



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

PELICULAS DELGADAS

Cu S:

x

Caracterización y Longitud de Difusión de Electrones

TESIS PROFESIONAL

Maestría en Ciencias (Física)

OCTAVIO ALVAREZ FREGOSO

México, D.F.

1978



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.

A mis padres: JUAN y ROSARIO.

A mis hermanos:

ARTURO

AURORA

JUAN MANUEL

JESUS ALONSO

CORINA.

A mi esposa ESPERANZA e hijos:

MARCO ANTONIO

ROSALBA BEATRIZ

y especialmente,

a mi cuñada TERE.

## AGRADECIMIENTOS.

Deseo agradecer sinceramente al Dr. Manuel Martínez F., su apoyo y dirección durante el desarrollo de este trabajo. Así mismo, a la Dra. Julia Tagüeña de M., por los comentarios y revisión crítica de esta tesis.

Agradezco especialmente a mi esposa Esperanza por la ayuda prestada en la labor mecanográfica de este trabajo.

Doy las gracias también a los doctores Ted Will y Gabriel Torres por permitirme el uso de sus equipos e instalaciones. Hago extensivo este agradecimiento a la Facultad de Ciencias de la U.N.A.M., en especial a la coordinación de los laboratorios de Física Moderna, por su valiosa colaboración en equipo, para las diferentes etapas de este estudio. Así mismo, agradezco al Dr. E. Muñoz Picone del IFUNAM, el prestarme de sus equipos e instalaciones.

Agradezco al Centro de Investigación de Materiales, el permitirme el uso de sus instalaciones, en las cuales se llevó a cabo la mayor parte de este trabajo y el facilitar el financiamiento económico necesario.

Este trabajo se efectuó dentro del programa de Energía Solar, patrocinado por la Organización de Estados Americanos, que se lleva a cabo en el Centro de Investigación de Materiales de la U.N.A.M.

PELICULAS DELGADAS DE

$Cu_xSi$

Caracterización y Longitud de Difusión de Electrones.

## INDICE.

Introducción.	i
Capítulo 1. -Características Estructurales y Eléctricas de Películas Delgadas de Sulfuro de Cobre.	
&1.1 -Fases y Estructuras Cristalográficas.	1
&1.2 -Tamaño de Grano.	11
&1.3 -Características Eléctricas. Introducción.	17
&1.3 a -Conductividad Eléctrica.	29
&1.3 b -Efecto Hall.	43
Discusión.	57
Capítulo 2. -Propiedades Ópticas y Longitud de Difusión de -- Electrones. Introducción.	61
&2.1 -Propiedades Ópticas.	63
&2.2 -Longitud de Difusión. Introducción.	84
&2.2 a -Ecuación de Continuidad.	86
&2.2 b -Solución de la Ecuación de Continuidad.	97
&2.3 -Desarrollo Experimental.	105
Discusión.	112
Conclusiones.	114
Bibliografía.	119

## INTRODUCCION.

En la última década las celdas fotovoltaicas se han estudiado extensivamente, debido a la gran importancia que representa el contar con una fuente de energía eléctrica a partir de la radiación solar. Dichas celdas son dispositivos a base de semiconductores que tienen la propiedad de transformar la radiación solar directamente en energía eléctrica. De los resultados reportados por las diferentes investigaciones, se puede inferir que el método de elaboración-- para celdas solares-- que promete producir las en serie y a -- bajo costo, sin gran pérdida de eficiencia, consiste en el de película delgada tanto policristalina como amorfa. Es por esto, que actualmente en el Centro de Investigación de Materiales de la U.N.A.M., se lleva a cabo un proyecto de investigación sobre celdas solares policristalinas de ----  $Cu_xS/CdS$  en película delgada.

Para poder elaborar celdas solares de buena -- eficiencia es de gran importancia el estudio básico de las propiedades y características de dichas películas. Esto es con la finalidad de conocer los factores que han de controlarse en su fabricación. Las celdas solares de  $Cu_xS/CdS$  tienen como una de sus componentes a la película semicon

ductora de sulfuro de cobre. Al elaborarlas, en este caso por evaporación, intervienen varios parámetros que afectan a -- sus propiedades, tales como; la razón de evaporación y de -- depósito, el material que constituye el sustrato, la temperatura del sustrato, la presión durante la evaporación, etc.

En este trabajo se hace el estudio sobre el efecto que el grosor de la película de sulfuro de cobre tiene -- respecto a la corriente generada por radiación luminosa monocromática, manteniéndose a los demás parámetros aproximadamente constantes. También, en función del grueso se analizan las características eléctricas, cristalográficas y las propiedades ópticas. La importancia de conocer estas características radica en que permiten saber la variación de algunas propiedades microscópicas del material, tales como; la movilidad y concentración de portadores de carga libres, el efecto de -- las fronteras de grano sobre la conductividad eléctrica y -- el coeficiente de absorción óptico. Ya que estos parámetros repercuten directamente sobre el rendimiento de las celdas.

Se eligió al vidrio pyrex como sustrato debido a que es un material amorfo, que no influye sobre la película depositada en él y, en consecuencia, se pueden estudiar las propiedades "intrínsecas" del compuesto.

A partir de los resultados obtenidos se -- --



podrá inferir el valor adecuado para el grueso de la película que intervendrá como componente esencial en las celdas solares. Además, de este estudio se obtendrá una visión general del material y no sólo de algún tipo de propiedad. Por otro lado, esto dará como resultado un método de trabajo, que permitirá caracterizar algún otro material que se investigue posteriormente, así como, conocer el uso más adecuado del mismo para alguna aplicación específica.

## CAPITULO I

### Características Estructurales y Eléctricas de Películas Delgadas de Sulfuro de Cobre.

#### 1.1. -Fases y estructuras cristalográficas.

Las fases y estructuras cristalográficas que presenta el sulfuro de cobre en la región de composición estequiométrica  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuS}$ , habían sido poco estudiadas. Sin embargo, debido a que este compuesto interviene como una componente muy importante en el proceso de conversión fotovoltaica - en celdas solares de  $\text{CdS} / \text{Cu}_x\text{S}$  - recientes investigaciones se han avocado a estudiar su comportamiento.

Como resultado de estas investigaciones, se ha determinado que el sulfuro de cobre es un compuesto en el que coexisten a temperatura ambiente diferentes fases que difieren en composición estequiométrica. Su nombre y composición son las siguientes.<sup>(1)</sup>

#### a) Fase CHALCOCITA: $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Este compuesto cristaliza a temperatura ambiente en la estructura ortorrómbica y cambia a hexagonal a 103 C. En el intervalo de temperatura  $152 \leq T < 435$  C., se presenta como una solución sólida compleja con una composición estequiométrica entre  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{Cu}_{1.988}\text{S}$ . A-

temperaturas mayores a 435 C se transforma en la fase -  
Digenita cúbica.

b) Fase DJURLEITA:  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}^{(2,4)}$

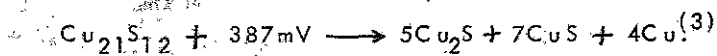
Este compuesto coexiste en forma estable +  
con la Chalcocita y cristaliza en la estructura ortorróm-  
bica, que cambia a tetragonal a 80 °C. A mayor temperatu-  
ra (93C) coexiste con la fase Chalcocita hexagonal super-  
enfriada una fase denominada "Proto-Djurleita"  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$   
tetragonal. Esta a su vez, cambia su composición estequio-  
métrica al disminuir la temperatura a 75 C, dando  $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ .

c) Fase DIGENITA:  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ .

En el intervalo de temperatura  $0 < T < 60\text{C}$ , -  
este compuesto cristaliza en la estructura cúbica. Entre -  
76 y 83 C se transforma a Digenita HT (alta temperatura)  
con estructura pseudo-cúbica y composición estequiomé-  
trica  $\text{Cu}_{1.78}\text{S}$ .

d) Fase ANILITA:  $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$  ( $\text{Cu}_{21}\text{S}_{12}$ ).

Este compuesto presenta una estructura or-  
torrónica y coexiste en todas las fases del sulfuro de -  
cobre a temperatura ambiente. Sus transformaciones de -  
fase son una incógnita, pero se sabe que si se aplica una  
diferencia de potencial de 387 mV., se descompone como



e) Fase PSEUDO-HEXAGONAL:  $Cu_xS$ .

