

Las medidas de la resistencia para obtener la conductividad de la muestra sólo se hicieron en el sentido transversal al plano del sustrato, ya que dada su morfología permite asumir que el valor obtenido para la conductividad en el sentido transversal  $\sigma_T$  será una cota superior al valor que se pueda obtener para este parámetro en el plano del sustrato.

Para las medidas de la resistencia  $R_T$  en el sentido trans-

versal al plano de la muestra, en las regiones de la segunda y tercera franjas, se utilizó el circuito mostrado en la figura (1.5.1). Se empleó una fuente de voltaje d.c. variable Hewlett-Packard 6111 A y un multímetro digital Fluke para la medida de la corriente  $I_T$ .

La dependencia de la corriente  $I_T$  con respecto al voltaje aplicado  $V_T$ , típica a las cinco muestras analizadas, se observa en la gráfica de la figura (1.5.2). En la tabla (1.5.1) se dan los valores de  $R_T$  de cada una de las muestras y también los valores de la resistividad  $\rho_T$  y conductividad  $\sigma_T$  en el sentido transversal calculados con las relaciones (1.5.1) y (1.5.2).

Como se observa en los datos registrados en la tabla (1.5.1), las resistencias y por lo tanto la resistividad y conductividad, difieren notablemente para diferentes regiones de la muestra y también de una muestra a otra, por lo que se puede afirmar que el sustrato semiconductor es bastante heterogéneo; esto se debe posiblemente a la manera en que se fabrican las láminas de cobre grado metalúrgico utilizadas en la elaboración del sustrato semiconductor  $Cu_2O$ , en los que el tamaño del grano, como se observó en la sección anterior, es muy variable. Dada la heterogeneidad del sustrato semiconductor  $Cu_2O$  no se hará un análisis preciso de las incertidumbres de los pa-

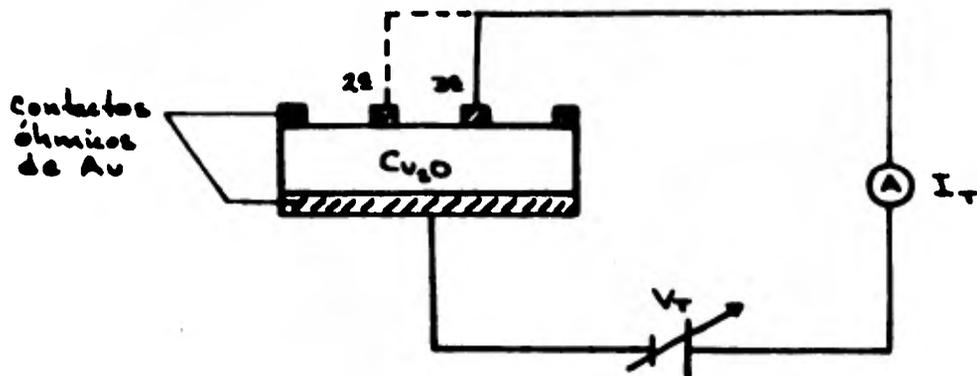


Fig. 1.5.1 Circuito utilizado en las medidas de la resistencia en sentido transversal en las regiones de la 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup> franjas.

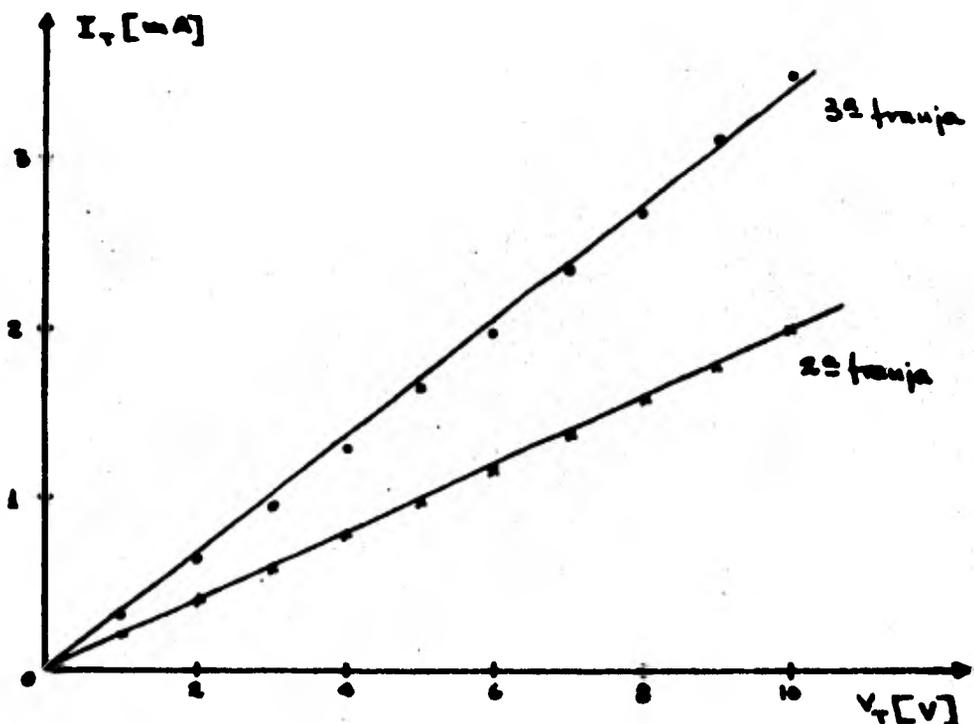


Fig. 1.5.2 Dependencia experimental de la corriente  $I_T$  Vs.  $V_T$  en dirección transversal al plano de la muestra M1 en las regiones 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup> franjas.

rámetros anteriores (que son del orden de 10 %) y se tomará como valor representativo de la conductividad  $\sigma$  en el sentido transversal al plano del sustrato el orden de magnitud del promedio, que es

$$\sigma = 10^{-5} \text{ (ohm-cm)}^{-1} \quad (1.5.3)$$

Ahora se determinará la concentración y tipo de portadores, como se explicó anteriormente, a partir de medidas del voltaje de Hall  $V_H$  y a través del coeficiente de Hall  $R_H$  dado por la relación (1.2.92) en la que se toma en cuenta el mecanismo dominante en la dispersión de portadores, que en este caso es por fonones,

$$R_H = \frac{2\pi}{B} \frac{1}{ep} \quad (1.5.4)$$

El campo magnético de Hall  $\mathcal{E}_H$  está relacionado con la densidad de corriente y el campo magnético  $B$  por la relación (1.2.82), es decir,

$$\mathcal{E}_H = R_H j B \quad (1.5.5)$$

que se puede escribir como:

$$V_H = R_H \frac{B}{g} I_c \quad (1.5.6)$$

donde el voltaje de Hall es  $V_H = \mathcal{E}_H d$ ,  $g$  es el grueso de la muestra e  $I_c$  es la corriente que se pasa a través del material,

Para hacer las medidas del voltaje de Hall se evaporaron en el sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  cuatro contactos óhmicos de Au como se muestra en la figura (1.5.3) y se soldaron hilos de cobre con pintura de plata para hacer las conexiones necesarias. El sustrato se colocó en un campo magnético perpendicular al plano del sustrato, generado por un electroimán marca Cenco modelo 79637-77, alimentado con una fuente de potencia Super Mercury; el campo magnético se midió con un gaussmetro Bel 240. El circuito utilizado en las medidas del voltaje de Hall es el mostrado en la figura (1.5.4).

La corriente de control  $I_c$  se midió con un multímetro Uni-gor 1S, que se varió a través del voltaje de control  $V_c$  aplicado con una fuente Hewlett Packard 6215 A. El voltaje de Hall  $V_H$  es la diferencia entre el voltaje perpendicular a  $I_c$  con campo magnético de tres kilogauss y sin campo para eliminar los efectos óhmicos, medidos con un electrómetro digital Keithley 616.

La gráfica de la figura (1.5.5) muestra la dependencia del voltaje de Hall  $V_H$  con respecto a la corriente de control aplicada  $I_c$ , típica a las muestras analizadas. De los datos de la figura (1.5.5) se obtiene a través de la relación (1.5.6) el coeficiente de Hall  $R_H$ . De la polaridad observada se determinó que los portadores mayoritarios son positivos (huecos), por lo

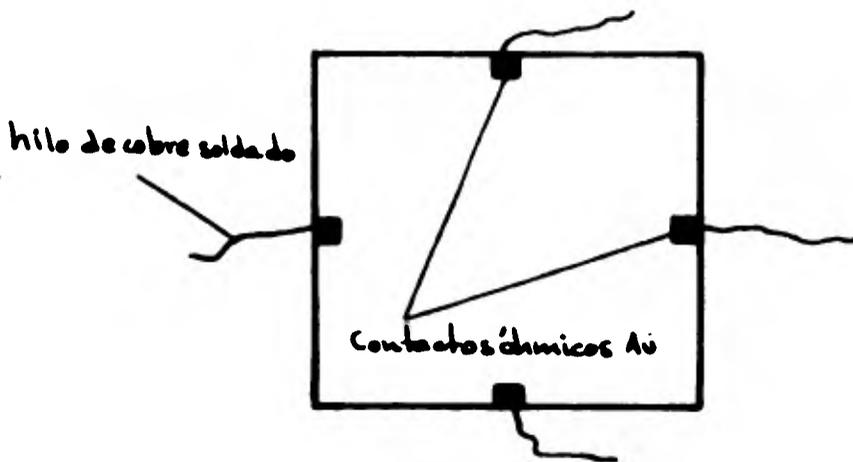


Fig. 1.5.3 Se muestra en este diagrama los cuatro contactos óhmicos evaporados y los hilos de cobre soldados con -- pintura de plata para hacer las medidas del efecto Hall en las muestras de  $\text{Cu}_2\text{O}$  .

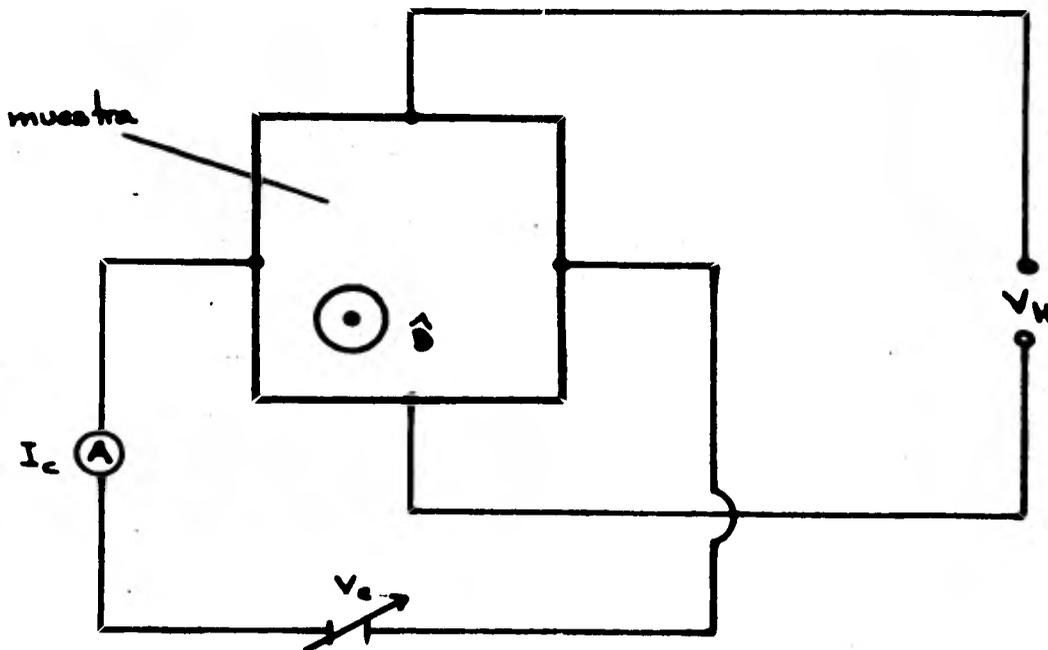


Fig. 1.5.4 Diagrama del circuito utilizado en la medidas del voltaje Hall. El campo magnético  $\hat{B}$  es perpendicular al plano de la muestra.

TABLA 1.5.1

Resultados obtenidos de las resistencias  $R_T$ , resistividades  $\rho_T$  y conductividades  $\sigma_T$  en el sentido transversal para cada una de las cinco muestras de  $Cu_2O$  analizadas. Los indices 2 y 3 denotan las regiones de la 2a y 3a franjas, respectivamente.

MUESTRA	$R_T^1$ [ $\Omega \cdot cm$ ]	$R_T^2$ [ $\Omega \cdot cm$ ]	$\rho_T^2$ [ $\Omega \cdot cm^{-1}$ ]	$\rho_T^3$ [ $\Omega \cdot cm^{-1}$ ]	$\sigma_T^2$ [ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]	$\sigma_T^3$ [ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]
M1	4.9	2.8	2.0	1.2	4.8	8.4
M2	274	1000	112	411	0.09	0.02
M3	6.6	5.3	2.7	2.2	3.7	4.5
M4	1.0	85	0.43	35	23	0.3
M5	12	---	5.0	---	2.0	---

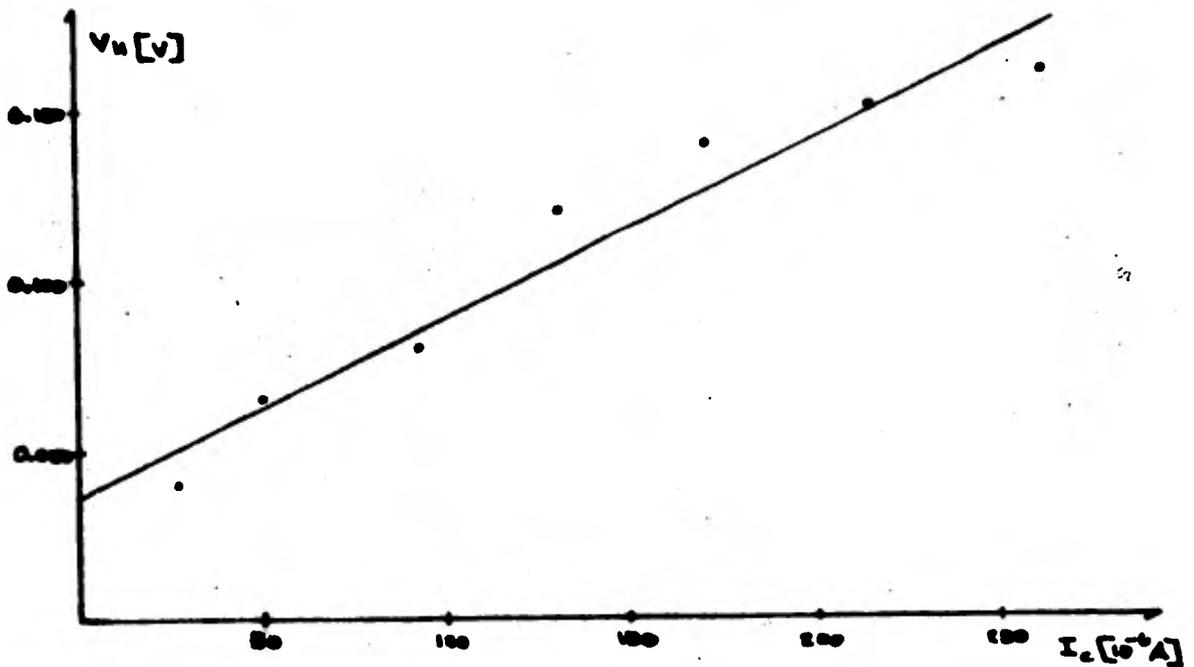


Fig. 1.5.5. Puntos experimentales del voltaje Hall respecto de la corriente de control  $I_c$  de los cuales se obtiene el coeficiente Hall  $R_H$ .

que el semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  es del tipo p. El valor del coeficiente de Hall encontrado es:

$$R_H = 8 \times 10^5 \text{ [cm}^{-1}\text{cm}^3\text{]} \quad , \quad (1.5.7)$$

con este valor de  $R_H$ , se obtiene la concentración de p de los portadores de carga de la relación (1.5.4); el valor determinado es

$$p = 9 \times 10^{12} \text{ [cm}^{-3}\text{]} \quad . \quad (1.5.8)$$

Con los valores encontrados para la conductividad eléctrica  $\sigma$  de las muestras y su concentración p, dadas en (1.5.3) y (1.5.8), se puede obtener la movilidad de los portadores de carga por medio de la relación

$$\sigma = ep\mu \quad . \quad (1.5.9)$$

El valor que se obtiene para la movilidad, trabajando con órdenes de magnitud dada la heterogeneidad de la muestra es

$$\mu = 10 \text{ [} \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}} \text{]} \quad . \quad (1.5.10)$$

El otro aspecto que interesa en este trabajo, es el comportamiento óptico del substrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  en el que se refiere a su espectro de absorción, su acoplamiento al espectro de emisión solar y la determinación de la brecha energética  $E_g$  a partir de las medidas de la transmisión óptica de la muestra, parámetro muy importante en el funcionamiento de una celda solar.

Para obtener el espectro de transmisión del sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$ , así como la dependencia del coeficiente de absorción respecto de la longitud de onda  $\lambda$  de la luz incidente,  $\alpha(\lambda)$ , las muestras se adelgazaron hasta un espesor de --- 0.025 cm atacándolas con una solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  por algunos minutos. El espectro de transmisión se obtuvo mediante un espectrómetro Perkin Elmer 330 de doble haz, en uno de los cuales se colocó el sustrato  $\text{Cu}_2\text{O}$  sobre una placa de vidrio y en el otro haz se colocó una placa del mismo vidrio, para compensar la reflexión y la absorción debida a dichas placas.

La figura (1.5.6) muestra la gráfica de la fracción de intensidad luminosa transmitida (coeficiente de transmisión) en el sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  dependiendo de la longitud de onda de la luz incidente.

El espectro de absorción  $\alpha(\lambda)$  se determina con los datos de la gráfica de la figura (1.5.6) a partir de la relación (1.3.5), ya que la reflexión del sustrato  $\text{Cu}_2\text{O}$  es pequeño, esto es

$$\alpha = -\frac{\ln T}{d} \quad . \quad (1.5.11)$$

En la figura (1.5.7) se muestran la absorción típica del sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  analizado y el espectro de emisión solar. Se observa que el acoplamiento entre los dos espec-

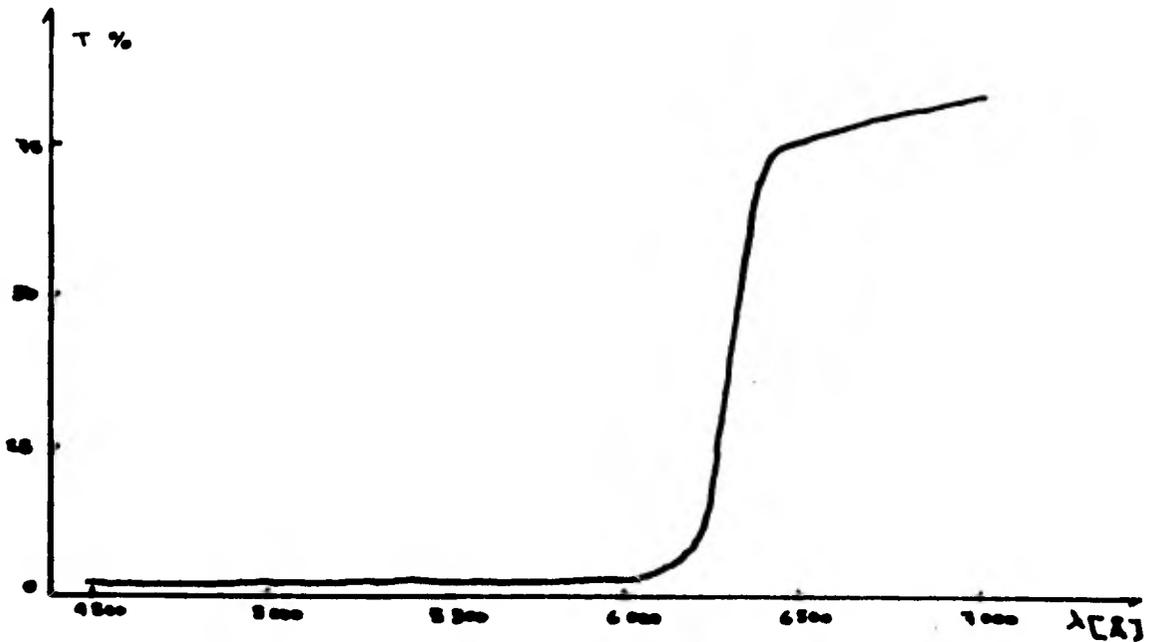


Fig. 1.5.6 Transmisión de intensidad luminosa como función de la longitud de onda obtenida para un sustrato semiconductor -  $\text{Cu}_2\text{O}$  .

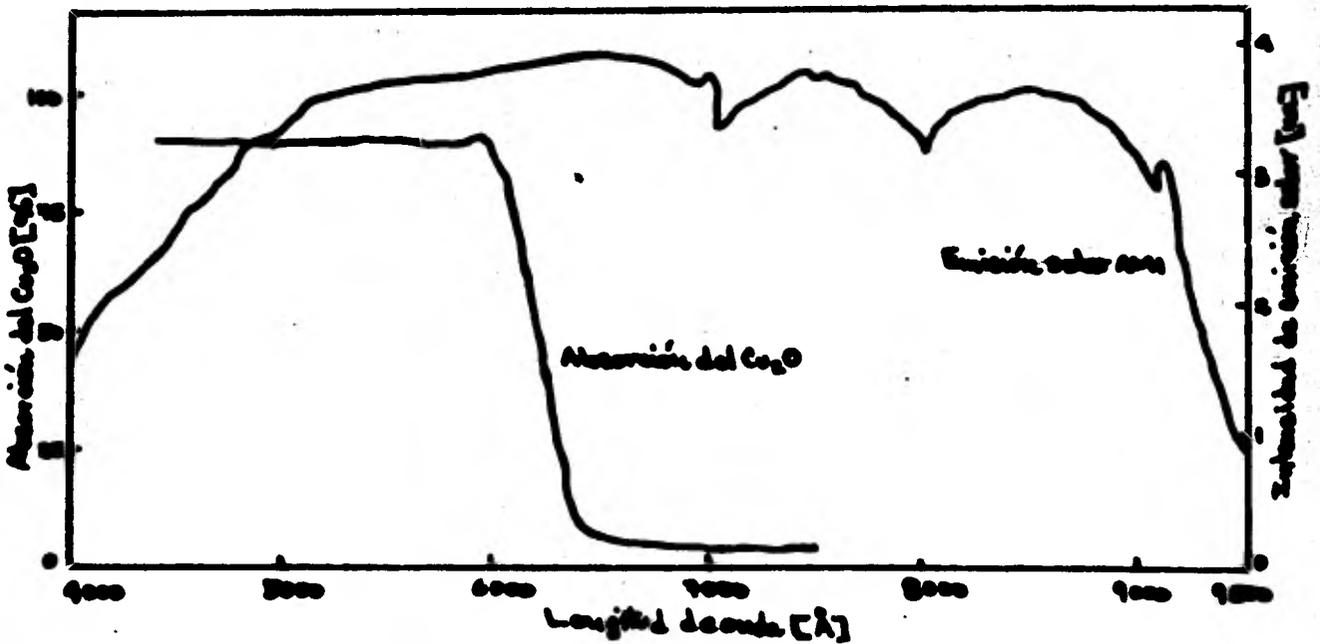


Fig. 1.5.7 Espectro de absorción de sustrato semiconductor y-espectro de emisión solar AM1. Nótese que se tiene un acoplamiento aceptable de los dos espectros.

tros es bueno, ya que una gran parte de la región de longitudes de onda donde el sol más emite, el sustrato semiconductor absorbe mejor.

La gráfica de la figura (1.5.8) muestra dependencia de  $\alpha^2$  con respecto a la energía de los fotones incidentes. En esta gráfica se observa que se tiene absorción intrínseca con transiciones directas, como se explicó en la sección 1.3, donde el coeficiente de absorción está dado por la relación (1.3.15),

$$\alpha = B(h\nu - E_g)^{1/2}$$

— Prolongando la parte lineal de la gráfica hasta intersectarse con el eje de energía del fotón, se determina el valor de la brecha energética  $E_g$ . El valor que se obtiene, considerando un error involucrado del 10 al 15 %, es

$$E_g = 2 \text{ eV.} \quad (1.5.12)$$

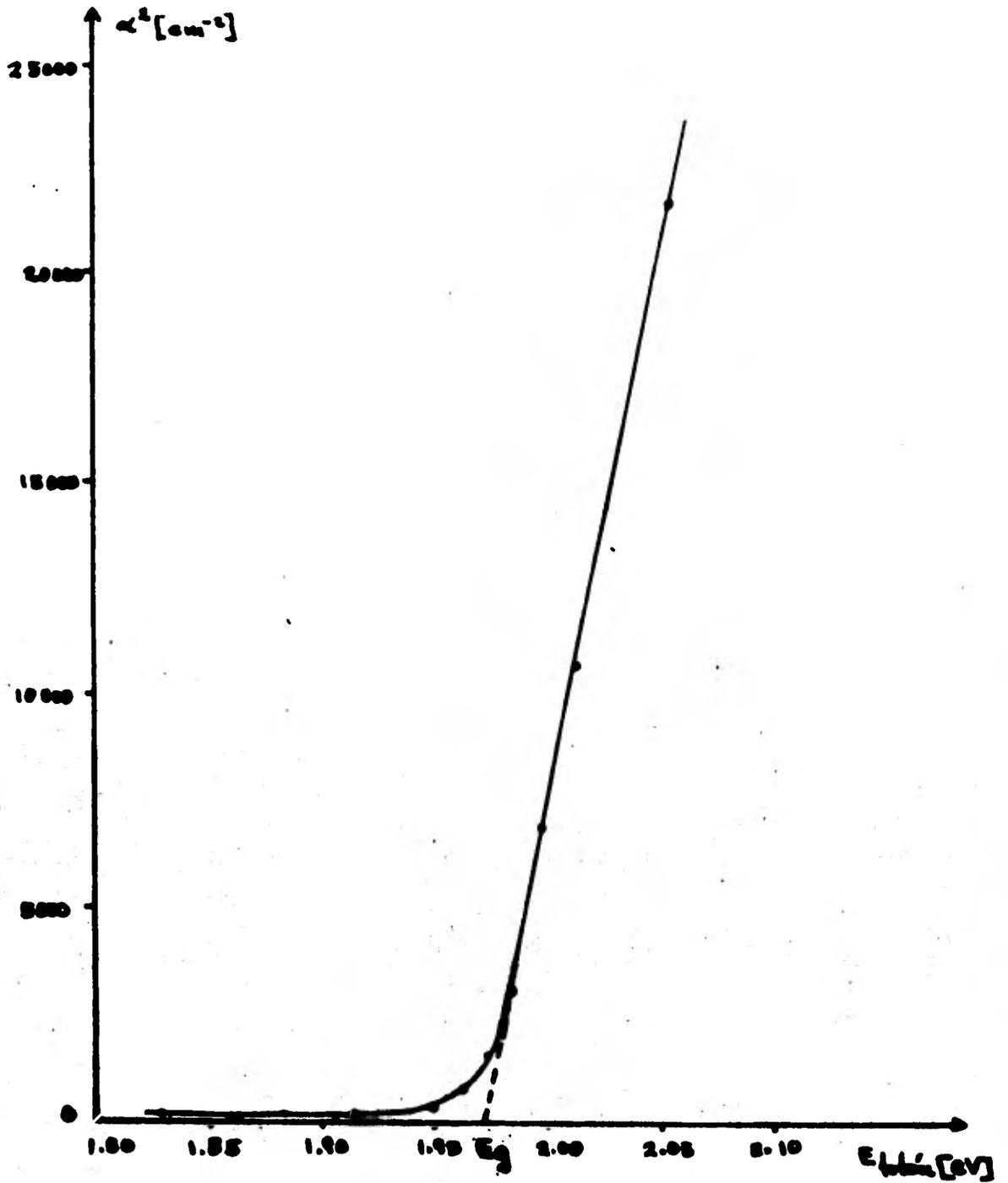


Fig. 1.5.8 Dependencia experimental de  $\alpha^2$  respecto a la energía de los fotones incidentes que muestra absorción intrínseca con transiciones directas en  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

## 1.6 Discusión y conclusiones.

En el desarrollo de la sección 1.2 se observa que la incorporación de la distribución estadística de velocidades de los portadores de carga en la ecuación cinética de Boltzmann, trae como consecuencia que el tiempo de relajación  $\tau$  de éstos dependa de su energía a través del vector de onda  $\hat{k}$ , y por lo tanto también su movilidad. El coeficiente de Hall depende del mecanismo de dispersión dominante de los portadores de carga con el factor  $v$ , que para la temperatura ambiente en la que se trabajó (300 K) es dispersión fonónica<sup>(8)</sup>.

La preparación del sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  se llevó a cabo oxidando láminas de cobre grado metalúrgico de 1.5 x 1.5 x 0.05 cm por calentamiento a 1050 °C en atmósfera normal, procedimiento que es muy simple y de bajo costo, que produce muestras de  $\text{Cu}_2\text{O}$  con estructura columnar y tamaño de grano mayor que el grosor del sustrato. El tamaño de grano (de 0.5 a 10 mm) difiere bastante de una muestra a otra, que es debido sin duda, a la historia del material utilizado en la elaboración del sustrato.

Es notable el hecho de que la conductividad del sustrato  $\text{Cu}_2\text{O}$ , en sentido transversal, haya sido bastante diferente de una región a otra de la muestra y también para diferentes mues -

tras, esto es, los sustratos obtenidos son muy heterogéneos.

La conductividad representativa del sustrato es del orden de  $10^{-5}(\text{ohm-cm})^{-1}$ , cuyo valor está de acuerdo con las reportadas<sup>(12)</sup>. Sobre esto hay que destacar el hecho de que se trabajó con muestras policristalinas cuya materia prima es cobre grado metalúrgico (comercial) que no es de alta pureza (98-99 %) y sobre el cual no se tiene control. Para obtener buena reproducibilidad de resultados en trabajos posteriores será recomendable utilizar cobre de mayor pureza, con el que se obtengan sustratos policristalinos con tamaño de grano más uniforme y menos imperfecciones cristalinas.

De las medidas Hall se tiene que el sustrato  $\text{Cu}_2\text{O}$  es un semiconductor tipo p cuya concentración de huecos es del orden de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Estos datos concuerdan con los valores reportados (13,14).

La movilidad de los portadores de carga determinada es del orden de  $10 \text{ cm}^2/\text{V-s}$ .

Los valores encontrados de la conductividad en los sustratos  $\text{Cu}_2\text{O}$  analizados son bajos (dada la pequeña concentración de portadores mayoritarios y su movilidad) para su aplicación en celdas fotovoltaicas, por lo que sería conveniente introducir impurezas apropiadas al  $\text{Cu}_2\text{O}$  - como Cd<sup>(12)</sup> - para aumentar la concen

tración de portadores mayoritarios, además de refinar la técnica de preparación del sustrato (temperaturas y tiempos de recocido) para que el semiconductor tenga menos imperfecciones cristalinas y se incremente la movilidad de los portadores de carga aumentando así la conductividad eléctrica de la muestra.

El valor de la brecha energética determinada del  $\text{Cu}_2\text{O}$  es del orden de 2 eV. y la absorción de la radiación se lleva a cabo mediante transiciones directas. Esto concuerda con los datos reportados en la literatura<sup>(4,12,13)</sup>. El espectro de absorción del sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  se acopla aceptablemente al espectro de emisión solar en condiciones AM1, que es lo importante para su aplicación en fotoceldas de uso terrestre. Estas características, además del bajo costo de elaboración del sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$ , lo hace atractivo para su aplicación en celdas solares.

La caracterización del sustrato semiconductor hecha en el desarrollo de este capítulo logra uno de los objetivos principales que se mencionaron en la introducción al presente trabajo y cubre un aspecto importante en el estudio de las celdas solares que no se había hecho en los trabajos anteriores<sup>(5,6,7)</sup>.

## CAPITULO SEGUNDO

### UNIONES Y CELDAS SOLARES DE BARRERA SCHOTTKY.

#### 2.1 Introducción.

Las celdas solares -fotovoltaicas- son dispositivos que tienen la propiedad de transformar directamente la luz que reciben en energía eléctrica, a través del fenómeno llamado efecto fotovoltaico. Uno de los principales aspectos en la elaboración de una celda fotovoltaica son los contactos eléctricos, que en general se clasifican en dos tipos: óhmicos y rectificadores. Estos dos tipos de contactos se utilizan en las celdas solares, el rectificador para la separación de los portadores de carga fotogenerados y el óhmico para su recolección.

Los contactos óhmicos tienen como característica que su relación corriente-voltaje es lineal, no importando la polaridad aplicada, mientras que en los contactos rectificadores dicha relación no es lineal y la polaridad aplicada es importante, ya que en un sentido pueden conducir fácilmente la corriente eléctrica en tanto que en el otro sentido, no.

Los diferentes tipos de uniones, se pueden clasificar en general, como homouniones, heterouniones y uniones de barrera --- Schottky. En las secciones siguientes se explicará en detalle ca

da uno de estos tipos.

El funcionamiento y las características de las celdas fotovoltaicas se analizarán en el desarrollo de este capítulo, así como la caracterización de las celdas elaboradas, motivo de este trabajo.

## 2.2 Homouniones, heterouniones y uniones de barrera Schottky.

Las homouniones, son uniones del mismo material semiconductor pero de diferente tipo de conductividad, es decir, uniones en las que uno de los componentes es un material A semiconductor tipo n y el otro componente de la unión es también el material A semiconductor pero tipo p. Ejemplos típicos de este tipo de uniones son n-p Ge y n-p Si.

Se considerará la formación de una homounión ideal.

Se tienen los dos semiconductores p y n separados una distancia  $d$ , grande, de manera que no hay interacción entre los portadores de carga superficiales, como se muestra en la figura (2.2.1). Al instante de hacerse el contacto entre los dos materiales semiconductores, existe una concentración uniforme  $n_n$  de electrones, así como  $p_p$  de huecos libres de moverse en el material semiconductor tipo n extendiéndose hasta la superficie de contacto - unión- y sobre el semiconductor tipo p una concentración de huecos  $p_p$  y  $n_p$  de electrones libres de moverse ex-

tendiéndose hasta dicha unión. Como la concentración de  $n_{n_0}$  de electrones es mucho mayor que la concentración  $n_{p_0}$  de electrones, al momento de formarse la unión, existe un enorme gradiente de concentración entre las dos regiones. Lo mismo se tiene con respecto a las concentraciones de huecos  $p_{p_0}$  y  $p_{n_0}$  en la unión. Esos enormes gradientes de concentración crean una corriente de difusión de electrones del semiconductor tipo n a la región p y una corriente de difusión de huecos de la región p a la región n, dejando una deficiencia de portadores mayoritarios cerca de la unión, región de carga espacial. El flujo difusional no sigue indefinidamente, ya que en la región de deficiencia de portadores mayoritarios se tienen iones positivos y negativos sin compensar en el lado n y p, respectivamente, generándose así un campo eléctrico  $\hat{\epsilon}$  que se opone a los flujos difusionales tanto de electrones como de huecos hasta alcanzar el equilibrio termodinámico<sup>(15)</sup>; esta situación se ilustra en la figura (2.2.2)

El diagrama de bandas de energía en la región del contacto de la homounión se observa en la figura (2.2.3), en la que se aprecia la formación de una barrera de energía potencial de contacto  $e\phi_0$ . Nótese que el nivel de Fermi  $F_f$  es el mismo en todo el sistema, ya que éste se encuentra en equilibrio termodinámico.

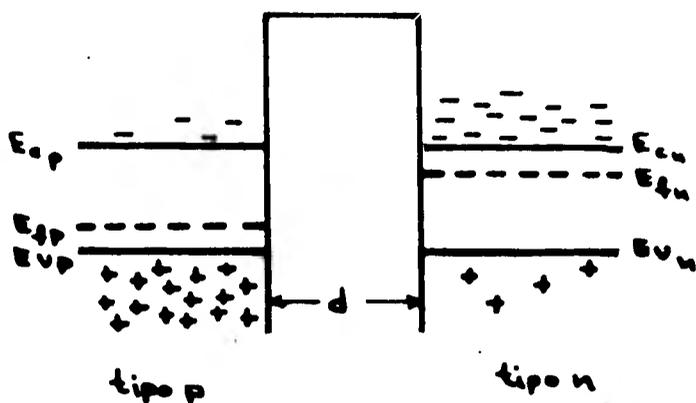


Fig. 2.2.1 Diagrama de energía de dos semiconductores - tipo p y tipo n separados una distancia  $d$ , grande antes de formar la unión.

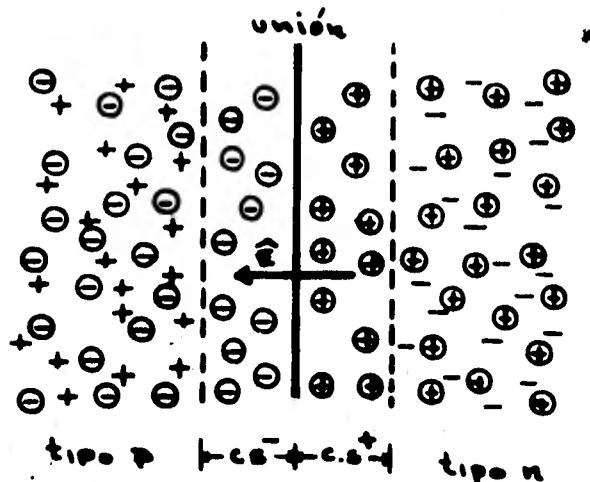


Fig. 2.2.2 Diagrama que ilustra la formación de las regiones de carga espacial C. S. y el campo eléctrico interno  $\vec{E}$  por difusión de portadores mayoritarios cerca de la unión a la región de conductividad opuesta.

● iones de impureza donar + huecos libres  
 ⊖ iones de impureza aceptor - electrones libres

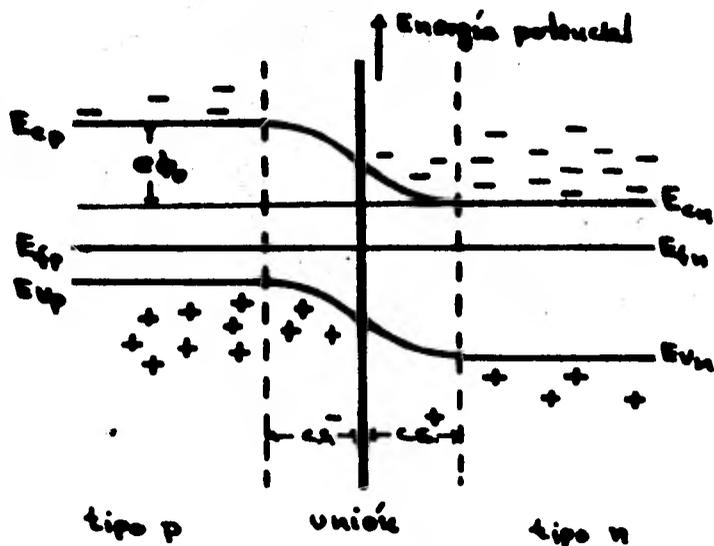


Fig. 2.2.3 Diagrama de energía potencial mostrando la configuración de bandas cerca de la unión sin voltaje externo aplicado.

Para obtener el potencial de contacto  $\phi_0$ , se utilizan las relaciones de la densidad de electrones en equilibrio en ambos lados de la unión lejos de la región especial de carga<sup>(15)</sup> (lo mismo se obtiene usando la densidad de huecos), que son, en el lado n

$$n_{n_0} = U_c e^{-(E_{c_n} - E_f)/kT} \quad (2.2.1)$$

y la densidad de electrones en el lado p

$$n_{p_0} = U_c e^{-(E_{c_p} - E_f)/kT} \quad (2.2.2)$$

donde la densidad de estados efectivos en la banda de conducción  $U_c = 2 \left( 2\pi m_n^* kT/h^2 \right)^{3/2}$ , con  $m_n^*$  la masa efectiva del electrón  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. Lo anterior es en la aproximación de Boltzmann.

La energía potencial  $e\phi_0$  es la diferencia entre el borde de la banda de conducción  $E_{c_p}$  en el lado p y la energía del borde de la banda de conducción  $E_{c_n}$  en el lado n, según se muestra en la figura (2.2.3). De las relaciones (2.2.1) y (2.2.2) resueltas para  $E_{c_n}$  y  $E_{c_p}$ , se expresa como

$$e\phi_0 = E_{c_p} - E_{c_n} = kT \ln \frac{n_{n_0}}{n_{p_0}} \quad (2.2.3)$$

por lo que

$$\phi_0 = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{n_0}}{n_{p_0}} \quad (2.2.4)$$

es el potencial de contacto.

Cuando un voltaje externo  $V_0$  es aplicado a la muestra entre los dos componentes de la unión p-n, la caída de voltaje es casi totalmente en la región de la unión donde la resistividad es mayor, ya que en la región espacial de carga hay deficiencia de portadores libres; por lo que al aplicar una polarización directa, como se muestra en la figura (2.2.4<sub>a</sub>), el efecto es reducir la barrera de potencial a un valor  $\phi_0 - V_0$ , donde el voltaje externo aplicado  $V_0$  se considera positivo. Por lo contrario, si la muestra se polariza inversamente, como se ilustra en la figura (2.2.4<sub>b</sub>), se tendrá un aumento en el alto de la barrera de potencial  $\phi_0$  al valor  $\phi_0 + V_0$ , donde  $V_0$  es considerado intrínsecamente negativo.

En estado de equilibrio termodinámico, existe en el sistema de la unión p-n un flujo de electrones  $J_{nr}$  de recombinación formado por electrones de la banda de conducción del lado n, donde son portadores mayoritarios, que tienen la energía suficiente para pasar la barrera de potencial y difundirse al lado p, donde se vuelven minoritarios, recombinándose con huecos después de algún tiempo. Ya que el sistema se halla en equilibrio termodinámico, por el principio del balance detallado de la

mecánica estadística<sup>(15)</sup>, el proceso inverso al flujo de recombinación  $J_{nr}$  ocurre a la misma velocidad, es decir, se produce un flujo de electrones  $J_{ng}$  de generación, del lado  $p$  al lado  $n$ , formado por electrones, que se vuelven mayoritarios en el lado  $n$ , de los pares electrón-hueco generados térmicamente en el lado  $p$  y que es igual a  $-J_{nr}$ . También se tiene un flujo de huecos  $J_{pr}$  de recombinación que está dado por huecos de la banda de valencia, la región  $p$  que tiene la energía suficiente para  $J_e$  pasar la barrera de potencial y difundirse a la región  $n$ , donde se vuelven minoritarios recombiniándose con electrones. Otra vez, por el principio del balance detallado, existirá un flujo  $J_{ng}$  de generación compuesto por huecos de la generación térmica de pares en el lado  $n$  que se difunden a la región  $p$ , volviéndose mayoritarios, y que es igual a  $-J_{pr}$ , ya que ningún flujo neto de corriente debe tenerse en condiciones de equilibrio termodinámico. Lo anterior se ilustra en la figura (2.2.5).

Como ya se dijo, cuando un voltaje en polarización directa es aplicado al sistema de la unión  $p-n$ , el efecto es reducir el alto de la barrera de potencial al valor  $\phi_0 - V_0$  con  $V_0 > 0$ , por lo que, los electrones del lado  $n$ , que son portadores mayoritarios, pueden ahora pasar fácilmente la barrera de potencial y difundirse al lado  $p$ , donde se recombinan, y el flujo  $J_{nr}$

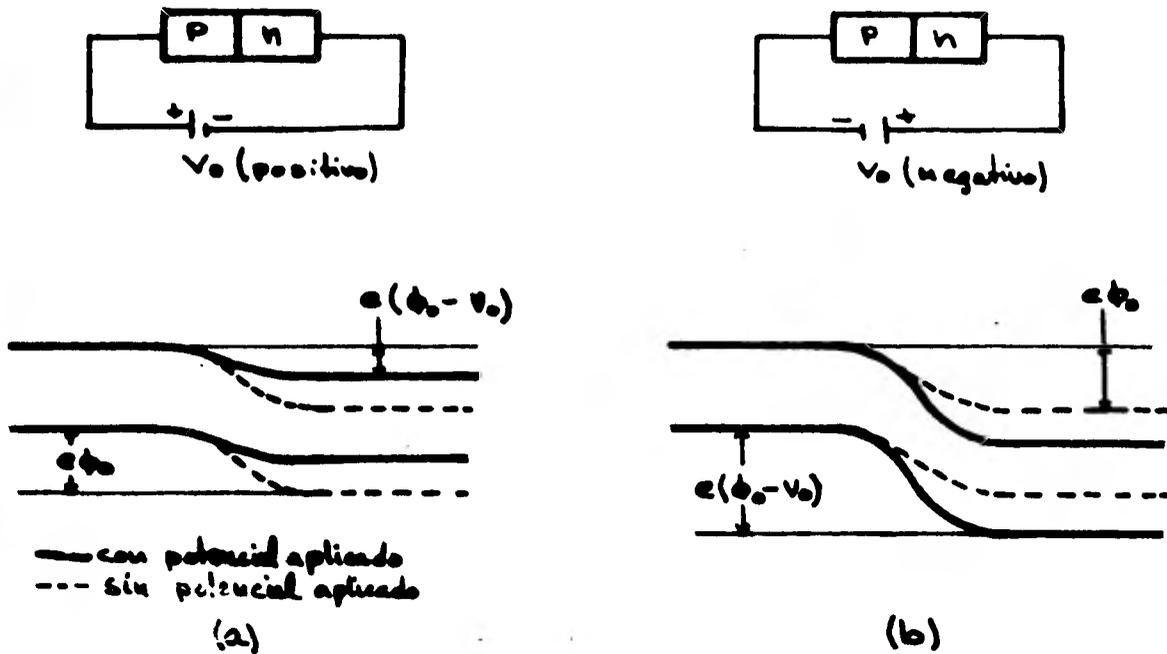


Fig. 2.2.4 Diagrama de energía mostrando el efecto que produce la aplicación de una polarización  $V_0$ . En a) polarización directa y en b) polarización inversa.