Este compuesto no se conoce con exactitud, pero se sabe que existe con una composición estequiométrica en el intervalo de  $1.96 > x > 1.8$ , a temperatura ambiente, como fase retenida en la matriz de  $Cu_2S$  y de  $CuS$  (1,3)

f) Fase COVELITA:  $CuS$ .

Este compuesto del sulfuro de cobre es el más estable. Su estructura es hexagonal y se descompone a temperaturas mayores de  $507\text{ C}$ .

En las figuras ( 1-1 y 1-2 ) se muestran los diagramas de fase para estos compuestos y en la tabla 1-1, su estructura cristalina y parámetros de red.

Preparación de las muestras.

Las muestras de sulfuro de cobre que se analizan en este trabajo se hicieron de la manera siguiente. Se obtuvieron en película delgada al evaporar en vacío cobre ultrapuro (6N) y después azufre, en proporción de dos a uno, sobre un sustrato de vidrio pyrex a temperatura ambiente. La presión durante la evaporación de los elementos fué de  $2 \times 10^{-5}$  torr., midiéndose con un penning G.P.A. 320B. Posteriormente, por medio de un tratamiento térmico a  $200\text{ C}$  en vacío ( $3-4 \times 10^{-5}$  torr.) duran

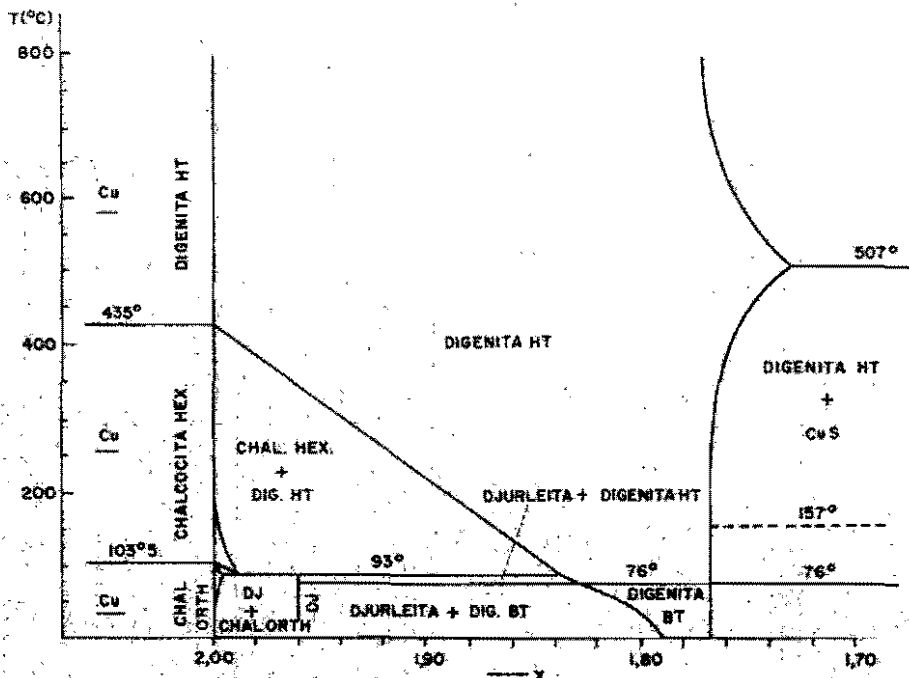
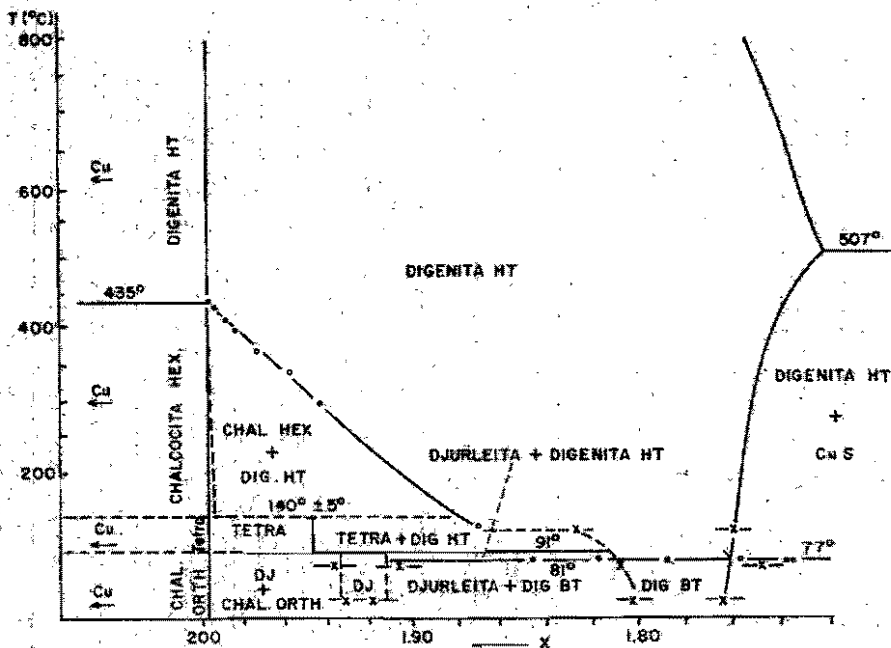


FIG.1- DIAGRAMA DE FASES DE SULFURO DE COBRE ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )



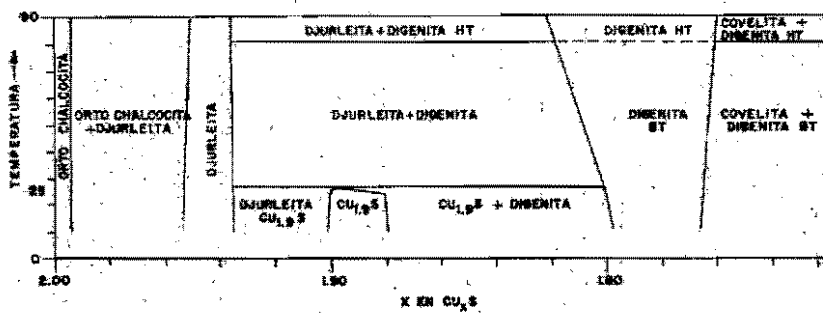


FIG.1-2.-- Diagrama de fases de  $\text{Cu}_2\text{S}$

te 8 horas, se provocó la interdifusión de cobre y azufre. La temperatura se midió con un termopar de Chromel-Alumen previamente calibrado, con una incertidumbre de  $\pm 2.5\text{C}$ , el cual se puso en contacto térmico con la superficie del sustrato. La fuente de evaporación fue un crisol de molibdeno rectangular.

Se hicieron cinco evaporaciones manteniendo la temperatura del sustrato (20C.) y la presión constantes, obteniéndose 16 muestras por evaporación. El parámetro que se varió, fue la cantidad de masa de cobre y azufre, para obtener películas con grosores diferentes. Para determinar el grosor de las muestras, se pesó el sustrato antes y después de la evaporación y se midieron las áreas donde se depositó el compuesto. Se consideró una densidad media igual a:

$$\bar{\rho}_{\text{CAYS}} = \frac{\rho_{\text{Cu}} + \rho_{\text{S}}}{2} = \frac{5.8(\text{g/cm}^3) + 4.6(\text{g/cm}^3)}{2} = 5.2(\text{g/cm}^3),$$

debido a que se desconocen las densidades de las otras fases, y se usó la relación  $m/A \cdot t = \bar{\rho}_{\text{CAYS}}$ . Así se determinaron los grosores de cinco muestras de cada evaporación y se obtuvieron los valores promedio que se encuentran en la tabla I-II.

Para pesar, se usó una balanza Mettler H18.

TABLA I-I

COMPUESTOS Y ESTRUCTURAS CRISTALOGRAFICAS DEL SULFURO DE COBRE				
COMPUESTO	ESTRUCTURA	CONSTANTES DE LA RED		
		a(Å)	b(Å)	c(Å)
CHALCOCITA $Cu_2S$	ORTORROMBICA $T < 103^\circ C$	11.848	27.330	13.497
$Cu_2S$	HEXAGONAL $T > 152^\circ C$	3.961		6.722
DJURLEITA $Cu_{1.96}S$	ORTORROMBICA	15.71	13.56	26.84
$Cu_{1.96}S$	TETRAGONAL $T > 80^\circ C$	4.008		11.268
PROTO-DJURLEITA $Cu_{1.97}S$	TETRAGONAL $T = 75^\circ C$	~4.008		~11.268
$Cu_xS : 1.96 > x > 1.8$	PSEUDO HEXAGONAL	15.475		13.356
$Cu_{1.91}S$	HEXAGONAL	11.355		13.506
DIGENITA $Cu_{1.8}S$	CUBICA $T \leq 60^\circ C$	5.56		
DIGENITA $Cu_{1.78}S$	PSEUDO CUBICA $T > 60^\circ C$	~5.56		
ANILITA $Cu_{1.78}S$	ORTORROMBICA	7.89	7.84	11.01
COVELITA $CuS$	HEXAGONAL	3.794		16.332

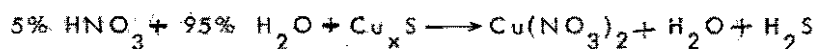


con capacidad para medir décimas de miligramo, con una incertidumbre de  $\pm 0.05 \text{ mg.}$ , que representa un error en el grueso de 0.06%. Para medir el área de las muestras ( $A \approx 2.01 \text{ cm}^2$ ) se usó un vernier marca Mauser con una incertidumbre de  $\pm 0.05 \text{ mm.}$ , que representa un error de 1.25%. Al considerar la densidad como  $5.2 \text{ g/cm}^3$ , se introduce un error máximo de 11.54%. Por lo anterior, se tiene un error total de aproximadamente 13% en la medida del grueso de las muestras.

TABLA I - II  
Gruesos Promedio

Muestra	Grueso ( $t: \mu\text{m.}$ )
1	$0.15 \pm 0.02$
2	$0.23 \pm 0.03$
3	$0.47 \pm 0.06$
4	$0.70 \pm 0.09$
5	$1.80 \pm 0.23$

Para determinar que fases y estructuras están presentes en las películas, éstas se analizaron en un microscopio electrónico de transmisión Jeol 200B, operado a un voltaje acelerador de 200Kv. A este voltaje, la constante de cámara del microscopio es  $L\lambda = 20.24 \text{ \AA mm}$ . Las películas se deben de colocar en un portamuestras muy pequeño en forma de rejilla, por lo cual, se necesitan desprender del sustrato. Para ésto, se les hizo un ataque químico. La reacción del ataque es la siguiente:



Las fotos de los patrones de difracción se muestran en las figuras (1-3, 4, 5, 6, 7).

En base a la forma de éstos, se puede observar que las películas son policristalinas. Los patrones consisten de anillos, en los que los radios son característicos del espaciamiento de familias de planos reflejantes.

Si se conocen los parámetros de la red y las estructuras que puede adoptar el material, se puede determinar (5) que fases se presentan al medir el diámetro de los anillos, elevarlos al cuadrado y hacer la razón entre los cuadrados de los diámetros exteriores, al cuadrado del diámetro del primer anillo. Estas razones deben ser proporcio-

nales a un cierto número entero y se deben de cumplir algunas reglas de la posible ausencia de reflexiones en ciertas familias de planos. Además, para indicar los patrones de difracción se debe de cumplir el que los probables índices de Miller cumplan con la relación:

1) Para cúbicas:

$$1/d_{h,k,l}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2 = N/a^2; N=1 \text{ a } 20 \text{ excepto } 7 \text{ y } 15; \text{ razones } \propto N.$$

2) Tetragonales:

$$1/d_{h,k,l}^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2; h^2 + k^2 = 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, 13, 16, 17, 18, \text{ razones } \propto 2N.$$

3) Hexagonales:

$$1/d_{h,k,l}^2 = (4/3)(h^2 + hk + k^2)/a^2 + l^2/c^2; h^2 + hk + l^2 = 1, 3, 4, 7, 9, 12, 13, 16, 19; \text{ razones } \propto 3N.$$

4) Ortorrómicas;

$$1/d_{h,k,l}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2; \text{ deben de cumplir con las condiciones de R. Hesse y H. Limpton: } (5, 6, 7)$$

$$1/d_{h_2, k_1, l_1}^2 - 1/d_{h_1, k_1, l_1}^2 = (h_2^2 - h_1^2)/a^2.$$

$$1/d_{h_1, k_2, l_1}^2 - 1/d_{h_1, k_1, l_1}^2 = (k_2^2 - k_1^2)/b^2.$$

$$1/d_{h_1, k_1, l_2}^2 - 1/d_{h_1, k_1, l_1}^2 = (l_2^2 - l_1^2)/c^2.$$

en difracciones permitidas.

Para obtener los índices de Miller de las fami-

lias de planos reflejantes, se hizo un programa de computadora por medio del cual se obtienen los radios de los diferentes anillos, y por comparación con los radios del patrón de difracción real, se determina que estructuras y fases aparecen en las muestras. El programa consiste en usar la relación  $Rd_{hkl} = \lambda \cdot L$ , donde R es el radio de los anillos,  $\lambda L$  es la constante de cámara y  $d_{hkl}$  está dada por las expresiones que aparecen en (1), (2), (3) y (4). Sustituyendo, como un ejemplo - en (4), se tiene:

$$R = \lambda L / d_{hkl} = \lambda \cdot L (h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2)^{\frac{1}{2}}, \quad 1.1-1$$

y se hace variar h, k, l, desde (0,0,1) hasta (4,4,4). Esto se hizo para las fases y estructuras que aparecen en la tabla I.

Los resultados de esta comparación se encuentran en la tabla I-III.

TABLA I - III

Muestra 1	Figura 1-3		
Indices de Miller	Estructura	Fase	
(2,0,3)-(2,2,1)-(2,4,2) D 1,3,5	Hexagonal	Djurleita Cu	S 1.91
(2,0,2)-(0,4,2)-(4,4,2) D 2,4,5	Ortorrómico	Anilita Cu	S 1.75
Muestra 2	Figura 1-4		
(0,3,1)-(2,4,2) D 1,4	Hexagonal	Djurleita Cu	S 1.91
(3,0,0)-(4,4,2) D 2,6	Ortorrómico	Anilita Cu	S 1.75

$(1,4,0)-(1,4,4)$ D 3,5	Ortorr6mbico	Anilita	Cu	S
			1.75	
Muestra 3	Figura 1-5			
$(3,0,0)-(3,0,1)-(3,0,2)$ D 1,2,3	Ortorr6mbico	Chalcocita	Cu	S
			2	
$(4,0,0)-(4,0,2)-(4,0,3)$ D 4,5,6	Ortorr6mbico	Anilita	Cu	S
			1.75	
$(4,4,0)-(4,4,2)-(4,4,3)$ D 7,8,9	Ortorr6mbico	Anilita	Cu	S
			1.75	

Muestra 4      Figura 1-6

$(4,0,0)-(4,0,2)$ D 1,3	Ortorr6mbico	Chalcocita	Cu	S
			2	
$(0,1,1)-(0,2,2)-(1,2,4)$ D 2,5,9	Hexagonal	Covelita	CuS	
$(0,4,2)-(3,4,2)$ D 4,6	Ortorr6mbico	Anilita	Cu	S
			1.75	

Muestra 5      Figura 1-7

$(2,0,2)-(0,4,2)-(4,4,2)$ D 1,4,6	Ortorr6mbico	Anilita	Cu	S
			1.75	
$(0,1,2)-(0,2,1)$ D 2,5	Hexagonal	Covelita	CuS	
$(0,1,4)-(0,2,4)$ D 3,7	Hexagonal	Covelita	CuS	

donde D<sub>i,j,k</sub> se refiere a los di6metros de los anillos en las fotos que pertenecen a la misma fase y estructura.

Debido a que se evapor6 el cobre y el azufre en proporci6n de dos a uno, era de esperarse en forma muy general que el compuesto resultante fuera  $Cu_2S$  o  $Cu_xS_x$

con  $x \approx 2$ . Sin embargo, la composición varía desde  $x=1$  hasta  $x=2$ , presentándose en todas las muestras la fase con composición  $X=1.75$ .