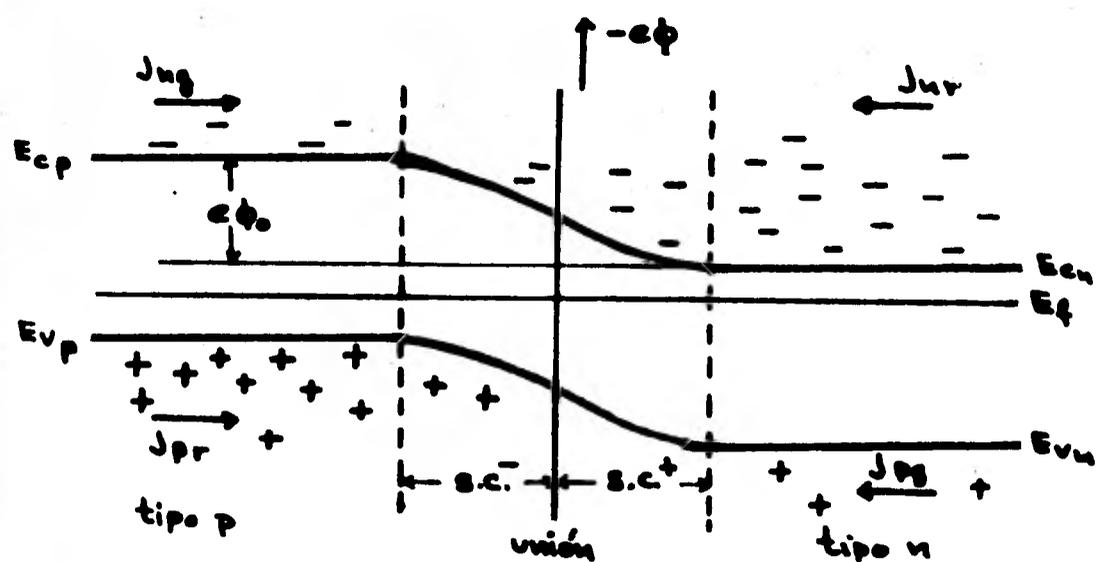


Fig. 2.2.5 Diagrama de bandas de energía en una homounión p-n en condición de equilibrio termodinámico mostrando la distribución de portadores y los flujos de generación y recombinación.

es mayor que en estado de equilibrio. En forma similar, ocurre con los huecos del lado p que pueden difundirse más fácilmente al lado n y el flujo  $J_{pr}$  es bastante mayor que su valor en estado de equilibrio. Los flujos de generación  $J_{ng}$  y  $J_{pg}$  permanecen constantes, ya que solo dependen de la razón de generación térmica y para ellos no existe la barrera de potencial, es decir son independientes del voltaje aplicado  $V_0$ . Esto se ilustra en la figura (2.2.6 a).

Ahora, cuando la polarización es en sentido inverso, el alto de la barrera de potencial se incrementará a una cantidad  $-\phi_0 - V_0$ , con  $V_0 < 0$ , por lo que para los electrones del lado n y los huecos del lado p, portadores mayoritarios, les será más difícil pasar la barrera de potencial, y los flujos de recombinación  $J_{nr}$  y  $J_{pr}$  disminuyen conforme el voltaje externo se incrementa negativamente, haciéndose muy pequeños; pero los flujos de generación térmico  $J_{ng}$  y  $J_{pg}$  permanecen inalterados y la densidad de corriente a través de la unión se aproxima al valor constante  $-e(J_{pg} + J_{ng})$ ; la figura (2.2.6 b) muestra esta situación.

Se calculará, a continuación, la densidad de corriente eléctrica a través de la unión cuando existe un voltaje externo  $V_0$  aplicado.

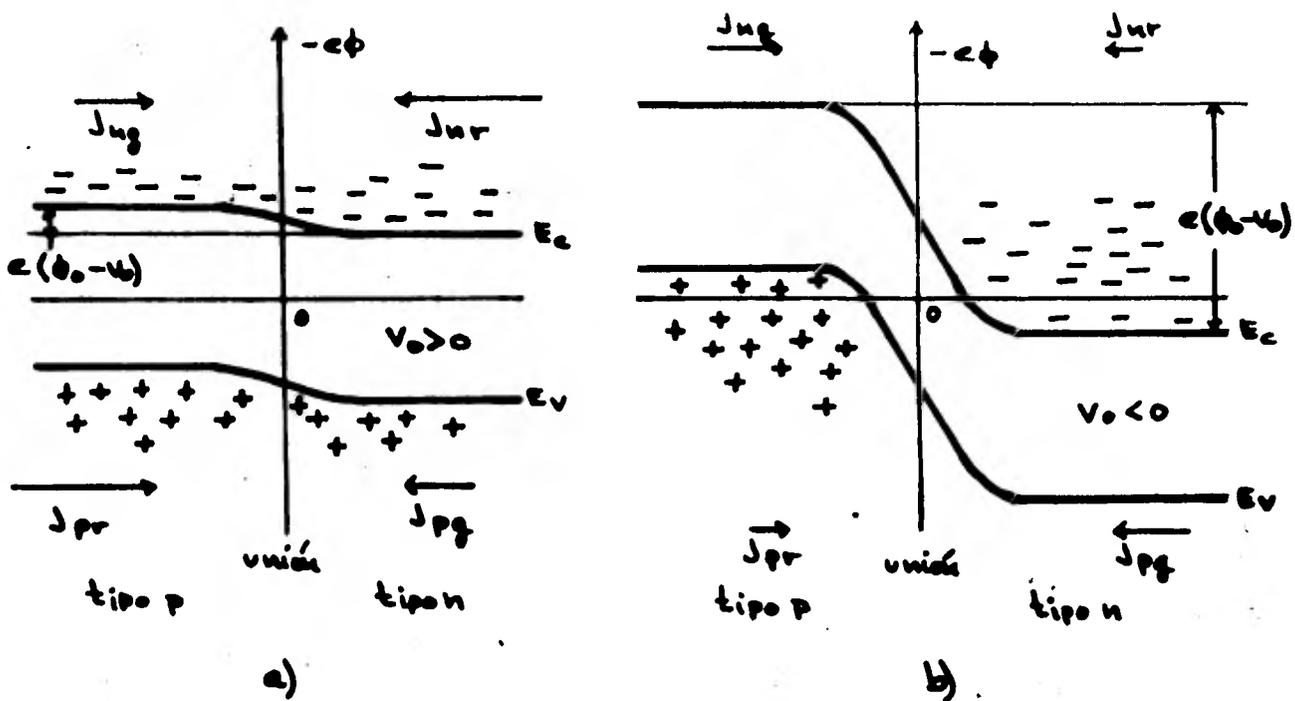


Fig. 2.2.6 Diagrama de energía potencial de una homounión p-n mostrando la modificación de los flujos de recombinación. En a) polarización directa y b) polarización inversa.

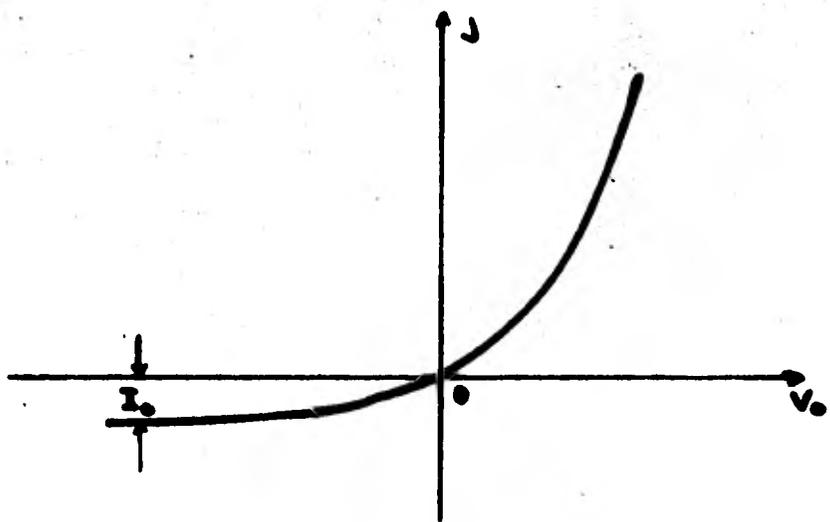


Fig. 2.2.7 Comportamiento de corriente-voltaje de una homounión p-n. Nótese que la corriente en polarización inversa tiende a  $-I_0$ .

El número de electrones que tienen la energía suficiente -- para pasar la barrera de potencial  $\phi_0 - V_0$  es proporcional<sup>(15)</sup> a  $e^{-e(\phi_0 - V_0)/kT}$  (suponiendo la aproximación Maxwell-Boltz -- mann), por lo que, los flujos  $J_{nr}$  y  $J_{pr}$  son proporcionales a  $e^{eV_0/kT}$ , esto es,

$$J_{nr} = J_{nr_0} e^{eV_0/kT} \quad (2.2.5)$$

y

$$J_{pr} = J_{pr_0} e^{eV_0/kT} \quad (2.2.6)$$

donde  $J_{nr_0}$  y  $J_{pr_0}$  son los flujos de recombinación de electrones y huecos, respectivamente, en condiciones de equilibrio. Ya que el flujo de recombinación  $J_{nr} = J_{ng}$  en condiciones de equilibrio ( $V_0 = 0$ ), el flujo de generación  $J_{ng}$  debe ser igual a  $J_{nr_0}$ . En forma similar  $J_{pr_0}$  debe ser igual a  $J_{pg}$  en condiciones de equilibrio. Las expresiones (2.2.5) y (2.2.6) pueden entonces expresarse como

$$J_{nr} = J_{ng} e^{eV_0/kT} \quad (2.2.7)$$

y

$$J_{pr} = J_{pg} e^{eV_0/kT} \quad (2.2.8)$$

El flujo neto de electrones y de huecos, tomando en cuenta las relaciones (2.2.7) y (2.2.8) es

$$J_n = J_{ng} - J_{nr} = -J_{ng} (e^{eV_0/kT} - 1) \quad (2.2.9)$$

y

$$J_p = J_{pr} - J_{pg} = J_{pg} (e^{eV_0/kT} - 1). \quad (2.2.10)$$

La densidad de corriente eléctrica a través de la unión en función del voltaje aplicado  $V_0$  será

$$J = e(J_p - J_n) = J_0 (e^{eV_0/kT} - 1), \quad (2.2.11)$$

donde

$$J_0 = e (J_{pg} + J_{ng}) \quad (2.2.12)$$

es la densidad de corriente inversa de saturación, formada por la suma de las densidades de corriente de generación.

La gráfica de la relación (2.2.11) se tiene en la figura (2.2.7) que muestra el comportamiento como diodo rectificador de la unión p-n. Como se observa en la gráfica de la figura (2.2.7), la densidad de corriente eléctrica aumenta exponencialmente para polarización directa y tiende al valor de la corriente de saturación en polarización inversa.

Ahora, se analizará brevemente la heterounión. Una heterounión es el contacto formado por los materiales semiconductores diferentes, que en general, uno es de tipo p y el otro tipo n

Considérese dos semiconductores, uno tipo n y otro tipo p, separados una distancia d grande para que no haya interacción, como se muestra en la figura (2.2.8) en la que se indican los parámetros importantes, donde los índices n y p son para denotar los semiconductores tipo n y tipo p, respectivamente;  $\chi$  es la afinidad electrónica. En la figura (2.2.8) se observa que la energía de Fermi  $E_{fn}$  del semiconductor tipo n es mayor que la correspondiente  $E_{fp}$  del semiconductor tipo p y la brecha energética  $E_{gn}$  mayor que  $E_{gp}$ .

Al hacer la distancia d más pequeña y tener el contacto formado, electrones del semiconductor tipo n pasarán al semiconductor tipo p hasta igualar los niveles de Fermi y alcanzarse el equilibrio termodinámico, produciéndose una deficiencia de portadores mayoritarios cerca de la unión, que curva los niveles de energía de las bandas de conducción y de valencia<sup>(16)</sup> como se muestra en la figura (2.2.9).

Las cantidades  $V_{Dn}$  y  $V_{Dp}$  son los doblamientos de los niveles en el semiconductor tipo n y tipo p, respectivamente. Nótese los escalones de energía formados en las bandas de conduc-

ción  $\Delta E_c$  y de valencia  $\Delta E_v$ , debidos a las diferencias en las brechas energéticas  $E_g$  y funciones de trabajo o afinidades electrónicas de los semiconductores que forman la unión<sup>(16)</sup>. El diagrama de energía de una heterounión, figura (2.2.9), es más complicado que para una homounión, véase figura (2.2.3), en donde no existen los escalones energéticos  $\Delta E_c$  y  $\Delta E_v$ .

De las figuras (2.2.8) y (2.2.9), se tiene que

$$E_{fp} - E_{fn} = (\chi_p + E_{gp} - \delta_p) - (\chi_n + \delta_n) = V_{Dn} + V_{Dp} \quad (2.2.13)$$

y

$$\Delta E_c = \delta_n + V_{Dn} - (E_{gp} - \delta_p) + V_{Dp} \quad (2.2.14)$$

Sustituyendo la relación (2.2.13) en (2.2.14), se llega a

$$\Delta E_c = \chi_p - \chi_n \quad (2.2.15)$$

esto es, que el escalón energético en la banda de conducción está dado por la diferencia de las afinidades electrónicas de los semiconductores.

También se obtiene, de consideraciones energéticas de la figura (2.2.9), que el escalón energético  $\Delta E_v$  en la banda de valencia se expresa como

$$\Delta E_v = (E_{gn} - E_{gp}) - (\chi_p - \chi_n) \quad (2.2.16)$$

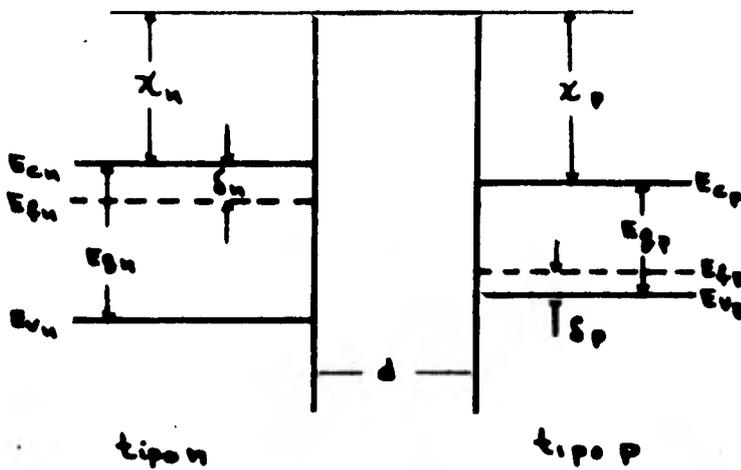


Fig. 2.2.8 Diagrama de bandas de dos semiconductores diferentes separados una distancia  $d$  grande antes de formar la unión, en la que se indican los parámetros importantes, donde  $E_{gn} > E_{gp}$  y  $E_{fn} > E_{fp}$ .

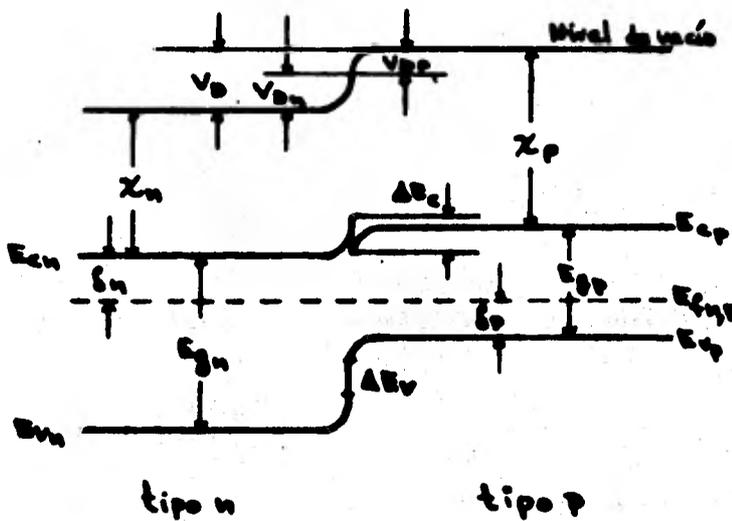


Fig. 2.2.9 Diagrama de energía potencial de la estructura de bandas de una heterounión formada con los semiconductores de la fig. 2.2.8, donde se observan los escalones de energía  $\Delta E_c$  y  $\Delta E_v$ .

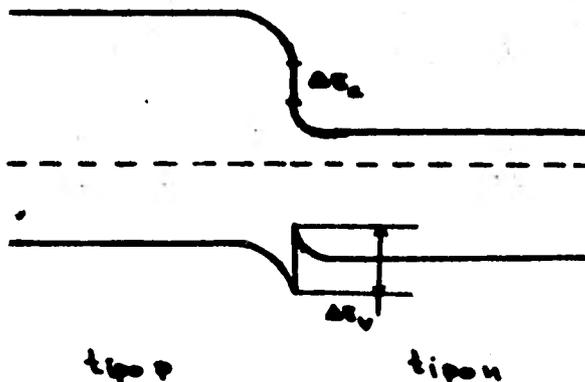


Fig. 2.2.10 Diagrama de bandas de energía de una heterounión  $E_{gp} > E_{gn}$ .

De las relaciones (2.2.15) y (2.2.16), se tiene

$$\Delta E_c + \Delta E_v = E_{g_n} - E_{g_p} . \quad (2.2.17)$$

En el modelo simple de la figura (2.2.9) no se ha considerado estados energéticos de interfase, que son importantes en la práctica, sobre todo cuando las constantes de red difieren más del 1 % o tienen grandes diferencias en sus coeficientes de expansión térmica los componentes de la unión<sup>(16)</sup>. Resultados similares del diagrama de energía se obtienen en una heterounión p-n donde la brecha energética  $E_{g_p}$  es mayor que  $E_{g_n}$ , como se ilustra en la figura (2.2.10).

En el caso presentado en la figura (2.2.9) la barrera en la banda de conducción es menor que la barrera en la banda de valencia, por lo que se podría desprestigiar el flujo de huecos al aplicar una polarización y sólo considerar el flujo de electrones para obtener la densidad de corriente.

Al aplicar un voltaje externo en polarización directa, el alto de la barrera disminuye tanto en la banda de conducción como de valencia, aumentando en consecuencia el flujo de corriente; por el contrario, al polarizar inversamente, el alto de las barreras aumenta y la corriente tiende hasta un cierto valor de saturación. Por lo tanto, la unión se comporta como diodo rectifi-

cador.

La relación corriente-voltaje para una heterounión como la mostrada en la figura (2.2.9) es<sup>(16)</sup>

$$J = J_{s0} [e^{qV/kT} - 1] + J_{rg0} [e^{qV/2kT} - 1] , \quad (2.2.18)$$

donde  $J_{s0}$  y  $J_{rg0}$  son las componentes de la densidad de corriente de saturación inversa debidas a difusión y recombinación-generación, respectivamente, en la región de deficiencia.

Unión metal-metal y unión metal-semiconductor de barrera -- Schottky.

Considérese dos metales  $M_1$  y  $M_2$  con funciones de trabajo diferentes  $e\phi_1$  y  $e\phi_2$  separados una distancia  $d$ , como se muestra en la figura (2.2.11) en un diagrama de energía<sup>(15)</sup>. En este caso el metal  $M_1$ , tiene función de trabajo menor (nivel de Fermi mayor) que el metal  $M_2$ . Inicialmente los dos metales están separados una distancia  $d$  grande, como en la figura (2.2.11 a). Conforme la distancia de separación  $d$  es disminuida para formar el contacto, la probabilidad de tunelaje aumenta y hay un flujo de electrones del metal  $M_1$  al metal  $M_2$ , con menor energía de Fermi, hasta alcanzarse el equilibrio termodinámico cuando los niveles de Fermi se igualan. En el metal  $M_1$  queda un exceso de carga positiva y en el metal  $M_2$  un exceso de carga nega

tiva, que genera una diferencia de potencial, llamado potencial de contacto de magnitud  $\phi_2 - \phi_1$ . En estado de equilibrio el flujo de corriente neto es cero y el potencial de contacto se encuentra en la interfase, ya que en un metal no puede existir un campo eléctrico en su interior, como se muestra en la figura -- (2.2.11 c).

En una unión metal-semiconductor puede formarse una barrera de potencial o una región de acumulación de carga dentro del semiconductor, según las características de los componentes que forman la unión. Esta es la diferencia fundamental con respecto a la unión metal-metal.

Se considerará ahora la formación de una unión metal-semiconductor siguiendo el modelo de Schottky. En los contactos metal-semiconductor pueden darse cuatro casos, según las características de los componentes que forman la unión. Si el contacto es metal-semiconductor tipo n, se tienen dos casos: cuando la función de trabajo del metal  $e\phi_M$  es menor que la función de trabajo del semiconductor  $e\phi_s$  y cuando se tiene  $e\phi_M > e\phi_s$ . Se tienen dos casos similares cuando el semiconductor que forma la unión es tipo p.