Al evaporar el azufre, éste llega a un sustrato que le presenta una superficie de cobre, con el cual reacciona rápidamente formándose algún compuesto del sulfuro de cobre. Esto provoca que la pérdida de azufre por reevaporación desde la superficie de cobre, sea comparativamente menor -- que la pérdida de átomos de cobre por reevaporación, desde la superficie de vidrio pyrex cuando éste se deposita por evaporación<sup>(9,10)</sup>. Por esta razón, aún y cuando el cobre y el azufre se hayan evaporado en proporción de dos a uno, en las películas se presentan en proporción diferente dando como resultado los demás compuestos. Además, como se mencionó anteriormente, las muestras se hornearon a 200 C por 8 horas, lo que también influye en la formación de los diferentes compuestos y a la vez, en que se incremente el tamaño de grano.

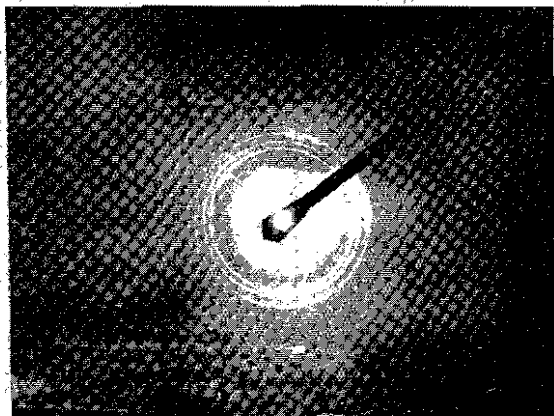


Figura 1-3.

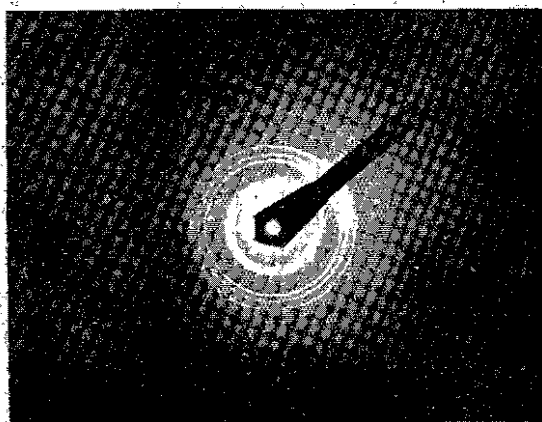


Figura 1-4.

Patrones de difracción de películas de  $\text{Cu}_x\text{S}$  obtenidas por evaporación. La figura 1-3 corresponde a la muestra 1 y la figura 1-4 para la muestra 2.

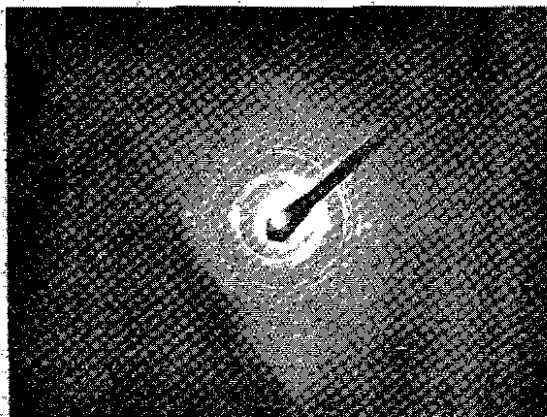


Figura 1-5.

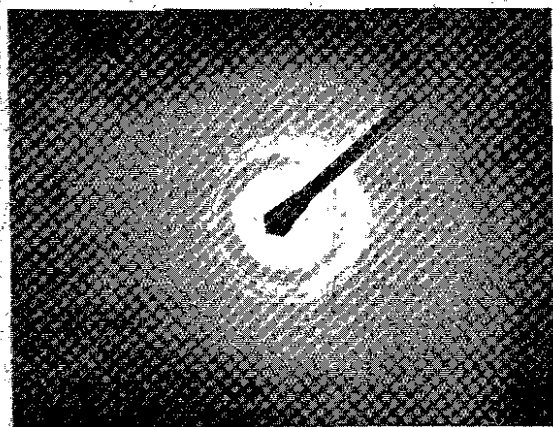


Figura 1-6.

Patrones de difracción de películas de  $\text{Cu}_x\text{S}$  obtenidas por evaporación. La figura 1-5 corresponde a la muestra 3 y la figura 1-6 para la muestra 4.



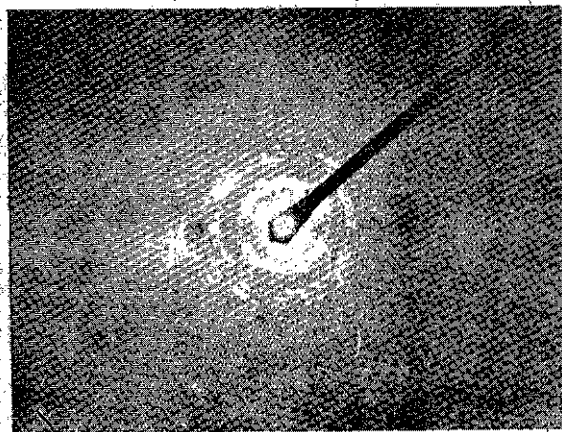


Figura 1-7.

Patrón de difracción de la película de  $\text{Cu}_x\text{S}$ , -  
correspondiente a la muestra 5.

### 1.2.- Tamaño de Grano.

Cuando el tamaño de grano aumenta debido a tratamientos térmicos, el área de la frontera de grano por unidad de volumen disminuye y correspondientemente decrece la energía interfacial por unidad de volumen. Esto es lo que aporta la fuerza necesaria para provocar el crecimiento de grano.

Si se considera que los granos son esféricos de radio  $R$ , la energía por unidad de volumen en la frontera de grano es (14)

$$4\pi\sigma R^2 / \frac{4}{3}\pi R^3 = 3\sigma/R, \quad 1.2-1$$

donde  $\sigma$  es la energía superficial de la interface que separa un grano de otro.

Para estos granos esféricos, la frontera de grano presenta un radio de curvatura positivo por un lado y negativo por el otro.

Entonces la diferencia de energía libre por unidad de volumen entre dos granos vecinos de radio  $R_1$  y  $R_2$  es:

$$\Delta G_a = \frac{C\sigma}{R_1} - \frac{C\sigma}{R_2}, \quad 1.2-2$$

con  $C$  una constante. Si antes del horneado los granos de una fase se suponen del mismo tamaño, entonces  $R_1 = R_2 = \bar{R}$ , por lo que:

$$\Delta G_a = 2C\sigma/\bar{R}, \quad 1.2-3$$

es la energía que provoca que el grano aumente de tamaño.

La manera como el grano crece con respecto al tiempo  $t$ , cuando se parte de un líquido, está dada por la ecuación empírica <sup>(14)</sup>:

$$D = C_1 t^{1/2} \quad 1.2-4$$

representando  $D$  el diámetro promedio de los granos de una fase dada y donde  $C_1$ , es una constante. De la misma manera, se ha determinado que en sólidos la razón de cambio de  $D$  con respecto al tiempo, es proporcional a la energía que provoca el crecimiento, por lo tanto:

$$dD/dt = C_2 \Delta g_a \quad 1.2-5$$

donde  $C_2$  es otra constante. Sustituyendo (1.2-3) en (1.2-5) se tiene

$$dD/dt = C_3 \sigma / D \quad 1.2-6$$

o bien

$$D^2 - D_0^2 = 2C_3 \sigma t \quad 1.2-7$$

con  $C_3$  una constante y  $D_0$  se refiere al diámetro promedio de los granos de una fase al tiempo  $t=0$ . Esta última ecuación establece que el crecimiento provocado por  $\Delta g_a$  con respecto al tiempo de horneado es de carácter parabólico.

Ahora bien, el crecimiento de grano de una fase dada no aumenta indefinidamente, debido a la presencia

de granos pertenecientes a otra fase o por precipitados de impurezas. Entonces, si se tienen  $N_b$  granos de otra fase o precipitados de impurezas de radio promedio  $r_p$  por unidad de volumen, que se oponen a la fuerza que provoca el crecimiento de grano de la fase en observación, la diferencia en energía libre por unidad de volumen entre ellas es:

$$\Delta G_b = 2C\sigma_b / r_p \left( \frac{4/3 \pi r_p^3}{4/3 \pi R^3} \right) N \quad 1.2-8$$

dónde  $N$  es el número de partículas de radio  $r_p$  en la unidad de volumen de radio  $R$ .