En caso de una unión metal-semiconductor tipo n y  $e\phi_M > e\phi_s$  se ilustra en la figura (2.2.12) donde se observa el proceso de-

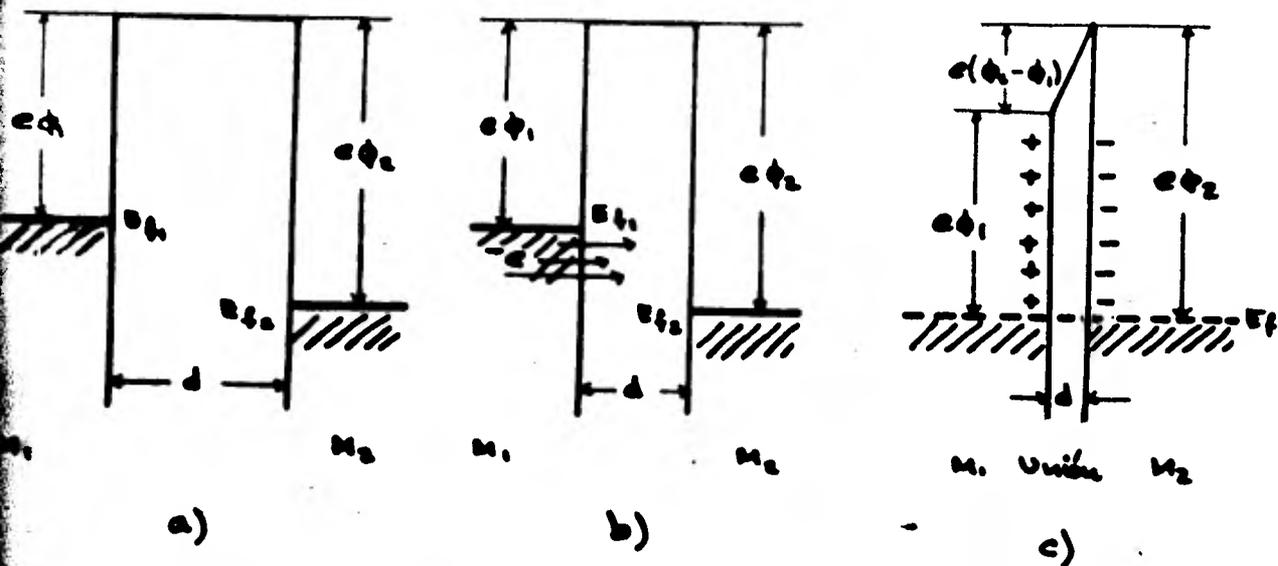


Fig. 2.2.11 Diagrama de energías en las etapas de la formación de una unión metal-metal, hasta alcanzar el equilibrio termodinámico - a) y b) y generarse un diferencia de potencial de contacto  $\phi_c - \phi_1$ .

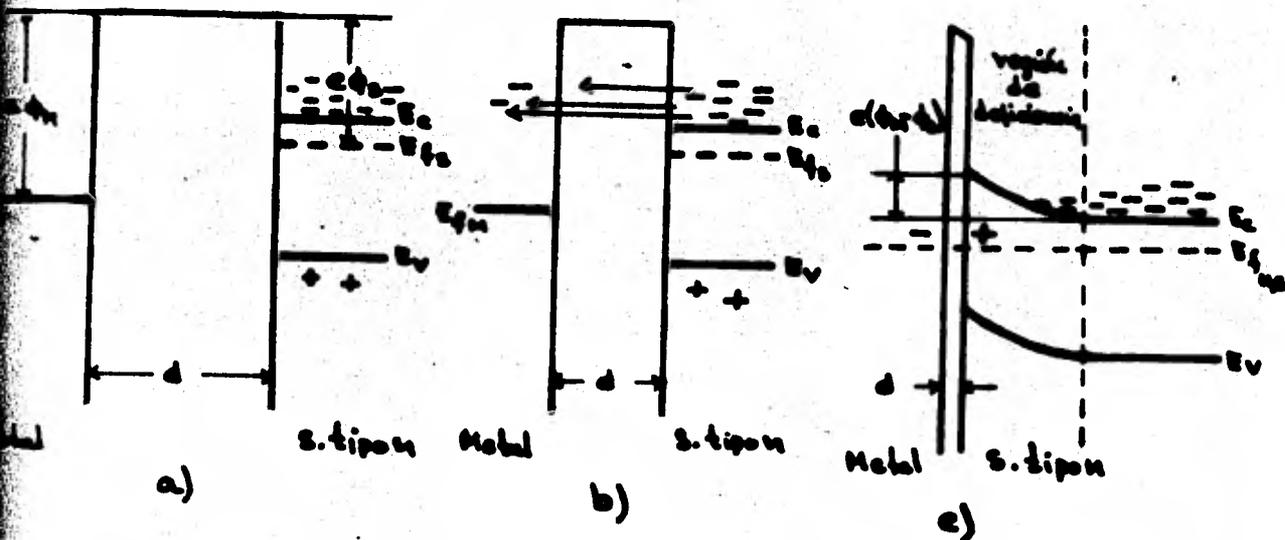


Fig. 2.2.12 Diagrama de energía en las etapas de la formación de una unión metal-semiconductor tipo n hasta alcanzar el equilibrio termodinámico, con  $\phi_m > \phi_s$ , donde se genera una barrera de potencial de contacto  $\phi_m - \phi_s$ .

formación de contacto. En la figura (2.2.12 a) se muestra el metal con función de trabajo  $e\phi_m$  y el semiconductor tipo n con función de trabajo  $e\phi_s$  separados una distancia grande  $d$ ; como se observa, el nivel de Fermi  $E_{f_s}$  del semiconductor es mayor que en el metal  $E_{f_m}$ . Al acercar los componentes para formar el contacto, un flujo de electrones de la banda de conducción del semiconductor se establecerá hacia el metal, que tiene energía de Fermi menor, hasta alcanzar el equilibrio termodinámico, generando una región de deficiencia de portadores mayoritarios cercana a la superficie del semiconductor que crea un potencial de contacto, pero que se encuentra bastante dentro del semiconductor, por lo que las bandas de energía de éste se curvan como se muestra en la figura (2.2.12 c). El alto de la barrera de potencial formada en el contacto es  $\phi_m - \phi_s$ , por lo que la energía de un electrón en reposo, en el fondo de la banda de conducción del semiconductor en el volumen (lejos del contacto) es menor que la que tendría en la superficie por una cantidad  $e(\phi_m - \phi_s)$ , como se muestra en la figura (2.2.12 c). Si  $\phi_m - \phi_s$  es muy grande, la banda de valencia cerca de la superficie del semiconductor estará más próxima al nivel de Fermi que la banda de conducción, por lo que el semiconductor cambiará a tipo p. En este caso, se forma una capa adyacente a la interface llamada "re --

gión de inversión", como se ilustra en la figura (2.2.16).

La formación de la región de deficiencia y la barrera de potencial son la base del funcionamiento como diodo rectificador de la unión metal-semiconductor, que se analizará después.

Ahora se considerará el caso de la unión metal-semiconductor tipo n, pero con la función de trabajo del metal menor que la del semiconductor, esto es  $\phi_m < \phi_s$ . El proceso de formación del contacto se ilustra en la figura (2.2.13). En la figura --- (2.2.13 a) se encuentran el metal y el semiconductor separados una distancia d grande y están señalados los parámetros importantes de los dos materiales. Cuando el metal y el semiconductor están lo suficientemente cercanos, se produce un flujo de electrones desde el metal, con energía de Fermi mayor que el semiconductor, hasta que se igualan los niveles de Fermi. Una vez que se llega al estado de equilibrio termodinámico, en la región del semiconductor adyacente a la superficie se forma una región de a acumulación de carga, que mantiene una diferencia de potencial de contacto entre el metal y el semiconductor. Aquí, a diferencia con respecto al caso  $\phi_m > \phi_s$ , no se forma una barrera de potencial para los portadores mayoritarios del semiconductor, sino una región de acumulación de carga negativa; como se observa en la figura (2.2.13 c) las bandas de conducción y de valencia del semiconductor se curvan hacia abajo.

Se analizarán ahora los contactos de metal-semiconductor -- tipo p en los casos cuando la función de trabajo del metal  $e\phi_M$  es mayor que la función de trabajo del semiconductor  $e\phi_s$ , y viceversa.

En la figura (2.2.14) se ilustra el proceso de formación -- del contacto metal-semiconductor tipo p con  $\phi_M > \phi_s$ . Los -- dos materiales estando separados una distancia grande según se muestra en la figura (2.2.14 a), donde se observa que la función de trabajo del metal  $\phi_M$  es mayor que la del semiconductor  $\phi_s$ , -- cuando se acercan para ponerse en contacto, se produce un flujo de electrones de la banda de valencia del semiconductor, con energía de Fermi mayor, al metal cuya energía de Fermi es menor -- véase figura (2.2.14 b) -- hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico. La región de contacto en el semiconductor, se enriquece de huecos, que son mayoritarios, por los electrones que pasan al metal formándose así una región de acumulación de portadores positivos. Esto genera una diferencia de potencial de contacto igual a  $\phi_M - \phi_s$ , como se muestra en la figura (2.2.14 c).

Ahora, en el contacto metal-semiconductor tipo p con función de trabajo del metal  $e\phi_M$  menor que la función de trabajo del semiconductor  $e\phi_s$ , que está ilustrado en la figura (2.2.15), -- cuando los dos materiales se acercan para formar el contacto, e-

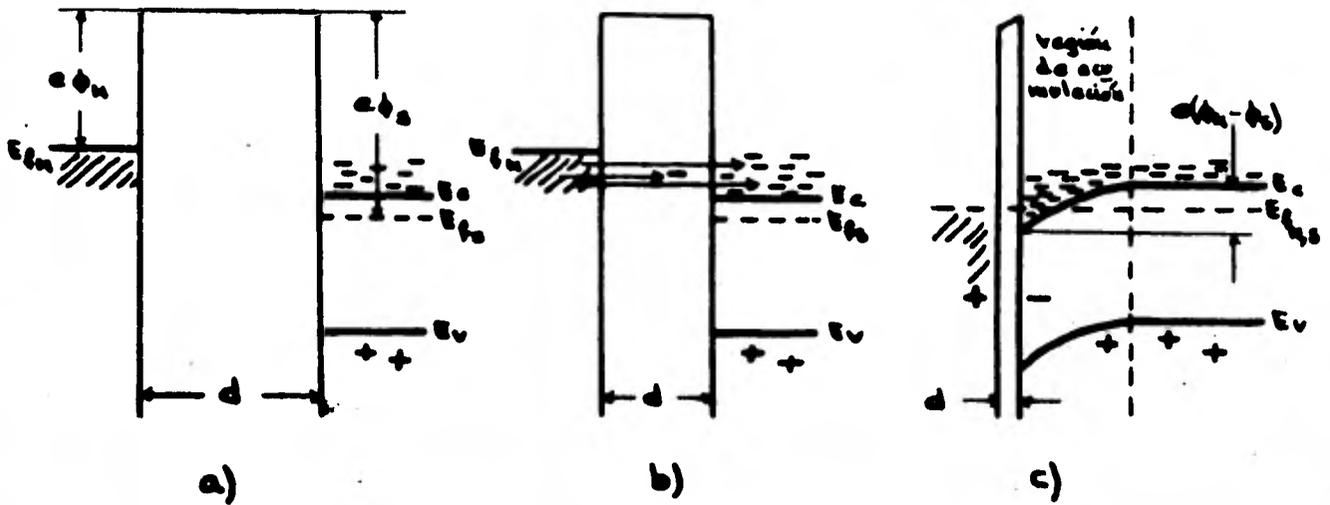


Fig. 2.2.13 Etapas sucesivas en el establecimiento del equilibrio termodinámico en la formación de la unión metal-semiconductor tipo n, con  $\phi_m < \phi_s$ , en la que se forma una región de acumulación y un potencial de contacto  $\phi_m - \phi_s$ .

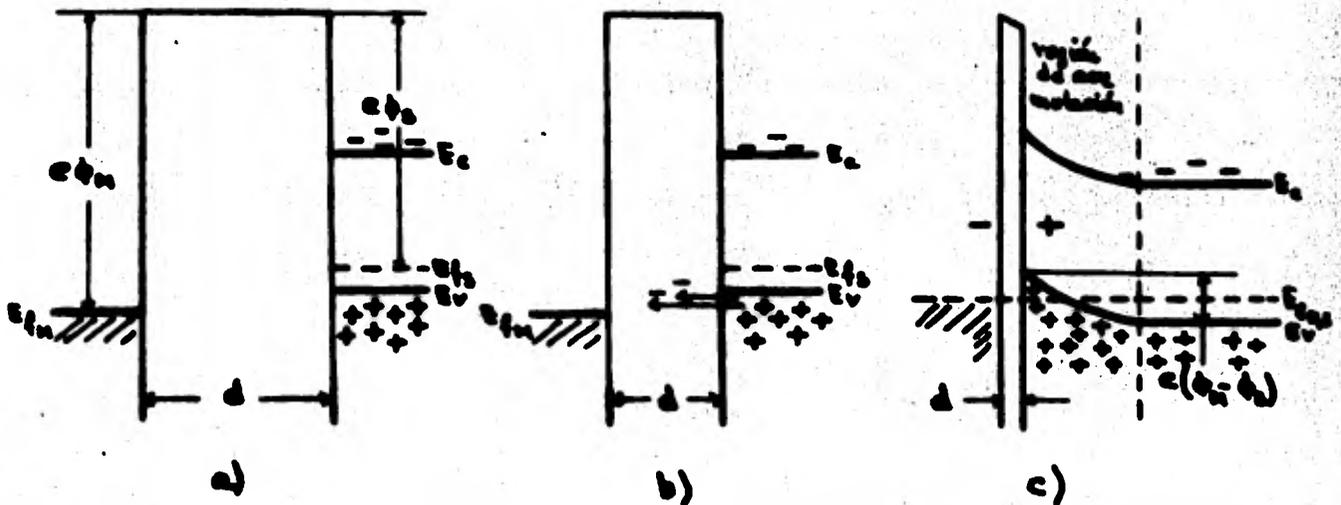


Fig. 2.2.14 Diagramas de la estructura de bandas que muestran la formación de la unión metal-semiconductor tipo p con  $\phi_m > \phi_s$ , donde se genera un potencial de contacto  $\phi_m - \phi_s$  y la región de acumulación.

lectrones del metal pasan a ocupar algunos estados vacíos en la banda de valencia del semiconductor, produciendo una región de -deficiencia de portadores mayoritarios en este último próxima al contacto. Esto genera una diferencia de potencial que curva las bandas de conducción y de valencia del semiconductor hacia abajo formando una barrera de potencial de valor  $\phi_m - \phi_s$  para los --portadores mayoritarios, huecos, del semiconductor -ver figura - (2.2.15 c). Si  $\phi_m - \phi_s$  es muy grande, además de deficiencia de portadores mayoritarios se puede formar una región de inversión, como se observa en la figura (2.2.17).

Se obtendrá a continuación, en base al modelo de Schottky, -la característica corriente-voltaje I-V de la unión metal-semi-conductor tipo p con  $\phi_m < \phi_s$ , que es la unión que se utiliza para la elaboración de celdas fotovoltaicas en este trabajo. El tratamiento es muy similar al seguido en la homounión p-n al principio de esta sección.

Considérese la unión metal-semiconductor tipo p de la figura (2.2.18), donde la función de trabajo del metal  $e\phi_m$  es menor que la función de trabajo del semiconductor  $e\phi_s$ , en equilibrio termodinámico. El alto de la barrera que se forma para los portadores mayoritarios (huecos) en energía, es

$$e\phi_b = e(\phi_m - \phi_s) . \quad (2.2.19)$$

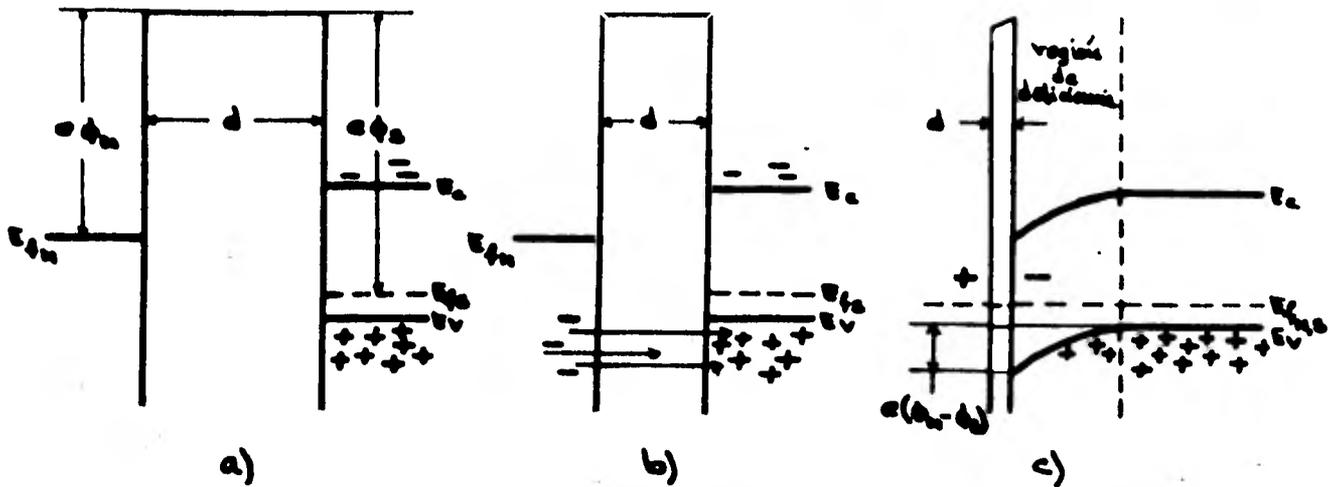


Fig. 2.2.15 Diagrama de bandas de energía que muestra las etapas en la formación de la unión metal-semiconductor tipo p con  $\phi_m < \phi_s$ , - donde se forma una región de deficiencia y una barrera de potencial-  $\phi_m - \phi_s$ .

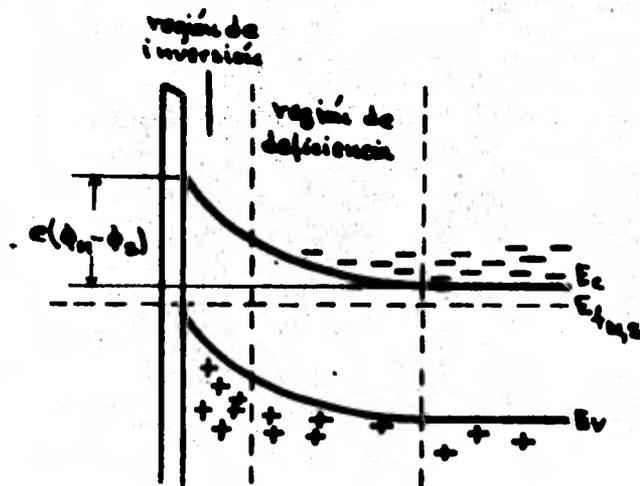


Fig. 2.2.16 Formación de una región de inversión en la interfase de una unión metal-semiconductor tipo n cuando  $\phi_m - \phi_s$  es muy grande ( $\phi_m > \phi_s$ ).

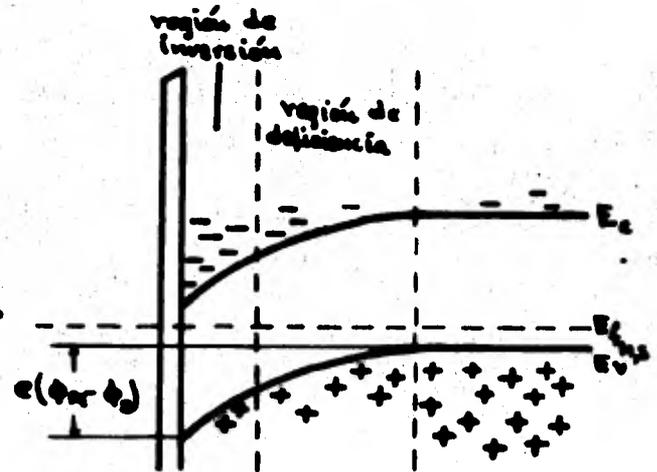


Fig. 2.2.17 Formación de una región de inversión en la unión metal-semiconductor tipo p cuando  $\phi_s - \phi_m$  es muy grande ( $\phi_m < \phi_s$ ).

En estado de equilibrio, existirá un flujo de huecos  $J_p^-$  del semiconductor al metal, que tienen la energía suficiente para pasar la barrera de potencial  $\phi_b$  y, por el principio de balance detallado de la mecánica estadística, habrá un flujo de huecos  $J_p^+$  generados en la superficie del semiconductor que se difunden dentro del volumen de éste, igual en magnitud que  $J_p^-$  para que la corriente neta de huecos sea cero. También existirá un flujo de electrones  $J_n^+$  del metal al semiconductor, que tienen la energía necesaria para pasar la barrera de potencial  $\phi_b$  y, nuevamente por el principio de balance detallado, habrá un flujo de electrones  $J_n^-$  de la banda de conducción del semiconductor al metal igual en magnitud a  $J_n^+$ .

Ahora, si un voltaje externo  $V_0$  es aplicado al contacto en polarización directa (el semiconductor positivo respecto al metal), como se muestra en la figura (2.2.19), el efecto es disminuir el alto de la barrera de energía, para los portadores mayoritarios, a un valor  $e(\phi_b - V_0)$  con  $V_0 > 0$ , por lo que será más fácil para los huecos del semiconductor pasar al metal, aumentando de esta manera el flujo  $J_p^-$ , y a los electrones del metal les sucederá lo mismo, por lo que se incrementará el flujo  $J_n^+$ . Los flujos  $J_p^+$  y  $J_n^-$  permanecen iguales, ya que éstos sólo dependen de la generación térmica de portadores producidos en el

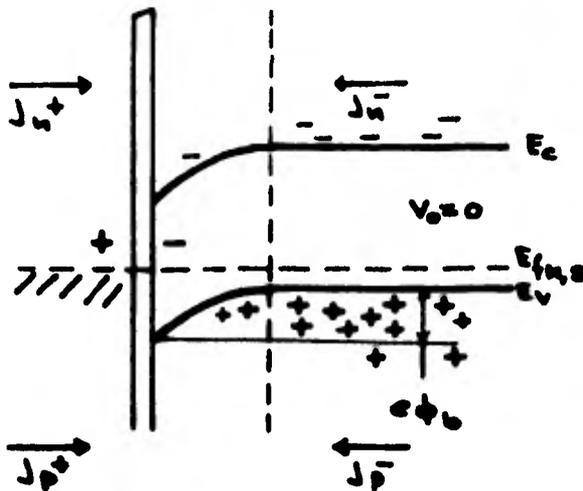


Fig. 2.2.18 Diagrama de bandas de energía de una unión metal--semiconductor tipo p en condiciones de equilibrio termodinámico, donde se muestran los flujos  $J_n$  y  $J_p$ .

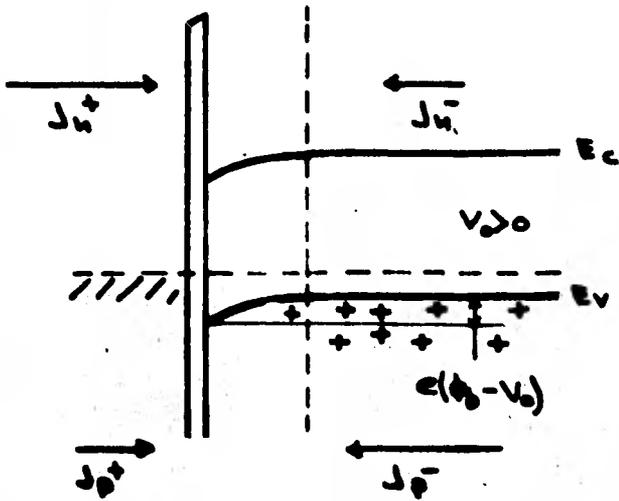


Fig. 2.2.19 Diagrama de bandas de energía mostrando el cambio de la barrera  $e\phi_b$  y de los flujos  $J_n$  y  $J_p$  cuando se aplica una polarización directa,  $V_0 > 0$ .

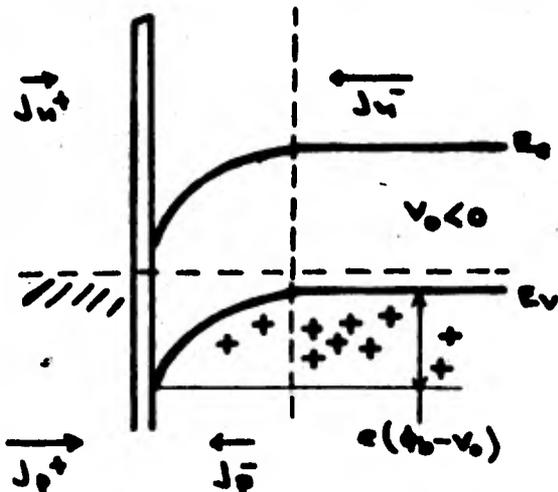


Fig. 2.2.20 Diagrama de energía donde se muestra el cambio en la barrera  $e\phi_b$  y los flujos  $J_n$  y  $J_p$  cuando se aplica una polarización inversa,  $V_0 < 0$ .

interior de los materiales que componen la unión y de sus parámetros, por lo que son independientes del alto de la barrera  $e(\phi_b - V_0)$ . Los flujos  $J_p^-$  y  $J_n^+$  dependen del número de portadores presentes en el semiconductor y el metal que tienen la energía suficiente para pasar la barrera  $e(\phi_b - V_0)$ , que son proporcionales<sup>(15)</sup> a  $e^{-e(\phi_b - V_0)/kT}$  y por lo tanto se pueden expresar como

$$J_p^- = -J_{p_0} e^{-e(\phi_b - V_0)/kT} \quad (2.2.20)$$

y

$$J_n^+ = J_{n_0} e^{-e(\phi_b - V_0)/kT}, \quad (2.2.21)$$

donde  $J_{p_0}$  y  $J_{n_0}$  son los flujos de huecos y electrones de cualquier energía que inciden sobre la barrera en condiciones de equilibrio. Como  $J_p^+$  y  $J_n^-$  son independientes del voltaje aplicado y deben ser iguales a  $-J_p^-$  y  $-J_n^+$  en condiciones de equilibrio ( $V_0 = 0$ ), dichos flujos se pueden escribir como

$$J_p^+ = J_{p_0} e^{-e\phi_b/kT} \quad (2.2.22)$$

y

$$J_n^- = -J_{n_0} e^{-e\phi_b/kT}. \quad (2.2.23)$$

Los flujos totales de huecos y electrones son iguales a

$$J_p = J_p^+ + J_p^- \quad (2.2.24)$$

y

$$J_n = J_n^+ + J_n^- \quad (2.2.25)$$

los que, tomando en cuenta las relaciones de (2.2.20) a (2.2.23) se pueden expresar como

$$J_p = -J_{p0} e^{-e\phi_b/kT} [e^{eV_0/kT} - 1] \quad (2.2.26)$$

y

$$J_n = J_{n0} e^{-e\phi_b/kT} [e^{eV_0/kT} - 1] \quad (2.2.27)$$

La densidad de corriente total es

$$J = e(J_n - J_p), \quad (2.2.28)$$

que utilizando las expresiones (2.2.26) y (2.2.27) se expresa como

$$J = J_0 (e^{eV_0/kT} - 1) \quad (2.2.29)$$

donde

$$J_0 = e(J_{n0} + J_{p0}) e^{-e\phi_b/kT} \quad (2.2.30)$$

Si la polarización aplicada a la unión es inversa, es decir el semiconductor negativo respecto al metal, el efecto es aumentar el alto de la barrera al valor  $e(\phi_b - V_0)$  con  $V_0 < 0$ , por lo que los flujos  $J_p^-$  y  $J_n^+$  se reducen, ya que como se dijo son proporcionales a  $e^{-e(\phi_b - V_0)/kT}$ , mientras que los flujos  $J_p^+$  y  $J_n^-$  permanecen constantes. La densidad de corriente sigue estando dada por la relación (2.2.29) con  $V_0 < 0$ . Esto se ilustra en la figura (2.2.20).

La gráfica de la densidad de corriente respecto al voltaje-

aplicado dada por (2.2.29) se tiene en la figura (2.2.21), donde se observa que en polarización directa la densidad de corriente aumenta exponencialmente y en polarización inversa dicha densidad de corriente tiende a  $-J_0$ . Por lo que el comportamiento de la unión en su característica corriente-voltaje es la de un diodo rectificador, como sucede en la homounión p-n, pero con distinta<sup>(15)</sup> corriente de saturación  $J_0$ . En el caso de la unión metal-semiconductor presente  $J_0$  depende únicamente de la generación térmica de portadores, ya que los flujos  $J_p^-$  y  $J_n^+$  tienden a cero cuando el voltaje de polarización inversa se incrementa. El mismo comportamiento de diodo rectificador se obtiene en la unión metal-semiconductor tipo n cuando la función de trabajo del metal  $e\phi_m$  es mayor que la función de trabajo del semiconductor  $e\phi_s$ .

Los casos de unión metal-semiconductor tipo n con función de trabajo del metal  $e\phi_m$  menor que la del semiconductor  $e\phi_s$  y la unión metal semiconductor tipo p con función de trabajo  $e\phi_m$  mayor que  $e\phi_s$  donde se forman regiones de acumulación, según se ilustra en las figuras (2.2.13) y (2.2.14) o cuando  $\phi_m = \phi_s$ , se comportan como contactos óhmicos, ya que no hay una barrera de potencial<sup>(15)</sup> para los portadores mayoritarios del semiconductor.

El alto de la barrera  $e\phi_b$  puede ser determinada a partir<sup>(16)</sup> de la gráfica de la energía de activación para la unión metal -- semiconductor para un voltaje de polarización directa fijo, también puede ser determinado de las medidas de la respuesta espectral de fotoexcitación de la unión y a partir de la densidad de corriente en función del voltaje a polarización directa de la unión metal-semiconductor. Esta última forma es la que se utiliza para la determinación experimental en este trabajo.

La densidad de corriente, según el modelo de Schottky, está dada por la relación (2.2.29), que se puede escribir como

$$J = J_0 (e^{eV_0/kT} - 1) \quad (2.2.31)$$

con

$$J_0 = c e^{-e\phi_b/kT}, \quad (2.2.32)$$

y

$$c = e(J_{n_0} + J_{p_0}), \quad (2.2.33)$$

donde se ha agregado el factor A, que es el factor de calidad de la unión<sup>(17)</sup>. De la expresión (2.2.31) se obtiene

$$\ln J = \ln J_0 + \ln (e^{eV_0/kT} - 1) \quad (2.2.34)$$

tomando el factor de calidad igual a la unidad -- caso ideal<sup>(17)</sup> -- cuya gráfica se muestra en la figura (2.2.22) en polarización -- directa. Como se observa, cuando  $eV_0 \gg kT$  la curva tiende a ser una recta con pendiente  $\frac{e}{kT}$  que al extrapolarla hasta el eje de --

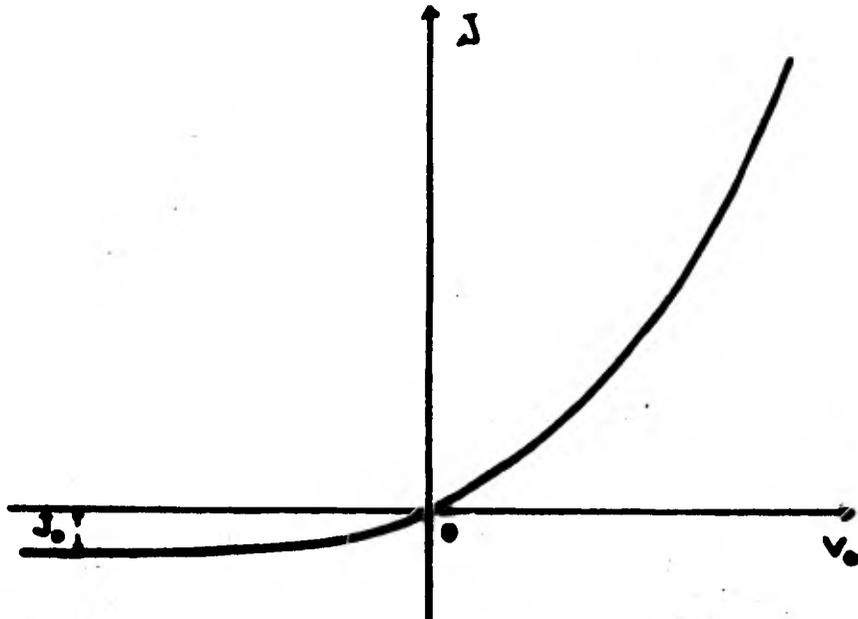


Fig. 2.2.21 Comportamiento de la densidad de corriente con respecto al voltaje de polarización dado por la relación - (2.2.29)

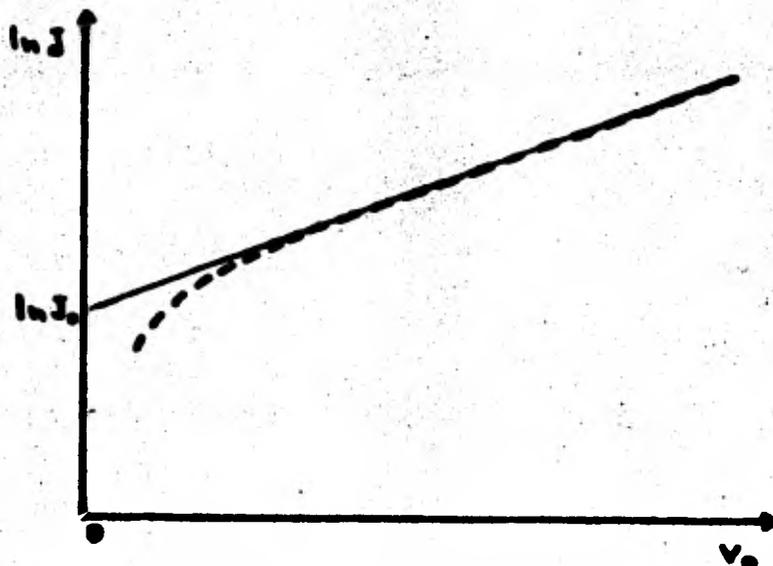


Fig. 2.2.22 Gráfica de  $\ln J$  Vs.  $V_0$  en polarización directa- (línea punteada). Nótese que para  $eV_0 \gg KT$  la curva tiende a una recta (línea sólida), cuya extrapolación a voltaje ce ro sirve para determinar la densidad de corriente de satura ción inversa  $J_0$  .

las ordenadas, su ordenada al origen es  $\ln J_0$ . De esta forma y a partir de la relación (2.2.32) se puede obtener el alto de la barrera  $e\phi_b$ , que se expresa como

$$|e\phi_b| = AKT |\ln c - \ln J_0| \quad (2.2.35)$$

cuyo valor indica qué tan buena es la unión rectificadora, ya -- que de la relación (2.2.32) se tiene que si  $e\phi_b$  es pequeña la corriente de saturación es grande, y viceversa. El parámetro  $c$  de la relación (2.2.32) es constante o dependiente de la temperatura<sup>(16)</sup> según el modelo utilizado para el flujo de portadores:-- emisión o difusión.

### 2.3 Efecto fotovoltaico y características de celdas solares.

En la sección anterior se analizaron uniones con diferentes componentes, la homounión p-n, la heterounión y la unión metal semiconductor de barrera Schottky, y se vió que algunas funcionan como contactos óhmicos y otras como contactos rectificadores en su característica corriente-voltaje. En esta sección se verá la aplicación de la unión rectificadora en celdas solares y los parámetros que la caracterizan.

Considérese un semiconductor con brecha energética  $E_g$  en el que incide luz monocromática de energía  $h\nu$ ; según se expli-

có en la sección 1.3 , la intensidad de la luz que penetra en el materia disminuye exponencialmente debido a la absorción. Si la energía de los fotones incidentes es mayor que la brecha energética, dicha energía se absorberá generando pares electrón -- hueco en el semiconductor, y cuando la energía de los fotones es menor que la brecha energética, se disipa en forma de calor (fonones). La generación de pares electrón-hueco por la luz incidente es uno del fenómenos básicos en la producción del efecto fotovoltaico.

Considérese ahora una unión rectificadora, es decir, donde existe una barrera de potencial  $e\phi_b$  para los portadores mayoritarios, por ejemplo, una homounión p-n . Cuando sobre ella incide un haz de luz monocromática ionizante ( $h\nu > E_g$ ) , se generan pares electrón-hueco, donde los electrones generados en exceso en la región p se difunden a la unión y descienden la barrera de potencial a la región n, en tanto que los huecos generados en exceso en la región n , se difunden a través de la unión a la región p<sup>(15)</sup>, por lo que se produce una disminución en el alto de la barrera al valor  $e(\phi_b - V_f)$  , véase figura (2.3.1), donde  $V_f$  es la diferencia de potencial que aparece en las terminales del dispositivo, como se muestra en la figura (2.3.2). A este fenómeno se le llama efecto fotovoltaico y el voltaje de salida

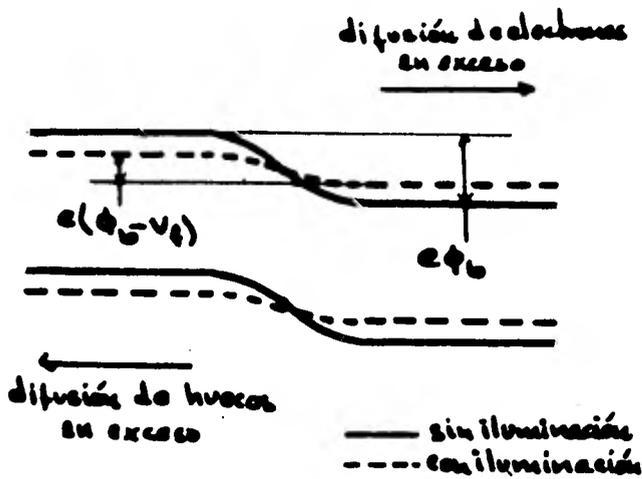


Fig. 2.3.1 Diagrama de energía de una homounión p-n en la oscuridad y con luz ionizante, en la que se observa el cambio en la barrera de potencial.

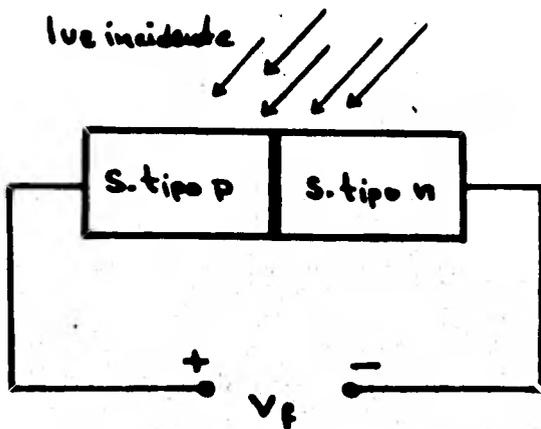


Fig. 2.3.2 Una diferencia de potencial  $V_f$  aparece entre las terminales de la homounión p-n cuando incide sobre ella luz ionizante. A este efecto se le llama fotovoltaico.

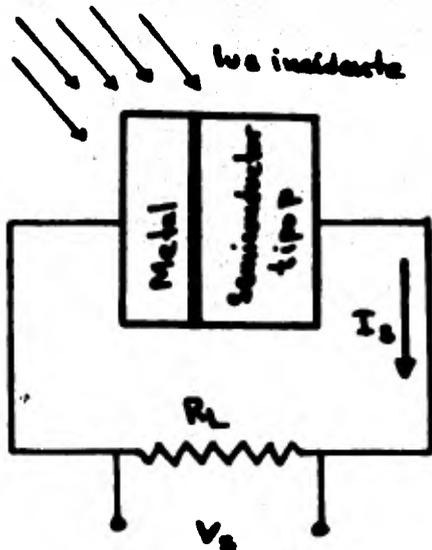


Fig. 2.3.3 Unión metal-semiconductor tipo p rectificadora en la que se produce el efecto fotovoltaico. Se observa en el diagrama la resistencia de carga  $R_L$ , la corriente de salida  $I_s$  y el voltaje de salida  $V_s$ .

da es conocido como fotovoltaje<sup>(15)</sup>. Cuando el circuito externo se cierra, fluirá una corriente eléctrica mientras haya una corriente de difusión a la región n de electrones generados ópticamente en el lado p y una corriente de huecos a la región p generados ópticamente en la región n, que mantenga el alto de la barrera a un valor diferente de  $e\phi_0$ . En condiciones de circuito cerrado, las corrientes de generación son más grandes que las corrientes de recombinación y precisamente dichas corrientes de generación son la fuente de la corriente que fluye en el circuito externo.

Para que se produzca el efecto fotovoltaico, es necesario que se generen pares electrones-hueco como portadores libres en exceso, creados por la absorción de la luz ionizante, y una barrera de potencial  $e\phi_0$  que los separe, esto es, un contacto rectificador. Por lo anterior, el efecto fotovoltaico también se produce tanto en una heterounión como en un contacto metal-semiconductor con tal de que sean rectificadores. En otras palabras, el efecto fotovoltaico, en general, es la generación de una fuerza electromotriz como resultado de la absorción de luz ionizante que incide sobre dos sustancias.<sup>(18)</sup>

Se considerará ahora el efecto fotovoltaico con más detalle en un contacto rectificador metal-semiconductor tipo p de

barrera Schottky, que es utilizado en este trabajo.

La unión metal-semiconductor tipo p con función de trabajo del metal  $e\phi_m$  menor que la función de trabajo del semiconductor  $e\phi_c$ , como se analizó ya, es un contacto rectificador cuya característica corriente-voltaje está dada según el modelo de Schottky, por la relación (2.2.31), con factor de calidad A, es to es,

$$J = J_0 (e^{eV/AkT} - 1) , \quad (2.3.1)$$

cuya gráfica se ilustra en la figura (2.2.21). Si la unión se emplea como una celda solar (fotovoltaica), según se ilustra en la figura (2.3.3), al ser iluminada con luz de energía  $h\nu$  mayor que la brecha energética del semiconductor  $E_g$ , se generan en éste pares electrón-hueco en exceso libres de moverse, que se difunden a la región de la unión donde son separados por la barrera  $e\phi_b$ , por lo que en el metal que dará un exceso de carga negativa y en el semiconductor un exceso de carga positiva que disminuye el alto de la barrera a un valor  $e(\phi_b - V_f)$  como se ilustra en las figuras (2.3.4) y (2.3.5), produciéndose el efecto fotovoltaico y circulará por el circuito externo una corriente eléctrica, ver figura (2.3.3). El comportamiento de la corriente de salida  $I_s$  y el voltaje de salida  $V_s$  de la fotocelda bajo iluminación se analizará después de señalar su comportamiento en la -

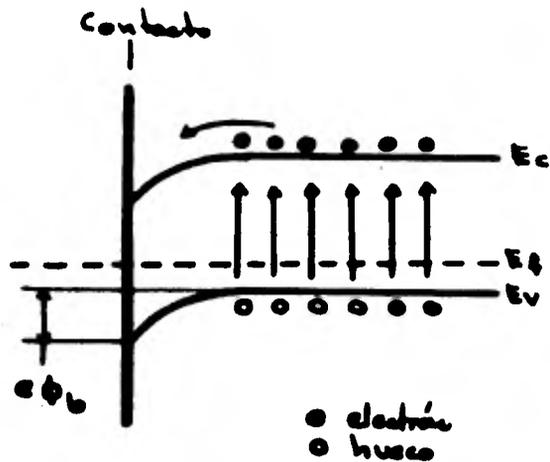


Fig. 2.3.4 Generación de pares electrón-hueco por la luz ionizante que incide en la unión metal-semiconductor tipo-p que son separados por la barrera de potencial  $e\phi_b$ .

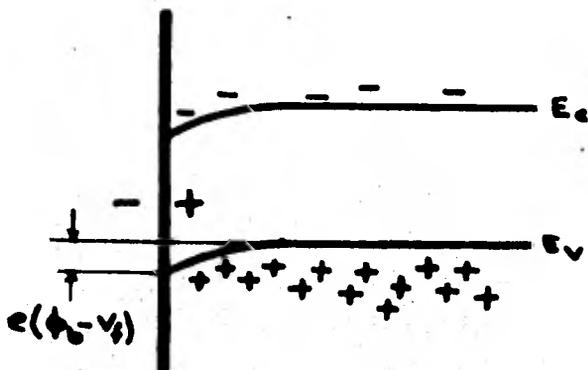


Fig. 2.3.5 La separación de pares electrón-hueco fotogenerados hace que baje la barrera de potencial al valor  $\phi_b - V_f$  produciéndose el efecto fotovoltaico. El valor del fotovoltaje es  $V_f$ .