Suponiendo que la energía superficial en la interface que separa a un grano de otro es la misma para cada fase y además, se designa por  $X$  a la fracción de volumen unitario que ocupen las partículas de radio  $r_p$ , se tiene que la diferencia en energía libre efectiva por unidad de volumen que aporta la fuerza necesaria para provocar el crecimiento de grano es:

$$\Delta G = \Delta G_c - \Delta G_b = 2C\sigma' \left( \frac{1}{R} - \frac{X}{r_p} \right), \quad 1.2-9$$

claramente, a un radio  $R = r_p / X$ ,  $\Delta G = 0$ , por lo que el grano deja de crecer, obteniéndose un tamaño de grano finito a esa temperatura. (14)

Para determinar el tamaño de grano experimentalmente, se observaron las muestras por medio de un micros

cópio óptico Axiomat-Zeiss, que tiene una constante de amplificación de  $3.2 \times A_o$ , donde  $A_o$  es la amplificación del objetivo que se use. En este caso, se usó un objetivo con  $A_o = 50$ , con lo que se obtiene una amplificación sobre el negativo de la película fotográfica de 160. Las muestras presentaron buena definición del tamaño de grano, por lo que no hubo necesidad de atacarlas químicamente.

Se procedió a tomar fotografías a las diferentes muestras y posteriormente el negativo se imprimió en papel con otra amplificación conocida. Para medir el tamaño de grano se usó un vernier con una incertidumbre de  $\pm 0.05 \text{ mm}$ , que representa un error en la medida de  $\pm 0.05 \text{ mm} / \text{amplificación total}$ . Los resultados obtenidos son los siguientes:

TABLA I - IV

Muestra	Amplificación total	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )*
1	1160	$5.39 \pm 1.69$
2	1137	$1.47 \pm 0.41$
	1118.4	$2.94 \pm 0.51$
3	1185.6	$3.21 \pm 0.42$
4	1224	$3.29 \pm 0.56$
5	1177.6	$4.39 \pm 1.14$

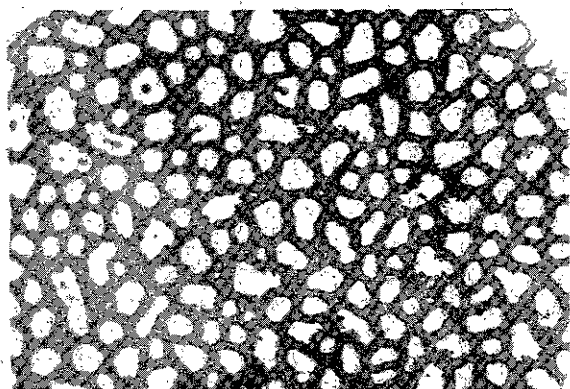
\* este dato se refiere al tamaño de fase. Véase la explicación en el texto.

De los patrones de difracción y las fotografías 6, 7, 7', 8, 9 y 10. que se presentan en las figuras (1-8, 9, 10, 11) se puede deducir que la muestra más delgada, al presentar anillos bien definidos y sin puntos, es la que tiene el grano más fino. Entonces, se infiere que el valor de  $5.39 \mu\text{m}$  se refiere al tamaño de fase que coexiste junto con la fase madre. La muestra dos - en orden creciente de grosor - ya presenta anillos y pequeños puntos, indicando que el grano es mayor hasta llegar a la muestra cinco, que presenta anillos de puntos indicando que el tamaño de grano es comparativamente el mayor. Es decir, los resultados del tamaño de grano concuerdan bastante bien con lo que indican los patrones de difracción.

Para aplicar estos resultados en la fabricación de celdas solares de sulfuro de cadmio-sulfuro de cobre, hay que considerar que se ha determinado que el compuesto  $\text{Cu}_2\text{S}$  da las mejores eficiencias ( $\approx 8\%$ ) y en él los problemas de degradación son prácticamente nulos. (8). Entonces, de los resultados anteriores se ve que es necesario hacerles a las muestras una post-evaporación de cobre y un tratamiento térmico, para provocar que la composición estequiométrica tienda hacia el  $\text{Cu}_2\text{S}$ , aniquilando a la vez a las otras fases y uniformizando a las películas respecto al tama

ño de grano (12)

Esto se puede lograr al depositar una película - de cobre del orden de 100 a 150 Å de grueso y después calen- tar por 30 minutos a una temperatura del orden de 140 C en - aire; para obtener una solución sólida compleja del tipo ---  $\text{Cu}_2\text{S-CuO}$ . Con esto, según reportes en la literatura, se ha evitado la degradación sin pérdida de eficiencia. (11, 12, 13)

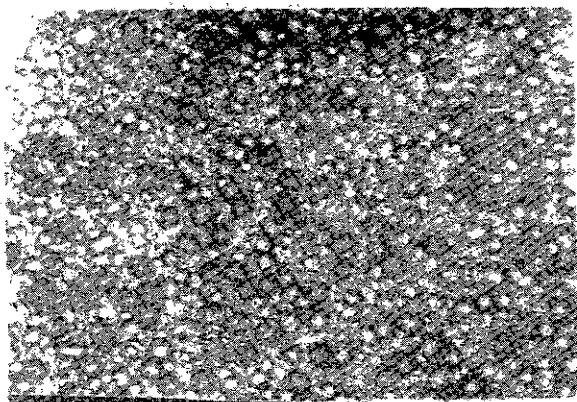


8.62  $\mu$ m.

Figura 1-8.

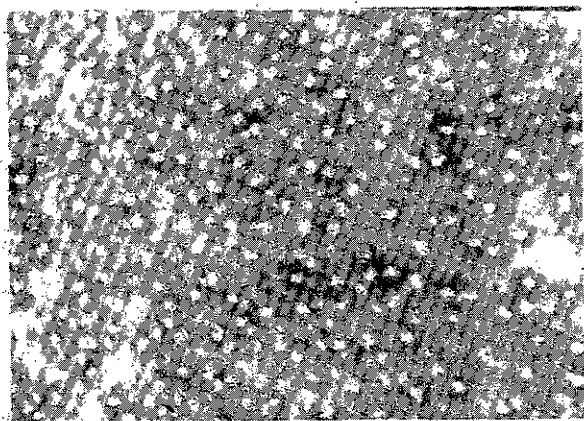
Fotografía de la superficie de la película de  $\text{Cu}_x\text{S}$ , que indica el tamaño de fase, en la muestra 1.





8.99  $\mu\text{m}$ .

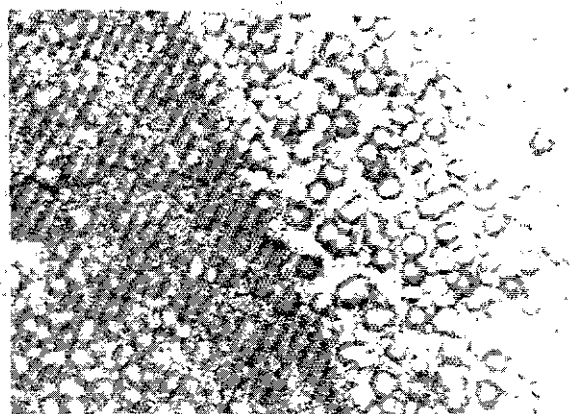
Fotografía 7.



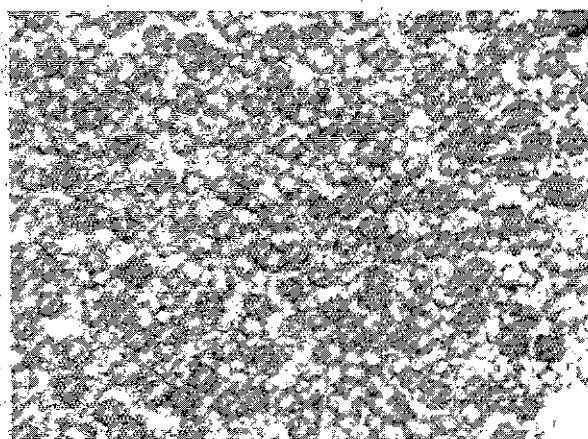
8.79  $\mu\text{m}$ .

Fotografía 7'.

Figura 1-9.- Fotografías 7 y 7' de la superficie de la película de  $\text{Cu}_x\text{S}$ . Corresponden a la muestra 2 e indican los diferentes tamaños de grano.