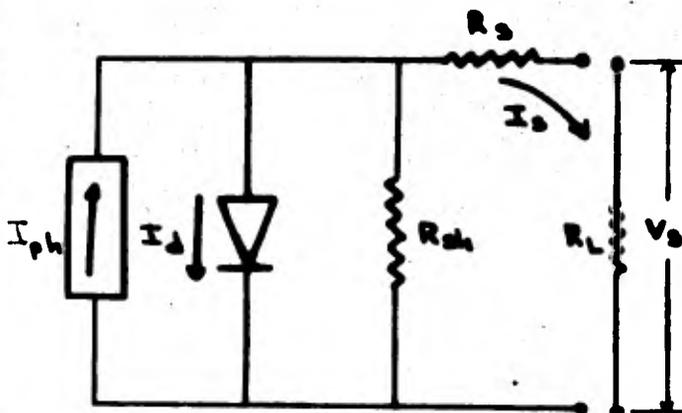


Fig. 2.3.6 Circuito equivalente de una fotocelda en el que se observa que la fotocorriente  $I_{ph}$  es opuesta en dirección a la del diodo rectificador en la oscuridad  $I_d$ .

oscuridad.

La característica corriente-voltaje de la celda fotovoltaica en la oscuridad cuando externamente se polariza directa e inversamente, es la de diodo rectificador, como se muestra en la figura (2.2.21), ya que la fotocelda no es mas que una unión metal-semiconductor con contactos terminales óhmicos en los extremos del metal y el semiconductor para coleccionar los portadores generados por la absorción de luz ionizante, por lo que la relación voltaje-corriente sigue dada por la (2.3.1), donde  $J$  es la densidad de corriente en la oscuridad, que se denotará por  $J_d$ , esto es

$$J_d = J_0 \left( e^{eV_0/kT} - 1 \right) \quad (2.3.2)$$

Como todo generador de potencia eléctrica, una fotocelda tiene una resistencia interna. Esta se compone de dos partes (17) una resistencia en serie  $R_s$  y otra resistencia en paralelo  $R_{sh}$ . La resistencia en serie se debe a los contactos óhmicos utilizados en la fotocelda y a la resistencia intrínseca de sus componentes, metal y semiconductor. La resistencia en paralelo  $R_{sh}$  puede ser causada por fugas superficiales a lo largo de los bordes de la celda, por difusión a lo largo de dislocaciones o fronteras de grano, puentes metálicos a través de microcircuitos, fronteras o defectos cristalinos tales como fallas después de hacer el contacto óhmico.

El circuito equivalente más simple de una fotocelda<sup>(17)</sup> es el mostrado en la figura (2.3.6), donde la fotocorriente está representada por un generador de corriente  $I_{ph}$  que es opuesta a la corriente dada por el diodo rectificador en la oscuridad,  $I_d$  en polarización directa;  $R_{sh}$  es la resistencia en paralelo y  $R_s$  la resistencia en serie que se mencionaron antes;  $I_s$  y  $V_s$  son la corriente y voltaje de salida, respectivamente, y  $R_L$  es una resistencia de carga.

Aplicando las leyes de Kirchoff al circuito de la figura (2.3.6) se puede obtener una relación entre la corriente y el voltaje de salida, esto es

$$I_s = -I_{ph} + \frac{V_s - I_s R_s}{R_{sh}} + I_d \quad (2.3.3)$$

Suponiendo que los efectos de la resistencia en serie y paralelo son despreciables, es decir,  $R_s \rightarrow 0$  y  $R_{sh} \rightarrow \infty$ , y la corriente en la oscuridad, a partir de la relación (2.3.2), puede expresarse como

$$I_d = I_0 (e^{eV_s/kT} - 1), \quad (2.3.4)$$

ya que la corriente  $I$  es la densidad de corriente  $J$  multiplicada por el área total de la fotocelda, la corriente de salida queda como

$$I_s = -I_{ph} + I_0 [e^{eV_s/kT} - 1] \quad (2.3.5)$$

donde 
$$V_o = V_s - I_o R_o \approx V_s \quad (2.3.6)$$

y la corriente a corto circuito  $I_{sc}$ , cuando  $V_s = 0$ , está dada por

$$I_{sc} = -I_{ph} \quad (2.3.7)$$

Ahora, el voltaje a circuito abierto  $V_{oc}$ , es decir, cuando la corriente de salida  $I_s$  es cero, viene dado por la expresión

$$V_{oc} = \frac{AKT}{e} \ln \left( \frac{I_{sc}}{I_o} + 1 \right) \quad (2.3.8)$$

La gráfica de la relación (2.3.5) se muestra en la figura (2.3.7), donde se señalan los parámetros importantes de una fotocelda: la corriente a corto circuito  $I_{sc}$ , el voltaje a circuito abierto  $V_{oc}$ , la corriente  $I_{mp}$  y el voltaje  $V_{mp}$  a máxima potencia de salida y la resistencia de carga  $R_L$  para dicha potencia.

La máxima potencia de salida  $P_m$  está dada por

$$P_m = I_{mp} V_{mp} \quad (2.3.9)$$

El voltaje a circuito abierto  $V_{oc}$  y la corriente a corto circuito  $I_{sc}$  son los valores máximos que puede entregar la fotocelda. El valor  $R_L$  a máxima potencia se puede obtener geoméricamente inscribiendo el rectángulo de mayor área en la gráfica  $I_s$  Vs.  $V_s$  y tomando el inverso de la pendiente de la diagonal, como se muestra en la figura (2.3.7).

La eficiencia de conversión de una fotocelda  $\eta$  se define-

como

$$\eta = \frac{I_{mp} V_{mp}}{P_i} \quad (2.3.10)$$

donde  $P_i$  es la potencia de la luz incidente en la fotocelda. Un parámetro que caracteriza a una fotocelda es el factor de llenado F. F., que se define como

$$F.F. = \frac{I_{mp} V_{mp}}{I_{sc} V_{oc}} \quad , \quad (2.3.11)$$

ya que mientras mayor se éste, la eficiencia de conversión también es mayor. La eficiencia de la fotocelda expresada mediante el factor de llenado es

$$\eta = F.F. \frac{I_{sc} V_{oc}}{P_i} \quad , \quad (2.3.12)$$

donde se observa que, para una potencia incidente constante, la eficiencia es directamente proporcional al factor de llenado.

Por otro lado, si los efectos de las resistencias en serie y en paralelo no se pueden despreciar, la expresión para la corriente de salida  $I_s$  es más complicada, esto es,

$$I_s = -I_{ph} + \frac{V_o - I_s R_s}{R_{sh}} + I_o \left[ e^{\frac{e(V_o - I_s R_s)}{A k T}} - 1 \right] \quad (2.3.13)$$

que no es fácilmente manipulable, pero puede observarse que la corriente de salida es menor que la dada por la expresión (2.3.5) y trae como consecuencia que la eficiencia de conversión de la fotocelda sea menor.

El efecto de las resistencias en serie  $R_s$  y en paralelo  $R_{sh}$  puede observarse<sup>(17)</sup> si se conecta una resistencia variable en serie y en paralelo con la fotocelda, respectivamente. Cuando la resistencia variable está en serie con la fotocelda, el efecto es disminuir la corriente a corto circuito  $I_{sc}$ , dejando constante el voltaje a circuito abierto  $V_{oc}$ , como se muestra en la figura (2.3.8), por lo que la eficiencia de conversión se verá disminuida. Si la resistencia variable se conecta en paralelo con la fotocelda bajo iluminación, el comportamiento es el mostrado en la figura (2.3.9), donde se observa que la corriente a corto circuito no cambia, mientras que el voltaje a circuito abierto  $V_{oc}$  disminuye conforme la resistencia en paralelo es menor. Otra vez, la eficiencia de conversión de la fotocelda disminuirá.

El problema a resolver, en lo que respecta al efecto de las resistencias en serie y paralelo, para obtener una eficiencia de conversión alta, es minimizar las causas que producen resistencia en serie alta y resistencia en paralelo baja, como se anotó anteriormente.

Existen varios factores que limitan la eficiencia de conversión de una celda fotovoltaica, como son los siguientes:

a) Cuando los efectos de las resistencias en serie  $R_s$  y en para-

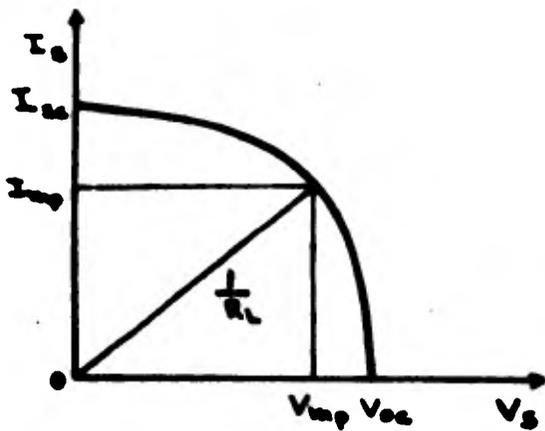


Fig. 2.3.7 Gráfica de la relación (2.3.4), donde se señalan los parámetros importantes de la fotocelda bajo iluminación.

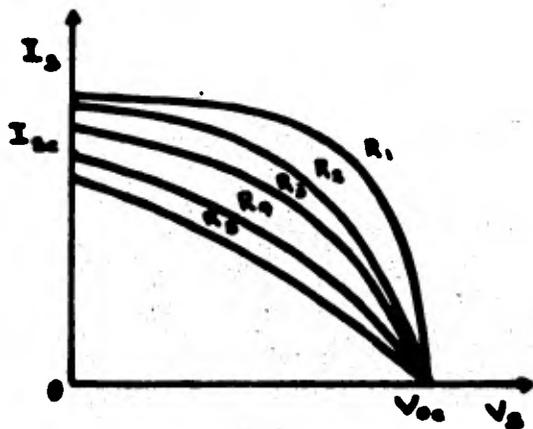


Fig. 2.3.8 Efecto de la resistencia en serie  $R_s$  en la relación  $I_s$  Vs.  $V_s$ , donde se tiene  $R_1 < R_2 < R_3 < R_4 < R_5$ . Nótese que  $V_{oc}$  se mantiene constante.

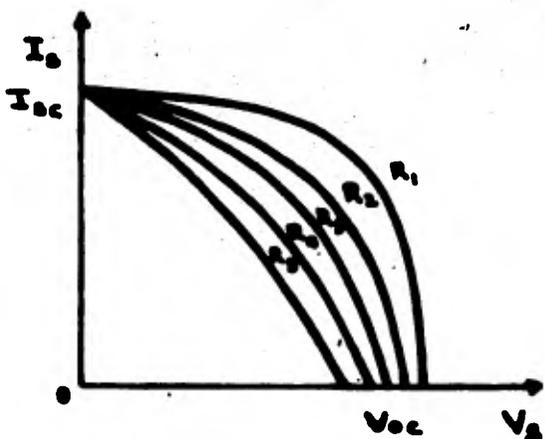


Fig. 2.3.9 Efecto de la resistencia en paralelo  $R_{sh}$  en la relación  $I_s$  Vs.  $V_s$ , donde se tiene  $R_1 > R_2 > R_3 > R_4 > R_5$ . Nótese que la corriente a corto circuito  $I_{sc}$  no se ve modificada.

lelo  $R_{sh}$  no se pueden despreciar, la corriente de salida  $I_s$  disminuye, lo mismo sucede con el voltaje de salida, y la potencia que da la fotocelda decrece, dando por resultado una eficiencia-baja.

b) Si el espectro solar no se acopla bien al espectro de absorción del semiconductor utilizado, habrá energía de los fotones incidentes que no es aprovechado en la generación de pares electrón-hueco y se dispersará en forma de calor. Esto baja la eficiencia de conversión de la celda solar.

c) La profundidad de la unión bajo la superficie iluminada es un factor importante, ya que si la luz se absorbe lejos de la unión las corrientes de difusión tienen que recorrer distancias grandes hasta alcanzar la unión y parte de ésta se pierde por recombinación en el material, por lo que la profundidad ideal de la unión es del orden de la distancia de decaimiento exponencial  $\frac{1}{\alpha}$  asociado con la absorción de la luz incidente<sup>(15)</sup>.

d) El factor de calidad de la unión A, debe ser del orden de la unidad para obtener buena eficiencia, ya que en dicho factor se reflejan las imperfecciones del contacto rectificador.

e) Las pérdidas por reflexión alta en la superficie bajo iluminación baja la eficiencia de conversión de la fotocelda y es recomendable para minimizar estas pérdidas recubrir la fotocelda con

una capa antireflectante.

#### 2.4 Elaboración de las celdas fotovoltaicas.

El segundo objetivo de este trabajo es la elaboración de celdas fotovoltaicas de semiconductor-metal de barrera Schottky-con sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  y varios metales con diferentes funciones de trabajo, para observar la participación de éstos en el alto de la barrera  $e\phi_b$  generada en la unión, en las características rectificadoras y en la eficiencia de conversión.

Las celdas producidas son las llamadas de pared anterior, que se iluminan por el lado del metal, por lo que la capa metálica debe ser transparente a la luz solar para permitir su penetración hasta el semiconductor donde se generarán los pares de carga libre electrón-hueco. Los metales utilizados son Cu, In, Al y Cr, que tienen función de trabajo menor que el semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  y teóricamente forman unión rectificadora. En la tabla (2.4.1) se dan las funciones de trabajo de los componentes de la unión incluyendo la de Au que es mayor que la del semiconductor- $\text{Cu}_2\text{O}$  y forma contacto óhmico con éste.

La figura (2.4.1) muestra el esquema de las celdas fotovoltaicas elaboradas; en la figura (2.4.1 a) se observa un corte

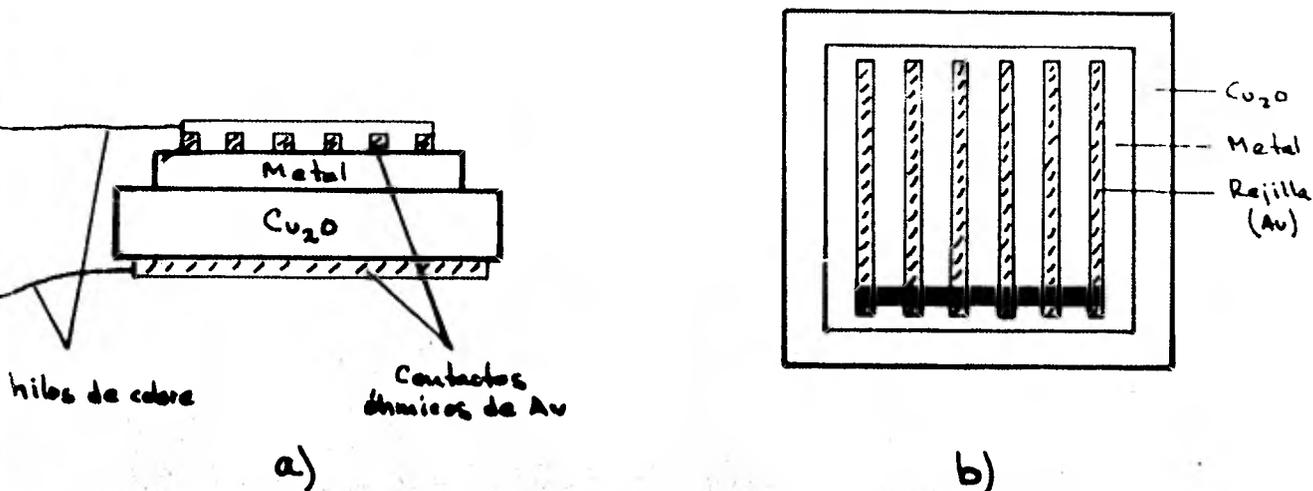


Fig. 2.4.1. Esquema de las celdas fotovoltaicas elaboradas. Corte transversal en a) y vista por la cara de la rejilla en b).

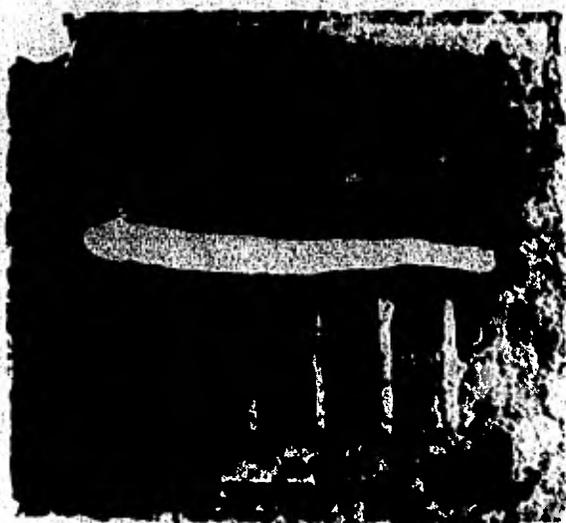


Fig. 2.4.2. Fotografía de una celda fotovoltaica elaborada.

TABLA 2.4.1  
Funciones de trabajo.<sup>(19)</sup>

$e\phi_{Cu_2O}$	= 5	eV
$e\phi_{Au}$	= 5.1	eV
$e\phi_{Cu}$	= 4.65	eV
$e\phi_{Al}$	= 4.28	eV
$e\phi_{In}$	= 4.12	eV
$e\phi_{Cr}$	= 4.5	eV

transversal de la celda y en la figura (2.4.1 b) una vista de la celda por la cara de la rejilla.

Las etapas seguidas en la elaboración de las celdas fotovoltaicas son las siguientes:

A.- Preparación del sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

B.- Formación de la unión rectificadora  $\text{Cu}_2\text{O}$ -metal.

C.- Colocación de contactos óhmicos para la colección de los portadores de carga fotogenerados.

D.- Soldado de hilos de cobre para conexiones externas.

Se explicará ahora cada una de las etapas anteriores. En la primera etapa (A), se preparó el sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  oxidando láminas de cobre grado metalúrgico de 1.5 x 1.5 x 0.05-cm en un horno con atmósfera normal, con el procedimiento descrito en la sección 1.4. En la etapa (B), se hizo el contacto semiconductor-metal por evaporación al vacío del metal (Cu, In, Al y Cr) sobre una cara del semiconductor en una evaporadora a una presión de  $10^{-5}$  torr; el grueso de una película transparente del metal evaporado debe ser menor que  $150 \text{ \AA}^{(17)}$ . En (c), una vez elaborada la unión  $\text{Cu}_2\text{O}$ -metal, se colocaron contactos óhmicos sobre el semiconductor y sobre el metal, para la colección de los portadores de carga libres generados por la luz incidente. El contacto óhmico en el semiconductor se hizo evaporando al vacío una

película gruesa de Au sobre la cara libre del semiconductor. El contacto óhmico en el metal también se hizo evaporando al vacío una película gruesa de Au de forma de rejilla, que consistió de seis franjas de 0.05 cm de ancho, como se muestra en la figura (2.4.1), para permitir la iluminación de la celda por el lado del metal. Por último en la etapa (D), se soldaron con pintura de plata alambres de cobre a los contactos de oro para facilitar las conexiones externas de la fotocelda.

La figura (2.4.2) muestra la fotografía de una de las celdas fotovoltaicas elaboradas.

## 2.5 Caracterización de las celdas fotovoltaicas elaboradas.

En esta sección se obtendrán los parámetros principales de las celdas fotovoltaicas elaboradas.

Como se indicó en la sección anterior, se elaboraron celdas fotovoltaicas de barrera Schottky de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{In}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cr}$ , de las cuales se empezará por analizar sus características de rectificación; para esto, se utiliza el circuito mostrado en la figura (2.5.1) donde se tiene una resistencia  $R_s = 2\text{K}\Omega$  en serie con la celda. Dicha celda se halla en una cavidad oscura, y se le aplica un voltaje de polarización variable  $V_c$ , tanto directa -el semiconductor positivo respecto al metal-, como -

inversa -el semiconductor a un potencial menor que el metal- mediante una fuente de voltaje Hewlett Packard 6111 A; el voltaje  $V_{cs}$  se midió con un voltímetro Fluke. La corriente  $I_d$  se obtiene por medio de la relación  $I_d = \frac{V_{cs}}{R_s}$  y el voltaje aplicado a la celda  $V_c$  por la relación  $V_c = V_a - R_s I_d$ . La característica típica corriente-voltaje de la celda,  $I_d$  Vs.  $V_c$ , para dos de las celdas elaboradas, se muestran en las gráficas de la figura (2.5.2).

En la gráfica de la figura (2.5.3) se muestra el comportamiento experimental de la corriente de salida  $I_s$  cuando la fotocelda se ilumina con una lámpara de filamento de tungsteno de 100 watt y además se le aplica un voltaje  $V_c$  de polarización directa e inversa, típica a los cuatro tipos de celda analizados, utilizando el mismo circuito de la figura (2.5.1), en comparación con su comportamiento  $I_d$  Vs.  $V_c$ , cuando solo se aplica polarización en la oscuridad.

Para caracterizar las celdas elaboradas como diodo rectificador, es decir, para calcular los valores de la resistencia en serie  $R_s$ , resistencia en paralelo  $R_{sh}$ , el factor de calidad  $A$ , la corriente inversa de saturación  $I_0$  y el alto de la barrera  $e\phi_b$ ; se analiza la forma de las gráficas  $I_d$  Vs.  $V_c$  como las que se tienen en la figura (2.5.2).

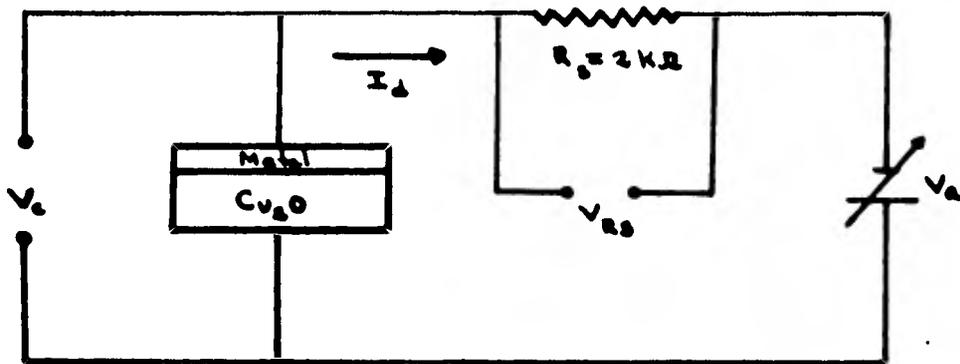


Fig. 2.5.1 Circuito empleado para hacer las medidas de las características de rectificación de las celdas solares.