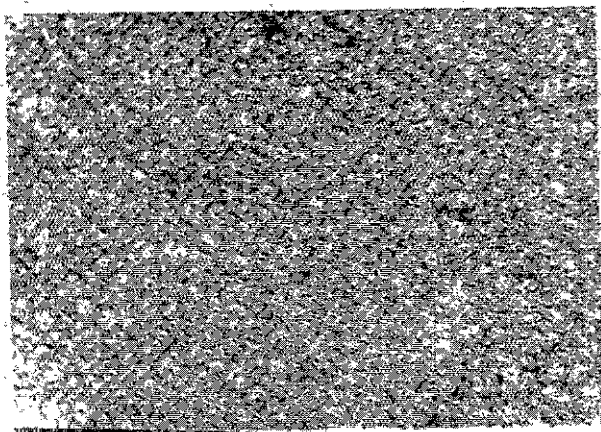


Fotografía 8.



Fotografía 9.

Figura 1-10.- Fotografías 8 y 9 de la superficie de las películas de  $\text{Cu}_x\text{S}$ . Se indican los tamaños de grano para las muestras 3 y 4.



849  $\mu$ m

Fotografía 10.

Figura 1-11.- Fotografía de la superficie de la película de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Se indica el tamaño de grano de la muestra 5.

### 8 1.3. - Características Eléctricas.

Un electrón libre, en el vacío, presenta un comportamiento que se describe por medio de la ecuación de Schroedinger:

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = -\frac{2m}{\hbar^2} E \Psi(\vec{r}), \quad 1.3-1$$

donde E es la energía del electrón, m su masa,  $\hbar$  la constante de Planck dividida por  $2\pi$  y  $\Psi(\vec{r})$  su función de onda.

$|\Psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}$  es la probabilidad de encontrar al electrón en el elemento  $d\vec{r}$ . Las soluciones de esta ecuación son:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = A e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}; \quad E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}, \quad 1.3-2$$

donde  $\vec{k}$  es el vector de onda y A es un factor de normalización.

La función de onda dependiente del tiempo es:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{-i\omega t} = A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad 1.3-3$$

con la frecuencia

$$\omega(\vec{k}) = 2\pi\nu = E(\vec{k})/\hbar \quad 1.3-4$$

En esta ecuación  $\Psi(\vec{r}, t)$  representa una onda viajera.

Un electrón libre en movimiento se representa por medio de un paquete de ondas, construido a partir de funciones de onda del tipo dado por la ecuación (1.3-3) y la velocidad de grupo de ese paquete es la que se asocia al movimiento del electrón; i.e.:

$$\vec{v} = d\omega(\vec{k})/d\vec{k} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}). \quad 1.3-5$$

De (1.3-2), (1.3-4) y (1.3-5), se obtiene que -  
 el Impetu del electrón es:

$$\vec{p} = m\vec{v} = \hbar\vec{k}, \quad 1.3-6$$

y en consecuencia:

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{1}{2} m v^2, \quad 1.3-7$$

es la expresión para la energía del electrón. Como no hay restricciones sobre la velocidad, la energía del electrón no está cuantizada.

Si el electrón está dentro de un sólido cristalino la situación cambia completamente, ya que ahora estará sujeto a un campo de potencial debido a los núcleos atómicos y a todos los otros electrones pertenecientes al cristal. Este potencial resulta ser periódico con la misma periodicidad de la red cristalina, y se puede describir al especificar un conjunto de vectores  $\vec{R}_i$ ; tales que si  $V(\vec{r})$  es la energía potencial del electrón en la posición  $\vec{r}$  dentro del sólido, - entonces se tiene el mismo potencial si el punto de observación se desplaza por  $\vec{R}_i$ , i.e.,  $V(\vec{r} + \vec{R}_i) \equiv V(\vec{r})$ .

Al estudiar el comportamiento de un electrón dentro de un sólido cristalino considerando la simetría de - traslación, bajo la aproximación del electrón-libre, se obtiene el teorema de Bloch. Este se establece como : (15)

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_i) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_i)} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad 1.3-8$$

donde las funciones de onda  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  del electrón se caracterizan por el vector de onda  $\mathbf{k}$ , que aparece como valor propio de cada operación de traslación. Si se define la función de onda  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  como:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad 1.3-9$$

por el teorema de Bloch,  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  no se altera al efectuar una traslación a través de un vector  $\bar{\mathbf{R}}_l$ , debido a que tiene la misma periodicidad del cristal.

Así, el movimiento de un electrón en el sólido cristalino se describe por un paquete de ondas construido a partir de funciones de onda del tipo anterior, el cual se caracteriza por la velocidad de grupo  $\bar{v}_g = d\omega/d\mathbf{k}$ . Esta es la velocidad que se le asocia al movimiento del electrón; es decir:

$$\bar{v}_g = d\omega/d\mathbf{k} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}), \quad 1.3-10$$

donde  $E(\mathbf{k})$  es la energía del electrón.

Si se aplica un campo eléctrico  $\bar{\mathcal{E}}$ , el cambio en energía por unidad de tiempo que sufre el electrón es:

$$dE/dt = \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k}/dt = -q\bar{v}_g \cdot \bar{\mathcal{E}}; \quad 1.3-11$$

y usando (1.3-10) en (1.3-11) se obtiene:

$$dE/dt = -q\bar{\mathcal{E}}/\hbar. \quad 1.3-12$$

La aceleración que adquiere el electrón es:

$$\bar{a} = d\bar{v}_g/dt = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} (\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})), \quad 1.3-13$$

que en componentes y usando la expresión (1.3-12) da:

$$\begin{aligned} a_x &= \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial E}{\partial k_x} \right) = -\frac{q}{\hbar} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} E_x + \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} E_y + \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} E_z \right]; \\ a_y &= \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial E}{\partial k_y} \right) = -\frac{q}{\hbar} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} E_x + \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} E_y + \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} E_z \right]; \\ a_z &= \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial E}{\partial k_z} \right) = -\frac{q}{\hbar} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} E_x + \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} E_y + \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} E_z \right]; \end{aligned} \quad 1.3-14$$

en este caso, el vector de la aceleración no coincide con la dirección del vector de fuerza.

(15)

Reagrupando las componentes se tiene:

$$\vec{a} = \left( \frac{1}{m_{ns}^*} \right) (-q\vec{E}), \quad 1.3-15$$

con  $\frac{1}{m_{ns}^*} = \sum_{\eta\delta} \left( \frac{1}{\hbar^2} \right) \frac{\partial^2 E}{\partial k_\eta \partial k_\delta}$ , donde  $\eta$  y  $\delta$  adquieren los valores X, Y, Z respectivamente. Es decir:

$$\frac{1}{m_{ns}^*} = \begin{pmatrix} m_{xx}^{*-1} & m_{xy}^{*-1} & m_{xz}^{*-1} \\ m_{yx}^{*-1} & m_{yy}^{*-1} & m_{yz}^{*-1} \\ m_{zx}^{*-1} & m_{zy}^{*-1} & m_{zz}^{*-1} \end{pmatrix}, \quad 1.3-16$$

es un tensor simétrico con respecto a la diagonal principal;

i.e.,  $m_{\eta\delta}^{*-1} = m_{\delta\eta}^{*-1}$  ya que  $\frac{\partial^2 E}{\partial k_\eta \partial k_\delta} = \frac{\partial^2 E}{\partial k_\delta \partial k_\eta}$ . Si se escoge un sistema coordenado adecuado, este tensor se puede -- diagonalizar, dando:

$$\frac{1}{m_{ns}^*} = \begin{pmatrix} m_1^{*-1} & 0 & 0 \\ 0 & m_2^{*-1} & 0 \\ 0 & 0 & m_3^{*-1} \end{pmatrix}, \quad 1.3.17$$

comparando la ecuación (1.3-15) con la de un electrón libre

$\vec{a} = -q\vec{E}/m_e$ , se observa que un electrón dentro de un cristal se comporta como si tuviera una masa efectiva  $m_{ns}^*$  dada

por (1.3-16).

Cuando se resuelve la ecuación de Schrodinger para el electrón dentro del sólido, bajo la aproximación del electrón "libre", se llega a que la energía del electrón es una función monovaluada de  $k$ , la cual presenta bandas de energía permitidas separadas por regiones de energía prohibida. (18) La máxima banda que a cero grados Kelvin está totalmente llena, se denomina banda de valencia y está separada por una región de energías prohibidas, de la siguiente banda de energías permitidas. Esta es la que recibe el nombre de banda de conducción y la energía que los separa define el ancho de energías prohibidas (Band Gap.).