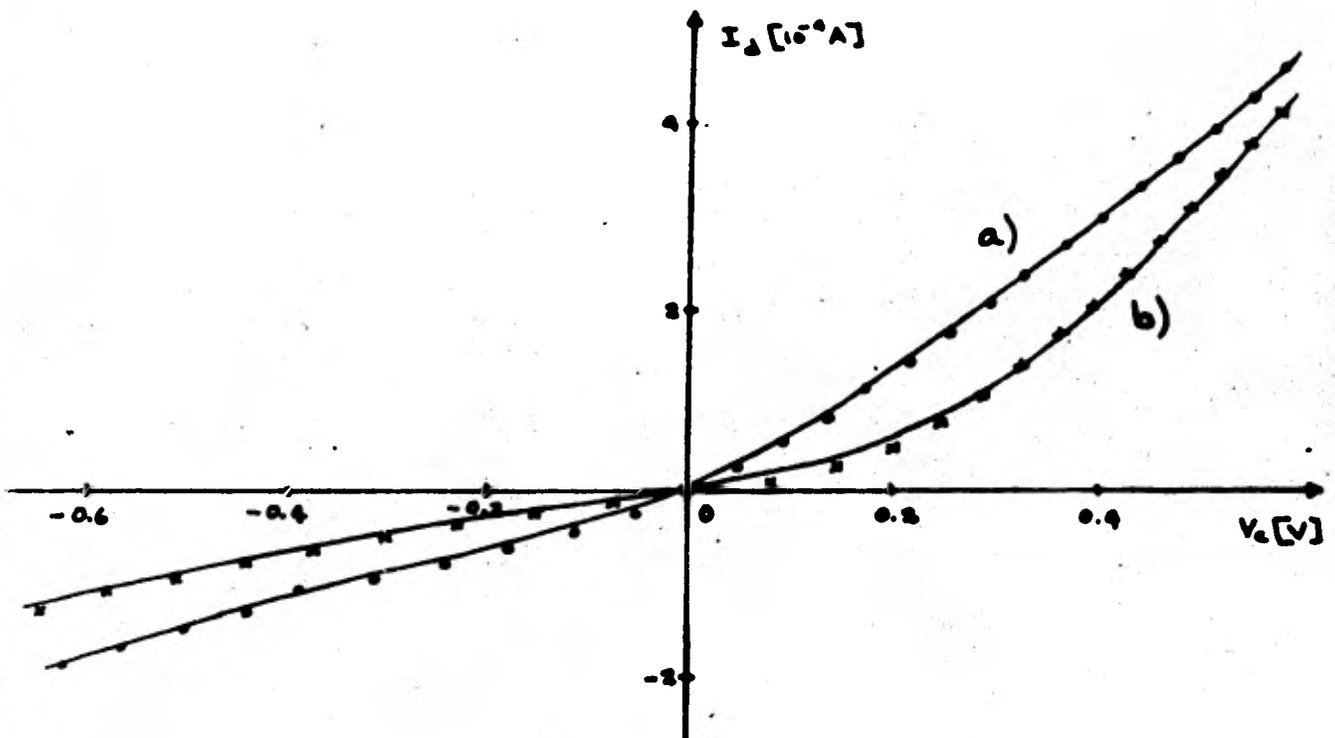


Fig. 2.5.2 Característica corriente-voltaje. a) de la muestra - C-1 de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ . b) de la muestra C-4 de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{In}$ . Al aplicar en la oscuridad un voltaje  $V_c$  tanto en polarización directa como inversa.

La resistencia en serie de las fotoceldas se calcula considerando la parte recta de la gráfica  $I_d$  Vs.  $V_c$  en polarización directa cuando el factor dominante es debido a la resistencia en serie del diodo. La resistencia en serie  $R_s$  está dada por el inverso de la pendiente de dicha recta y se calcula tomando varios puntos experimentales haciendo un ajuste por mínimos cuadrados.

El cálculo de la resistencia en paralelo  $R_{sh}$  se hace a partir de la porción recta de la relación  $I_d$  Vs.  $V_c$  en polarización inversa con  $V \rightarrow 0$ , ya que en este caso la corriente total pasa esencialmente a través de las resistencias en serie y paralelo del circuito equivalente -véase figura (2.3.6)-. La pendiente de dicha recta es el inverso de la suma de  $R_{sh}$  y  $R_s$ . Tomando varios puntos experimentales en esta recta y con el cálculo previo de la resistencia en serie se obtiene la resistencia en paralelo.

Los valores de las resistencias en serie  $R_s$  y en paralelo  $R_{sh}$  obtenidos para cada una de las celdas analizadas están dadas en la tabla (2.5.1).

La resistencia en serie de las fotoceldas bajo iluminación no difiere mucho de la obtenida en la obscuridad por lo que no se tienen efectos significativos de fotoconductividad.

Como se observa de los valores de las resistencias en serie

y en paralelo dados en la tabla (2.5.1), sus efectos no se pueden despreciar, ya que sus valores convenientes son  $R_B < 10\Omega$  y  $R_{sh} > 10^4\Omega$  (17). La relación entre corriente y voltaje de salida de la fotocelda estará dada por la expresión (2.3.3), esto es,

$$I_o = -I_{ph} + \frac{V_o - I_o R_B}{R_{sh}} + I_o \left[ e^{\frac{e(V_o - I_o R_B)}{A k T}} - 1 \right]. \quad (2.5.1)$$

Esta relación, como se mencionó antes, es difícil de manejar, -- por lo que se hará una aproximación en la que el efecto de la resistencia en paralelo se considera despreciable, a reserva de -- ver posteriormente si dicha aproximación es correcta. La relación (2.5.1), cuando la celda no está iluminada, se reduce en esta aproximación a

$$I_o = I_o \left[ e^{\frac{e(V_o - I_o R_B)}{A k T}} - 1 \right]. \quad (2.5.2)$$

Con la expresión (2.5.2) se puede calcular  $I_o$  considerando el factor de calidad  $A = 2$  en la parte recta de la relación  $I_d$  - Vs.  $V_o$  en polarización directa, en la que parece tenerse alta inyección de portadores de carga, tomando una pareja de valores experimentales (I,V) en dicha región. Los valores calculados para  $I_o$  de esta manera se hallan en la tabla (2.5.1)

Para saber si la aproximación hecha de la relación (2.5.1) es correcta, se resuelve la relación (2.5.2) para  $V_o$  y se dan --

valores experimentales de la corriente para obtener los valores-voltaje en esta aproximación. El voltaje de salida  $V_g$  es dado - por

$$V_g = I_g R_g + \frac{AKT}{e} \ln \left( \frac{I}{I_0} + 1 \right) \quad (2.5.3)$$

En la expresión (2.5.3) con los valores calculados previamente - para  $I_0$  -tabla (2.5.1)- se ensayó con distintos valores de A, ob- servándose que la mejor reproducción de los valores experimenta- les (dentro de 10 % de incertidumbre) es con  $A = 2$  para la parte recta de la relación  $I_g$  Vs.  $V_g$  y valores de A en el intervalo [1,2] para la región curva de dicha relación. Ya que los valores de  $V_g$  obtenidos con la relación (2.5.3) reproducen aceptablemen- te los valores experimentales y el efecto de  $R_{gh}$  resulta despre- ciable, se puede considerar buena la aproximación hecha. La grá- fica (2.5.4) muestra la dependencia experimental de  $I_g$  Vs.  $V_g$  en la oscuridad y los valores obtenidos con la aproximación dada - por la relación (2.5.3), donde se observa un ajuste aceptable.

Para calcular el alto de la barrera  $e\phi_b$  en el contacto rec- tificador de las celdas se hace uso de la relación (2.2.35) con- siderando  $C = 1$  y el factor de calidad igual a la unidad, toman- do los valores obtenidos para  $I_0$ , esto es,

$$e\phi_b = AKT \ln I_0 \quad (2.5.4)$$

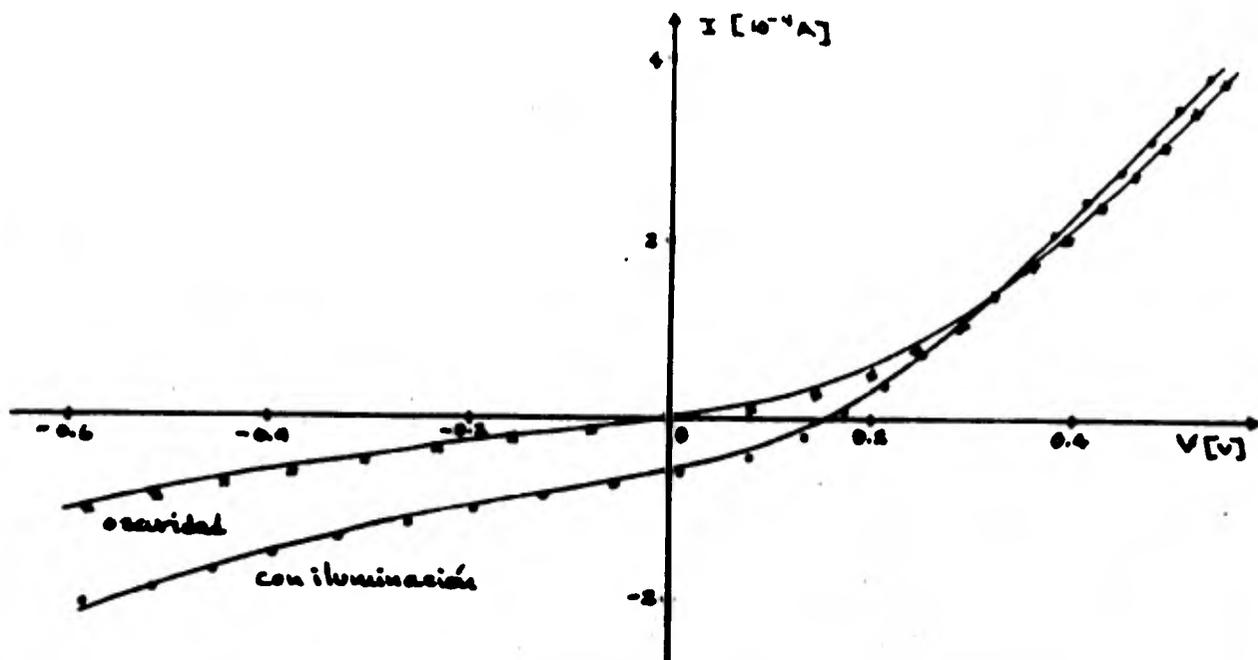


Fig. 2.5.3 Característica corriente-voltaje de la muestra C-4 de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{In}$  cuando se aplica una polarización en la oscuridad y bajo iluminación.

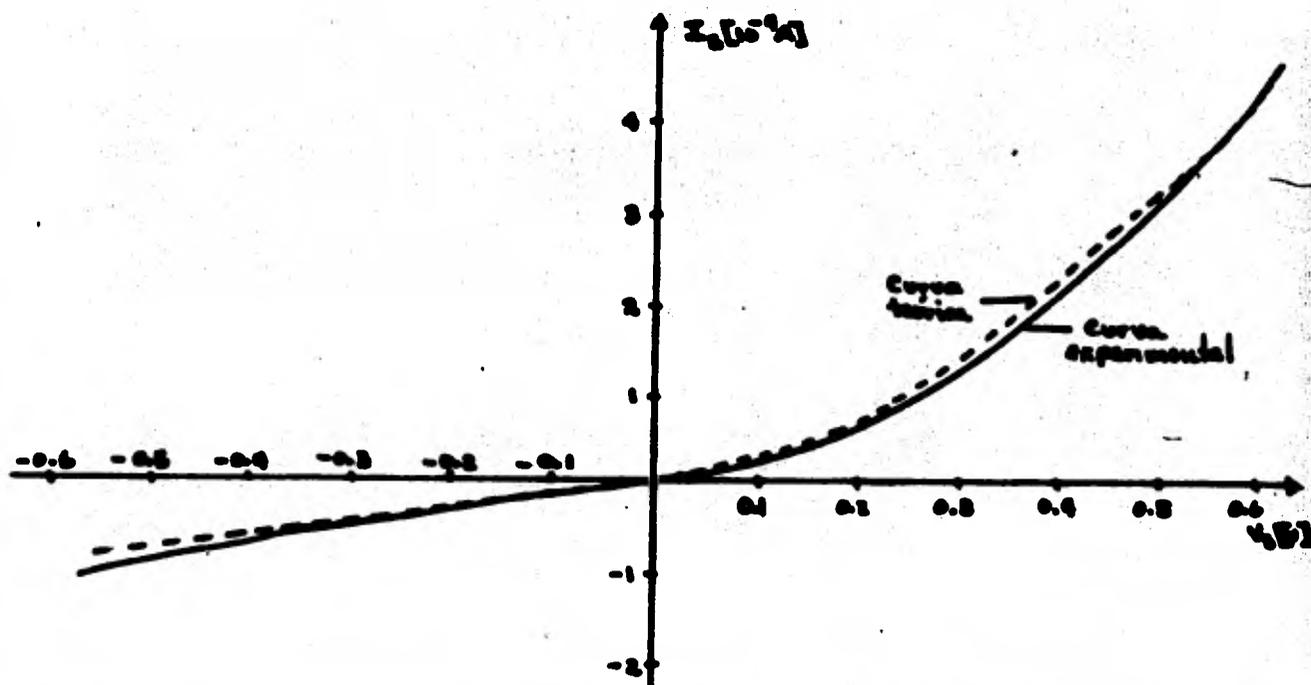


Fig. 2.5.4 Curva teórica predicha por la relación (2.5.3) y curva experimental de la relación  $I_s$  Vs.  $V_s$ , para la celda C-4 .

Los valores del alto de la barrera  $e\phi_b$  están dados en la tabla (2.5.1).

Ahora, se determinarán las propiedades fotovoltaicas de las celdas elaboradas. Esto se hace utilizando el circuito mostrado en la figura (2.5.5), donde se tienen la fotocelda bajo iluminación en serie con una resistencia variable  $R_c$ . La iluminación de la fotocelda se provee mediante una lámpara de 100 watt. con filamento de tungsteno y la potencia incidente sobre la fotocelda se midió con un piranómetro EPLAB848 serie 752728; la resistencia variable  $R_c$  está dada por una década de resistencias 14336 General Radio; el voltaje a través de la resistencia de carga  $R_L$  se midió con un multímetro Fluke y la corriente de salida  $I_s$  se obtiene con la relación  $I_s = \frac{V_s}{R_c}$ . La gráfica (2.5.6) muestra el comportamiento de la corriente de salida  $I_s$  entregada por la fotocelda al iluminarse con una potencia incidente de 95  $\frac{mW}{cm^2}$  y el voltaje de salida  $V_s$  a través de la resistencia de carga  $R_L$  de tres de los cuatro tipos de celda analizados -véase figura (2.5.5).

En la figura (2.5.7) se muestra la gráfica  $I_s$  Vs.  $V_s$  para una celda de  $Cu_2O/In$  analizada, en donde se inscribe el rectángulo de mayor área y la forma de determinar la resistencia de carga  $R_L$  para la máxima transferencia de potencia de la fotocelda.

TABLA 2.5.1

Valores determinados de  $R_s$ ,  $R_{sh}$ ,  $I_0$  y  $e\phi_b$  de cada una de las celdas fotovoltaicas analizadas.

TIPO	CELDA	$R_s$ [ $\Omega$ ]	$R_{sh}$ [ $\Omega$ ]	$I_0$ [A]	$e\phi_b$ [ev]
Cu <sub>2</sub> O/Cu	C-1	1160	2260	$2.6 \times 10^{-4}$	0.2
Cu <sub>2</sub> O/In	C-4	900	5100	$6.8 \times 10^{-4}$	0.3
Cu <sub>2</sub> O/In	C-5	690	3330	$2.3 \times 10^{-4}$	0.2
Cu <sub>2</sub> O/In	C-6	890	3120	$1.2 \times 10^{-4}$	0.2
Cu <sub>2</sub> O/Al	C-7	1390	64	$2.3 \times 10^{-4}$	0.2
Cu <sub>2</sub> O/Cr	C-10	900	430	$1.5 \times 10^{-4}$	0.2
Cu <sub>2</sub> O/Cr	C-11	2950	1650	$6.4 \times 10^{-4}$	0.2

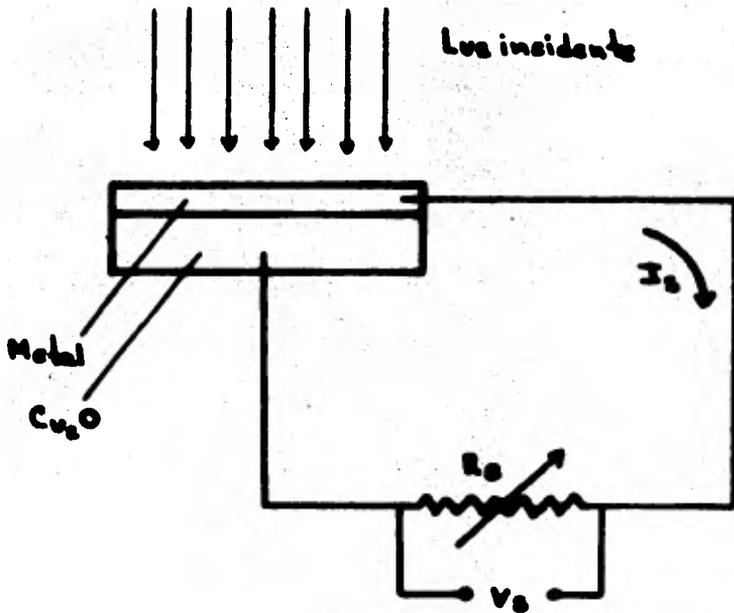


Fig. 2.5.5 Circuito utilizado en las medidas de las características fotovoltaicas de las celdas producidas.

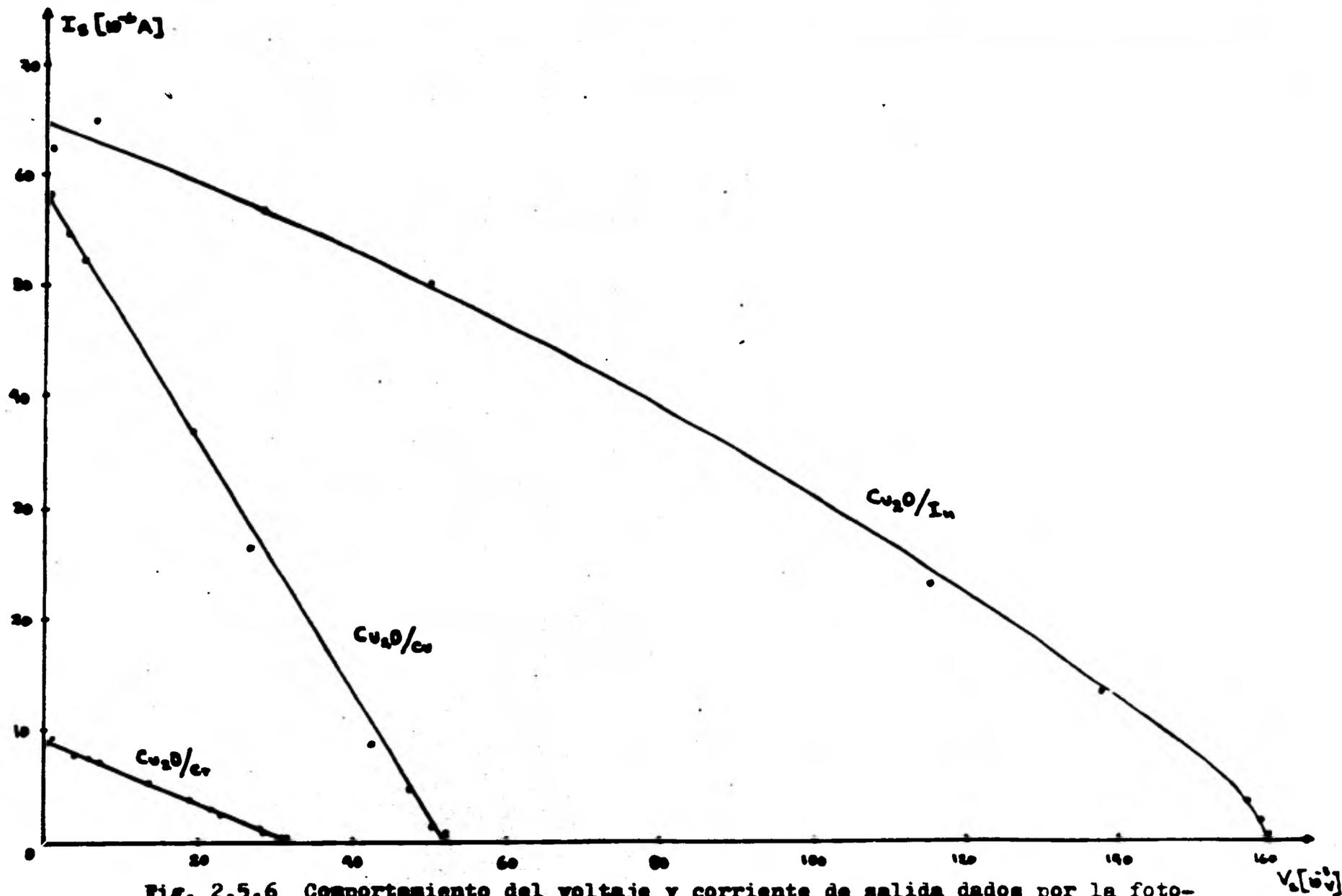


Fig. 2.5.6 Comportamiento del voltaje y corriente de salida dados por la fotocelda al ser iluminada con una lámpara de filamento de tungsteno de 100 W de -- las celdas  $Cu_2O/In$  ( C-4 ),  $Cu_2O/Cu$  ( C-1 ) y  $Cu_2O/Cr$  ( C-11 ).

TABLA 2.5.2

Resultados obtenidos de las celdas analizadas de voltaje a circuito abierto, corriente a corto circuito; voltaje, corriente y resistencia de carga para máxima transferencia de potencia; el factor de llenado y la fotocorriente.