Un semiconductor perfecto a cero grados Kelvin presenta una banda de valencia llena. Sin embargo, a temperaturas finitas algunos electrones son excitados térmicamente desde la banda de valencia hasta la banda de conducción -- donde ocupan estados de mínima energía.

Los estados vacíos que quedan en la banda de valencia, pueden contribuir a la conductividad eléctrica -- comportándose como partículas de carga positiva llamadas "huecos". Si el cristal contiene impurezas aceptoras, éstas introducen niveles de energía localizados en la banda de energías prohibidas por arriba de la banda de valencia, los



cuales pueden ser ocupados por electrones de valencia dando como resultado una mayor cantidad de huecos que de electrones de conducción. A esta clase de semiconductores se les denomina "Semiconductores Tipo P".

Ya que la variación de la energía del electrón respecto a  $\bar{k}$  en torno a un punto de referencia  $\bar{k}_0$  resulta ser pequeña, se puede desarrollar en serie de Taylor, de tal manera que

$$E(\bar{k}) = E(\bar{k}_0) + \sum_{\eta} \left( \frac{\partial E}{\partial k_{\eta}} \right)_{\bar{k}_0} (\bar{k}_{\eta} - \bar{k}_{0\eta}) + \frac{1}{2} \sum_{\eta, \delta} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial k_{\eta} \partial k_{\delta}} \right]_{\bar{k}_0} (\bar{k}_{\eta} - \bar{k}_{0\eta}) (\bar{k}_{\delta} - \bar{k}_{0\delta}), \quad 1.3-18$$

donde  $\eta, \delta$  adquieren los valores X, Y, Z, respectivamente. Si por  $\bar{k}_0$  se elige el punto extremo de energía y se usa la relación (1.3-17) se tiene

$$E(\bar{k}) = E(\bar{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_1^*} (\bar{k}_1 - \bar{k}_{01})^2 + \frac{\hbar^2}{2m_2^*} (\bar{k}_2 - \bar{k}_{02})^2 + \frac{\hbar^2}{2m_3^*} (\bar{k}_3 - \bar{k}_{03})^2, \quad 1.3-19$$

que al escoger un valor constante de  $E(\bar{k})$ , se puede escribir como

$$\frac{(\bar{k}_1 - \bar{k}_{01})^2}{a^2} + \frac{(\bar{k}_2 - \bar{k}_{02})^2}{b^2} + \frac{(\bar{k}_3 - \bar{k}_{03})^2}{c^2} = 1, \quad 1.3-20$$

donde los semiejes a, b y c son

$$\begin{aligned} a^2 &= 2m_1^* \frac{[E(\bar{k}) - E(\bar{k}_0)]}{\hbar^2} ; \\ b^2 &= 2m_2^* \frac{[E(\bar{k}) - E(\bar{k}_0)]}{\hbar^2} ; \\ c^2 &= 2m_3^* \frac{[E(\bar{k}) - E(\bar{k}_0)]}{\hbar^2} . \end{aligned} \quad 1.3-21$$

De la ecuación (1.3-20) se deduce que las superficies de igual energía en el espacio  $\bar{k}$ , para cada valor constante de energía  $E(\bar{k})$  son elipsoides de revolución. Ahora

ra bien, si la simetría del cristal semiconductor es tal que - los ejes principales de simetría cristalinos son físicamente - equivalentes, las respectivas componentes de la masa efectiva resultan ser iguales; es decir,  $m_1^* = m_2^* = m_3^*$  y  $a = b = c$ , - por lo cual (1.3-19) se transforma en

$$E(\vec{k}) = E(R_0) + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*}, \quad 1.3-22$$

y las superficies de energía constante en el espacio  $\vec{k}$  resultan ser esféricas. Esto se ilustra en la figura (1-12).

En esta situación el cálculo de la densidad de estados para las bandas de conducción y valencia, resultan ser

$$N_c(E) = 4\pi \left( \frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}$$

y

$$N_v(E) = 4\pi \left( \frac{2m_v^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}$$

1.3-23

donde  $m_p^*$ ,  $m_e^*$ , son las masas efectivas de los huecos y electrones y  $E_v$ ,  $E_c$  son el máximo de energía de la banda de valencia y el mínimo de energía de la banda de conducción respectivamente.

En un semiconductor Tipo P homogéneo y no degenerado se cumple que  $(E_f - E_v)/kT > 1$ , donde,  $E_f$  es la energía de Fermi, por lo que los portadores de carga positiva obedecen aproximadamente la función de distribución de Maxwell-Boltzman; en consecuencia se tiene que la concentración de huecos en equilibrio en la banda de valencia es-

tá dada por

$$P = \int_{-\infty}^{E_D} \frac{dN}{dE} dE = \frac{2(2m)^{3/2}}{h^3} \int_{-\infty}^{E_D} (E_D - E)^{1/2} e^{-(E_D - E)/kT} dE = 2(2m)^{3/2} kT^{3/2} e^{-(E_D - E)/kT} \quad 1.3-24$$

que es constante para una temperatura dada.

Supóngase que a un semiconductor tipo P homogéneo se le aplica un campo eléctrico  $\vec{E}$ . Entonces, los portadores de carga libre (huecos) son acelerados por el campo, ganan energía y en promedio la pierden al sufrir colisiones con la red cristalina. Proceso en el que los huecos son dispersados en direcciones al azar.

Por eso, la densidad de corriente  $\vec{J}_p$  en un semiconductor tipo P, está determinada por la concentración de huecos (P), la magnitud de la carga ( $q = +e$ ) y la velocidad promedio de arrastre debido a un campo eléctrico ( $\vec{v}_d$ ).

O sea:

$$\vec{J}_p = qP\vec{v}_d \quad 1.3-25$$

Esta velocidad de arrastre se determina como se explica a continuación.

Supóngase que  $\frac{dt}{\tau}$  es la probabilidad de que un hueco experimente una colisión con la red cristalina en el tiempo dt, donde  $\tau$  es un parámetro que depende de la energía. Entonces, la probabilidad de que colisionen P partículas de igual energía E, en el tiempo dt será igual a  $Pdt/\tau$ .

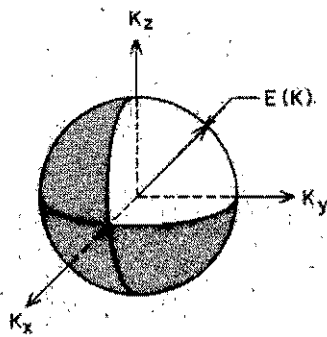


FIG. 1-11 SUPERFICIES ISOENERGETICAS CON SIMETRIA ESFERICA.  $E(\vec{K}_0) = \bar{E}_0$

Por lo tanto, en el tiempo  $dt$  el número de portadores que se mueven en una dirección dada, disminuye debido a la dispersión en la cantidad

$$-dP = P dt / \tau(E) \quad 1.3-26$$

Integrando esta ecuación, se tiene que

$$P = P_0 e^{-t/\tau(E)} \quad 1.3-27$$

donde  $P = P_0$  cuando  $t=0$ . De esta ecuación se deduce que la cantidad de huecos que se mueven en una dirección dada, -- disminuye debido a colisiones con la red por una ley exponencial con constante de tiempo  $\tau(E)$ .