TIPO DE CELDA	CELDA	$V_{mp}$ [ $10^{-3}V$ ]	$I_{mp}$ [ $10^{-6}A$ ]	$R_L$ [Ohm]	$V_{oc}$ [ $10^{-3}V$ ]	$I_{sc}$ [ $10^{-6}A$ ]	F.P.	$I_{ph}$ [A]
Cu <sub>2</sub> O/Cu	C-1	26.1	29	880	52	58	0.25	$4.8 \times 10^{-9}$
Cu <sub>2</sub> O/Cu	C-2	21.7	26.5	820	41	48	0.29	---
Cu <sub>2</sub> O/Cu	C-3	6.2	6.1	980	12.5	12.3	0.25	---
Cu <sub>2</sub> O/In	C-4	80	39.5	2020	160	64	0.31	$1.7 \times 10^{-9}$
Cu <sub>2</sub> O/In	C-5	34.6	18	1920	70	36	0.25	$8.9 \times 10^{-9}$
Cu <sub>2</sub> O/In	C-6	39	16.7	2330	77	29.5	0.29	$6.7 \times 10^{-9}$
Cu <sub>2</sub> O/Al	C-7	33	24	1380	60	44	0.30	$1.4 \times 10^{-9}$
Cu <sub>2</sub> O/Cr	C-10	8.5	8	1060	17	16	0.25	$9.7 \times 10^{-9}$
Cu <sub>2</sub> O/Cr	C-11	16	4.5	3570	32	9	0.25	$7.4 \times 10^{-9}$

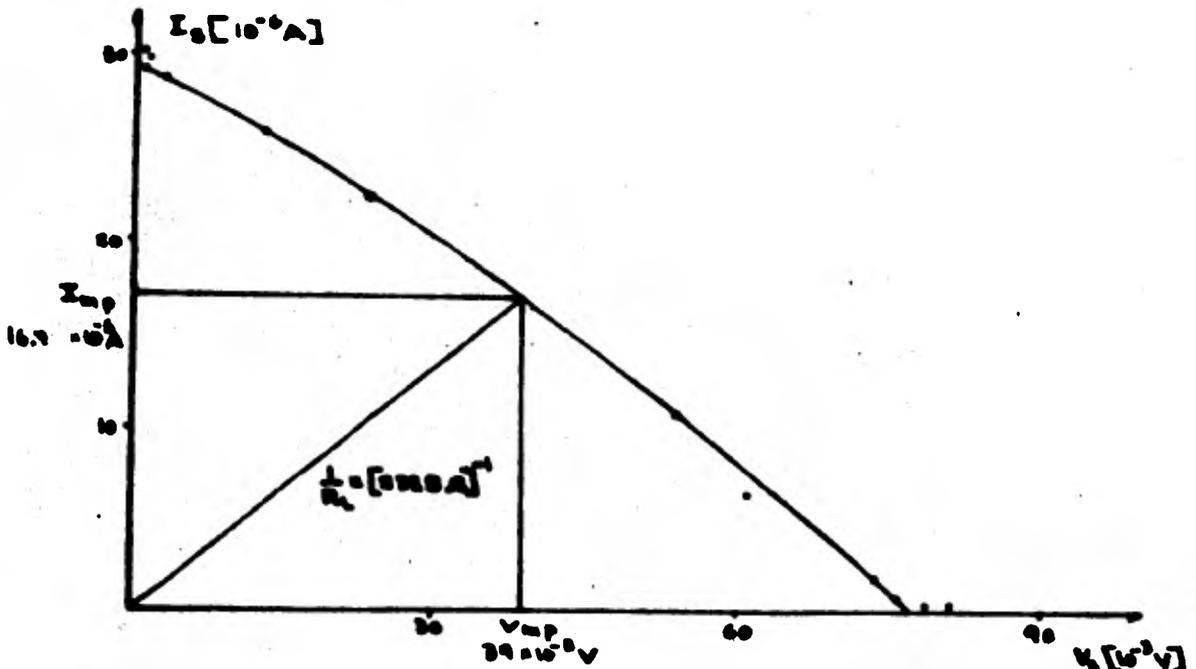


Fig. 2.5.7 Voltaje y corriente de salida para una celda de Cu<sub>2</sub>O/In muestra C-6, y la manera de determinar  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$ ,  $V_{mp}$ ,  $I_{mp}$  y  $R_L$  al ser iluminada con una lámpara de tungsteno de 100 w.

$P_{max} = I_{mp} V_{mp}$  . Tambien se observa en la figura (2.5.7) la determinación del voltaje a circuito abierto  $V_{oc}$  y la corriente a corto circuito  $I_{sc}$  . Los valores determinados para estos parámetros, de los cuatro tipos de celdas analizadas, se hallan condensadas en la tabla (2.5.2).

Con los parámetros determinados anteriormente, se puede evaluar el factor de llenado F.F. por medio de la expresión (2.3.11). Los valores de F.F. de cada una de las celdas analizadas se dan en la tabla (2.5.2).

Ahora, para calcular la fotocorriente  $I_{ph}$  se hace uso de la relación (2.5.1) bajo condiciones de circuito abierto, esto es,  $V_s = V_{oc}$  y por tanto  $I_s = 0$  , que resolviendo para  $I_{ph}$  se obtiene

$$I_{ph} = \frac{V_{oc}}{R_{sh}} + I_0 \left[ e^{\frac{qV_{oc}}{kT}} - 1 \right] . \quad (2.5.5)$$

Los valores para  $I_{ph}$  calculados con la expresión (2.5.5) se tienen resumidos en la tabla (2.5.2).

Algunas de las celdas elaboradas sufrieron degradación y presentaron mucha inestabilidad en las medidas de corriente-voltaje por lo que no se pudieron caracterizar completamente.

La eficiencia de conversión de las fotoceldas se calculó cuando la celda es iluminada por luz artificial dada por una ---

lámpara de filamento de tungsteno de 100 watts cuya potencia incidente en la celda es de  $95 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$  medida con un piranómetro marca EPLAB 8 serie 752728 y también cuando la fotocelda se ilumina directamente con la luz solar, cuya potencia incidente sobre la fotocelda se midió con el mismo piranómetro. La eficiencia se calculó con la expresión (2.3.10) y dada en porcentaje, es decir

$$\eta = \frac{I_{mp} V_{mp}}{P_i} \times 100 \quad (2.5.6)$$

Para calcular la potencia de salida de la fotocelda al ser iluminada con luz artificial (lámpara con filamento de tungsteno), se tomaron los valores  $V_{mp}$  e  $I_{mp}$  obtenidos del tipo de gráfica (2.5.7) para cada una de las celdas fotovoltaicas analizadas y que se encuentran contenidos en la tabla (2.5.2); la potencia efectiva incidente sobre la fotocelda se calcula mediante el producto de la potencia incidente de  $95 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$  y el área efectiva  $A_e$  de la celda. Las eficiencias determinadas se dan en la tabla (2.5.3) lo mismo que las áreas efectivas de la fotocelda.

Para el cálculo de la eficiencia de las fotoceldas bajo iluminación solar, se utilizó el circuito de la figura (2.5.5) fijando como resistencia de carga, la de máxima transferencia de potencia  $R_L$  determinada previamente, que se tiene en la tabla (2.5.2). Se midió el voltaje de salida  $V_{mp}$  a través de la resis-

tencia  $R_c$  dado por la celda bajo iluminación solar y con estos valores se calculó la corriente de salida  $I_{mp}$ , obteniéndose de esta manera la potencia máxima de salida entregado por la fotocelda  $P_{max} = I_{mp} V_{mp}$ . Simultáneamente se midió la potencia solar incidente por  $cm^2$  con el piranómetro, varias veces mencionado, para determinar la potencia efectiva incidente sobre la fotocelda. Las eficiencias encontradas se hallan resumidas en la tabla (2.5.4), con una incertidumbre estimada del orden de 10%.

TABLA 2.5.3

Resultados de eficiencias de las fotoceldas analizadas tanto al iluminarlas con una lámpara de filamento de tungsteno como al exponerlas a la luz solar. Se muestra también las potencias incidentes y las áreas efectivas de las fotoceldas.

TIPO DE CELDA	CELDA	Area efectiva [cm <sup>2</sup> ]	P <sub>i</sub> (lámp) [ $\frac{mW}{cm^2}$ ]	$\eta$ (lámp) [% 10 <sup>-3</sup> ]	P <sub>i</sub> (sol) [ $\frac{mW}{cm^2}$ ]	$\eta$ (sol) [% 10 <sup>-3</sup> ]
Cu <sub>2</sub> O/Cu	C-1	1.32	95	0.6	88	2.6
Cu <sub>2</sub> O/Cu	C-2	1.38	95	0.4	94	1.7
Cu <sub>2</sub> O/Cu	C-3	1.21	95	0.3	94	0.3
Cu <sub>2</sub> O/In	C-4	1.38	95	1.4	95	3.9
Cu <sub>2</sub> O/In	C-5	1.41	95	0.3	95	1.2
Cu <sub>2</sub> O/In	C-6	1.39	95	0.3	96	1.3
Cu <sub>2</sub> O/Al	C-7	1.27	95	0.7	---	---
Cu <sub>2</sub> O/Cr	C-10	1.10	95	0.05	97	1.4
Cu <sub>2</sub> O/Cr	C-11	0.76	95	0.1	97	2.7

## 2.6 Discusión y conclusiones.

El proceso de elaboración de las celdas fotovoltaicas producidas en este trabajo es de muy bajo costo, ya que el sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  utilizado se obtiene directamente por calentamiento a  $1050^\circ\text{C}$  en atmósfera normal de láminas de cobre grado metalúrgico de  $1.5 \times 1.5 \times 0.05$  cm y el contacto rectificador por evaporación al vacío de un metal; la geometría usada es la llamada de pared anterior, donde la fotocelda se ilumina por el lado del metal. Se elaboraron cuatro tipos de celdas con sustrato  $\text{Cu}_2\text{O}$  y los metales Cu, In, Al, Cr. Los cuatro tipos de celdas tuvieron características rectificadoras, aunque no todas las celdas producidas se pudieron caracterizar completamente debido a la degradación que sufrieron. Las celdas de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{In}$  son las que mostraron mejores características rectificadoras. El alto de la barrera del contacto rectificador metal/ $\text{Cu}_2\text{O}$  determinado es  $0.2\text{ eV}$  para las muestras analizadas, por lo que es independiente del metal utilizado en la elaboración del contacto, aunque debería esperarse lo contrario de acuerdo con el modelo teórico de Schottky adoptado. Esta independencia del alto de barrera respecto de los metales usados en el contacto pueden tener diferentes causas:

a) La existencia de gran cantidad de estados de superficie en la interfase metal-semiconductor<sup>(3,20)</sup>; b) los metales usados en

la elaboración del contacto rectificador reaccionan químicamente con el  $\text{Cu}_2\text{O}$  generando un exceso de Cu cerca de la interfase produciéndose realmente un contacto  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  que determina el alto de la barrera (12,20,21,22); c) la existencia de una capa de óxido entre el metal y el semiconductor teniéndose en lugar de un contacto metal-semiconductor, una estructura MIS<sup>(1)</sup>.

Los valores de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  de las fotoceldas analizadas son bajos respecto a los reportados en la literatura (12,21). Los mejores valores de  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$  obtenidos son 0.16 V y 0.046 ma/cm respectivamente para la celda C-4 de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{In}$ . El método de preparación de la superficie del sustrato  $\text{Cu}_2\text{O}$  previa a la formación del contacto en las referencias citadas es diferente al llevado en este trabajo, en aquellas se utilizó para la limpieza de la superficie del sustrato ataque químico y iónico combinado que remueve mejor las impurezas superficiales del sustrato. Otro factor muy importante que produce valores bajos en  $J_{sc}$  es la alta resistividad del sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  causada por la pequeña concentración y movilidad de portadores mayoritarios en el sustrato, según se observó en el capítulo primero, que trae como consecuencia que muchos de los portadores fotogenerados se pierdan por recombinación en el volumen del sustrato antes de alcanzar la unión y la eficiencia de colección baje significativamente.

El factor de calidad de la unión  $A = 2$  que ajusta adecuada - mente los valores experimentales de corriente-voltaje sugiere que la corriente de salida está dominada por la corriente de recombinación en la región de carga espacial o que se pueda tener alta - inyección de portadores minoritarios. El factor F.F. obtenido para las fotoceldas analizadas es pequeño en comparación de los reportados <sup>(12,22)</sup>. Estos valores se deben principalmente a que los efectos de las resistencias en serie y en paralelo no son despreciables, como se ve en los valores determinados para la resistencia en serie de las fotoceldas que están entre 690 y 2950 ohm resultando altos respecto a los deseables que son menores de 10 ohm <sup>(17)</sup>. Las resistencias en paralelo de las celdas elaboradas son menores de  $10^4$  ohm que es mínimo aceptable <sup>(17)</sup>. De los datos de resistencia tanto en serie como en paralelo, se observa que sus efectos no son despreciables y esto hace que el factor de llenado-F.F. tenga los valores citados anteriormente. De los datos registrados en la tabla (2.5.3) se observa que las celdas fotovoltaicas producidas son más eficientes al exponerlas a la luz solar - que al ser iluminadas con la luz artificial de la lámpara de filamento de tungsteno, cuestión muy importante que indica posiblemente un mejor acoplamiento de las celdas solares al espectro de emisión solar que al de la lámpara utilizada, como se requiere en --

las celdas solares.

Los valores de eficiencia de las celdas producidas son bajos respecto a los valores reportados (20,21,22) que llegan al 1 %, aunque como ya se explicó antes, la técnica de limpieza previa al contacto es diferente además de que las celdas producidas en este trabajo no se recubrieron con una capa antirreflectante que podría aumentar hasta en un 90 % la respuesta espectral de la fotocelda (17). El hecho de que el factor de llenado F.P. pequeño en las celdas analizadas, trae como consecuencia que la eficiencia de las celdas fotovoltaicas producidas haya sido baja.

Con lo desarrollado en este capítulo se cumple el segundo objetivo de este trabajo al considerarse otros metales que forman contacto rectificador con el  $\text{Cu}_2\text{O}$  que no habían sido estudiados en los trabajos anteriores (5,6,7).

## CONCLUSIONES GENERALES

La técnica de preparación del sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  y de las celdas fotovoltaicas elaboradas en este trabajo es de muy bajo costo, ya que el sustrato  $\text{Cu}_2\text{O}$  se obtiene de la oxidación de láminas de cobre grado metalúrgico por calentamiento a  $1050^\circ\text{C}$  en atmósfera normal y el contacto rectificador por evaporación al vacío de metales con funciones de trabajo menores que el  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La geometría usada es la de pared anterior.

Los valores de la conductividad y concentración de portadores mayoritarios determinados en el sustrato  $\text{Cu}_2\text{O}$  son bajos para su aplicación en celdas solares, por lo que se requiere la introducción de impurezasceptoras para aumentar la concentración de portadores mayoritarios además de establecer condiciones más apropiadas de temperaturas y tiempos de recocido para obtener muestras de  $\text{Cu}_2\text{O}$  policristalinas con menos defectos cristalinos para aumentar la conductividad de la muestra y así que la pérdida por recombinación en el volumen de los portadores fotogenerados antes de alcanzar la unión sea mínima.

La brecha energética de  $\text{Cu}_2\text{O}$  determinada de las medidas de absorción y transmisión es del orden de  $2\text{ eV}$ . El espectro de absorción del sustrato  $\text{Cu}_2\text{O}$  se acopla adecuadamente al espectro -

de emisión solar y la absorción se lleva a cabo por transiciones directas. Estas características, además de la técnica simple para obtener el  $\text{Cu}_2\text{O}$  lo hacen muy conveniente en su aplicación para celdas solares.

La característica corriente-voltaje de las celdas producidas hacen ver que la teoría de emisión termoiónica no se ajusta muy bien a los datos experimentales, ya que la corriente inversa parece no saturarse y debe usarse probablemente la teoría de difusión o bien una teoría combinada de estas dos.

Los bajos valores encontrados para  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$  de las celdas analizadas muestran que los efectos de las resistencias en serie y en paralelo no son despreciables como se observa de sus valores calculados por lo que la eficiencia de colección espectral no es óptima.

El alto de la barrera del contacto rectificador resulta ser independiente de la función de trabajo del metal utilizado por lo que parece haber gran cantidad de estados superficiales donadores en la interfase metal-semiconductor o una reducción del  $\text{Cu}_2\text{O}$  por el metal utilizado cerca de la interfase generándose realmente un contacto  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  que determina el alto de la barrera.

El valor para el factor de calidad de la unión considerado

en las celdas fotovoltaicas producidas sugiere que el contacto metal-semiconductor no es uniforme y que se tiene gran cantidad de impurezas en la interfase que tal vez producen una estructura MIS en el sistema. Los valores pequeños del factor de llenado de las celdas hacen notar que los efectos de las resistencias en serie y en paralelo son significativas y habrá de hacerse un estudio sistemático que optimice sus valores ( $R_s \rightarrow 0$  y  $R_{sh} \rightarrow \infty$ ).

De lo considerado en el párrafo anterior se explica que la eficiencia medida de las fotoceldas elaboradas haya sido baja -- con respecto a los reportados en la literatura, aunque el proceso de limpieza de la superficie del sustrato previa al contacto es diferente del hecho en este trabajo; hay que tomar en cuenta también que a las celdas elaboradas aquí no se aplicó recubrimiento antirreflectante, que en las celdas de pared anterior, es un factor muy importante debido a la alta reflectividad de los metales y la eficiencia real de las fotoceldas debe ser mayor -- que la medida.

Para optimizar los parámetros ( $A$  y F.P.) que determinan la eficiencia de conversión de las fotoceldas metal/ $Cu_2O$  que se elaboran en trabajos posteriores es necesario tener especial cuidado en:

- a) Seleccionar un metal que no reaccione químicamente con --

el sustrato  $\text{Cu}_2\text{O}$  para que realmente el alto de barrera dependa del metal utilizado.

b) Aumentar la conductividad del sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  por inclusión de impurezas apropiadas que incrementen el número de portadores mayoritarios y optimizar las temperaturas y tiempos en el proceso de su elaboración para lograr muestras policristalinas con menos defectos estructurales o aún monocristales y evitar al máximo la pérdida por recombinación en el volumen de los portadores fotogenerados antes de que alcancen la unión.

c) La limpieza de la superficie del sustrato previo al contacto que es un factor determinante para obtener contactos uniformes y libres de impurezas.

d) Los contactos óhmicos para la colección de portadores fotogenerados, tanto en la geometría más apropiada como evitar la oxidación antes y después de su colocación.

e) El recubrimiento antirreflectante que además evite la oxidación de la fotocelda.

Con el presente trabajo se logra un avance en el proyecto de celdas solares a base de  $\text{Cu}_2\text{O}$  del Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M. al haberse estudiado el sistema metal/ $\text{Cu}_2\text{O}$  con diferentes metales y caracterizarse el sustrato-

semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  utilizado.

Por último, considerando las grandes ventajas señaladas que tiene el sustrato semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$ , sería conveniente hacer investigaciones de otros sistemas fotovoltaicos a base de  $\text{Cu}_2\text{O}$  que minimicen los problemas encontrados en los contactos metal /  $\text{Cu}_2\text{O}$  y que más aún, tengan otras ventajas. Tales sistemas podrían ser MIS con un aislante que no reduzca el  $\text{Cu}_2\text{O}$  y heterouniones con base de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , que por los estudios preliminares que se tienen al presente parecen tener muy buenas perspectivas.

## BIBLIOGRAFIA

1. L. C. Olsen and R. C. Bohara, "Experimental and Theoretical - studies of  $\text{Cu}_2\text{O}$  Schottky barrier solar cells". IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 381-390 (1975).
2. Dr. Morton Prince. Comunicación personal.
3. E. H. Rhoderick, "The Physics of Schottky barriers". J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 3, 1153-1167 (1970).
4. V. P. Smirnov, "Band structure of cuprous oxide crystal". Soviet Physics-Solid State Vol. 8, No. 8, 2020 February (1967).
5. A. Sánchez J., "Celdas Solares de  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$  de barrera Schottky, de pared anterior". Tesis profesional (licenciatura) UNAM (1979).
6. S. López R., "Celdas Solares de Barrera Schottky". Tesis profesional (licenciatura) UNAM. (1979).
7. F. Zapién N., "Celdas fotovoltaicas de Barrera Schottky". Tesis profesional (licenciatura) UNAM. (1978).
8. K. V. Shalíмова, "Física de los Semiconductores". Ed. Mir -- (1975).
9. C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics". Ed. John Wiley and Sons, Inc., 4<sup>a</sup> edición (1971).
10. R. H. Bube, "Electronic Properties of Crystalline Solids". Ed. Academic Press (1974) pp 401-420.
11. D. Rios J. "Estudio del daño por radiación alfa en  $\text{Cu}_2\text{O}$  a temperatura ambiente". Tesis profesional (licenciatura) UNAM. -- (1974).
12. D. Trivich, E. Y. Wang, R. J. Komp and A. S. Kakar, "Cuprous-oxide photovoltaic cells". IEEE Photovoltaic Specialists conference, 174-179 (1978).
13. J. A. Assimos and D. Trivich, "Photovoltaic properties and ba-

- rier heights of single-crystal and polycrystal  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Cu Con -  
 tacts". J. A. P. Vol. 44, No. 4, 1637-1693 April (1973).
14. W. H. Brattain, "The Copper oxide Rectifier". Reviews and Mo --  
 dern Physics, Vol. 23, No. 3, 203-212 July (1951).
  15. J. P. Mc Kelvey, "Solid State and Semiconductor Physics". Har  
 per and Row P. International (1966).
  16. A. G. Milnes and D. L. Pencht. "Heterojunctions and Metal-Se-  
 miconductor Junctions". Ed. Academic Press 1<sup>a</sup> Edición (1972)-  
 Capt. I .
  17. H. Hovel, "Solar Cells". Academic Press, New York (1975).
  18. J. J. Loferski, "Principles of Photovoltaic Solar Energy Con-  
 versión". IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1-4 ---  
 (1973).
  19. H. B. Michaelson, "The work function of the elements and its-  
 periodicity". J.A.P. Vol. 48, No. 11, 4729-4733, November --  
 (1977).
  20. L. C. Olsen and R. C. Bohara, "Explanation for low-efficiency  
 $\text{Cu}_2\text{O}$  Schottky Barrier Solar Cells". Appl. Phys. Lett. 34 (1)-  
 1 January (1979), pp 47-49.
  21. J. Herion, "Chemical origin of Space-charge layer in Cuprous-  
 oxide front-wall Solar Cells". Appl. Phys. Lett. 34 (9), 1 -  
 May (1974). pp 599-601.
  22. J. Herion, B. Natsch, E. A. Niekisch and G. S. Charl, "Prepa-  
 ration and Analysis of  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin-film Solar Cells". Photovol-  
 taic Solar Energy Conference, Berlin (1974).