Para determinar  $\tau(E)$  se puede proceder del modo siguiente: Supóngase que en el instante  $t=0$ , todos los -- huecos con energía  $E$  han experimentado alguna colisión -- que varía al azar sus velocidades y que también se establece un campo eléctrico en la dirección  $x$ . Debido a la deriva provocada por el campo, cada portador puede recorrer -- en la dirección  $x$  la distancia  $x_1, x_2, x_3, \dots$ , respectivamente, hasta que sufren una colisión. Es claro que las colisiones -- se llevarán a cabo a los tiempos de recorrido libre,  $t_1, t_2, t_3, \dots$ , de tal manera que en el tiempo  $T = t_1 + t_2 + t_3, \dots$ , los huecos -- recorren una distancia total  $X = x_1 + x_2 + x_3 + \dots$ . En esta situación, la velocidad de deriva media de los portadores con -- energía  $E$  es:

$$\bar{v}_d = \frac{X}{T} \quad 1.3-28$$

Si todos los huecos presentan un tiempo medio de recorrido libre  $\langle t \rangle$ , entonces

$$T = t_1 + t_2 + t_3 + \dots = P_0 \langle t \rangle \quad 1.3-29$$

Sin embargo, existe cierta probabilidad de que entre los  $P_0$  huecos hayan algunos que tengan igual tiempo de recorrido libre  $t$ . Estos serán huecos que colisionen en el intervalo de tiempo comprendido entre  $t$  y  $t+dt$ . De acuerdo a la ecuación (1.3-26) su número es  $P_0 \frac{dt}{Z(\epsilon)}$  y, en principio, en cada intervalo de tiempo  $t$ , puede suceder lo mismo, por lo que  $T$  será igual a

$$T = \sum_{t_1}^{\infty} \left( P_0 \frac{dt}{Z(\epsilon)} \right) t_1 = \int_0^{\infty} P_0 t \frac{dt}{Z(\epsilon)} \quad 1.3-30$$

Substituyendo las expresiones (1.3-27) y (1.3-29) en (1.3-30) se obtiene (18)

$$\langle t \rangle = \frac{1}{P_0} \int_0^{\infty} P_0 t \frac{dt}{Z(\epsilon)} = \frac{1}{P_0 Z(\epsilon)} \int_0^{\infty} P_0 t e^{-t/Z(\epsilon)} dt = Z(\epsilon) \quad 1.3-31$$

por consiguiente, la magnitud  $Z(\epsilon)$  es igual al tiempo medio de recorrido libre de los portadores de carga.

Ahora bien, en el tiempo de recorrido libre  $t$  - un hueco adquiere una aceleración igual a  $\frac{qE}{m_p^*}$ . Por esta razón, la velocidad de deriva que adquieren en  $t$  es - igual a

$$\bar{v}_d = \frac{qE}{m_p^*} t$$

1.3-32

y recorre una distancia

$$X = \frac{q_0^2}{2m_p^2} t^2 \quad 1.3-33$$

La distancia X que recorren todos los huecos en la dirección x será

$$X = \sum_{i=1}^{\infty} \left( P \frac{dt}{Z_0} \right) Z_i = \int_0^{\infty} P x \frac{dt}{Z_0} = \frac{q_0^2 Z_0^2}{2m_p^2} \left( \frac{t}{Z_0} \right)^2 e^{-t/\tau} \frac{dt}{Z_0} = \frac{q_0^2 Z_0^2}{m_p^2} \tau \quad 1.3-34$$

donde, análogamente a (1.3-30), se ha considerado que la probabilidad de sufrir una colisión un hueco cualquiera es igual para cualquier otro del grupo de  $P_0$  huecos.

Por lo anterior, la velocidad media de deriva para un grupo de  $P_0$  huecos con energía E, es

$$\bar{v}_d = \frac{X}{t} = \frac{q_0 Z_0(E)}{m_p} E \quad 1.3-35$$

es decir, la velocidad de deriva es proporcional al campo eléctrico aplicado, al tiempo medio de recorrido libre e inversamente proporcional a la masa efectiva de los huecos.

Si  $\alpha(E)$  es un parámetro que depende de la energía, su valor promedio se define como:

$$\alpha(E) = \frac{\langle E \alpha(E) \rangle}{\langle E \rangle} = \frac{\int_0^{\infty} E \alpha(E) f_p(E) g(E) dE}{\int_0^{\infty} E f_p(E) g(E) dE} \quad 1.3-36$$

Nótese que en un semiconductor tipo P se tiene una distribución de huecos  $f_p(E)$  respecto a la energía y no únicamente un grupo  $P_0$  con la energía E.

Si el campo eléctrico aplicado es de intensidad

pequeña, entonces la velocidad de arrastre que adquieren - los huecos es pequeña comparada con la velocidad térmica media. En tal caso, la distribución de los huecos respecto a la energía, no es apreciablemente diferente de la distribución en equilibrio y se puede obtener la velocidad de arrastre promedio para la distribución total de huecos al promediar, de acuerdo a (1.3-36), la expresión (1.3-35). Es decir

$$\bar{v}_d = \frac{qE}{m_p^*} \frac{\langle E \tau(E) \rangle}{\langle E \rangle} = \frac{qE}{m_p^*} \left[ \frac{\int_0^\infty E \tau(E) f_p(E) g(E) dE}{\int_0^\infty E f_p(E) g(E) dE} \right], \quad 1.3-37$$

pero, por definición, el término entre paréntesis es igual a

$\bar{\tau}(E)$ , por lo que

$$\bar{v}_d = \frac{qE}{m_p^*} \bar{\tau}(E). \quad 1.3-38$$

De acuerdo a esto, la expresión (1.3-25) para la densidad de corriente adquiere la forma

$$\bar{I}_p = qP \bar{v}_d = \frac{q^2 P E}{m_p^*} \bar{\tau}(E). \quad 1.3-39$$

La magnitud de la velocidad promedio de deriva por unidad de campo eléctrico aplicado se denomina -- "Movilidad" de los portadores de carga y se expresa como

$$\bar{v}_d = \mu_p \bar{E}, \quad 1.3-40$$

o bien, de (1.3-39)

$$\mu_p = \frac{q}{m_p^*} \bar{\tau}(E), \quad 1.3-41$$

por lo que (15)

$$\bar{I}_p = qP \mu_p \bar{E}, \quad 1.3-42$$



de donde, la conductividad eléctrica del material semiconductor tipo P se define como

$$\sigma = \left| \frac{J_y}{E} \right| = q P \mu_p = \frac{q^2 P}{m_p^*} \tau(\epsilon) \quad 1.3-43$$

En nuestro caso, el semiconductor no es homogéneo, por lo que es muy importante tomarlo en cuenta para la descripción detallada de la conductividad eléctrica.

Por ésta razón, a continuación se describen las características eléctricas que presentan las muestras semiconductoras inhomogéneas tipo P de sulfuro de cobre.

#### 1.3-a) Conductividad Eléctrica.

Como las películas de sulfuro de cobre están constituidas por diferentes fases y estructuras cristalinas y además son policristalinas, se pueden visualizar como un sistema formado por un conjunto muy grande de pequeños cristallitos, separados por barreras intercristalinas. De tal manera que las características eléctricas que presenten macroscópicamente serán el resultado de las propiedades promedio de la gran cantidad de cristallitos, así como, del efecto promedio de las barreras<sup>(19)</sup>, fases y estructuras cristalográficas que las constituyen (ver figura 1-13).

Para analizar las películas, supóngase que todos los cristallitos son semiconductores tipo P y que están en serie por medio de una barrera intercristalina.

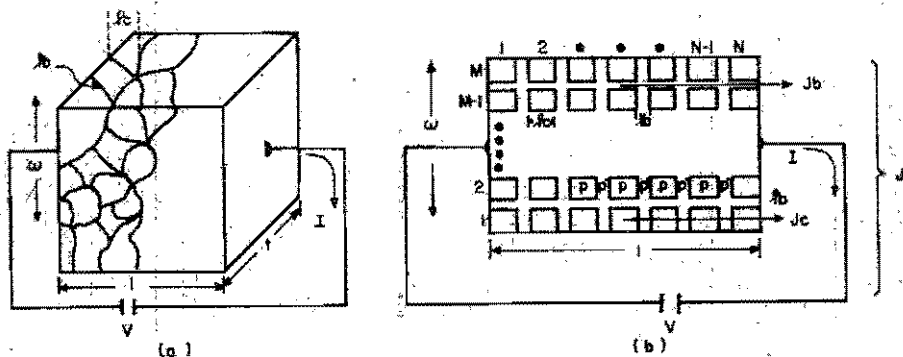


FIG. 1-13 (a) REPRESENTACION DE UNA PELICULA POLICRISTALINA, DONDE  $\lambda_c$  ES EL TAMAÑO DE GRANO PROMEDIO Y  $\lambda_b$  ES EL ANCHO PROMEDIO DE LA BARRERA INTERCRISTALINA.

(b) REPRESENTACION IDEALIZADA.

En este momento es pertinente mencionar que - al decir que los cristalitos son semiconductores tipo P, uno se refiere a que se suponen todos de una fase promedio, --- estructura cristalográfica promedio y con una concentra- --- ción P promedio, representativa de todas las muestras. Queda así la muestra constituida por M renglones de cristalitos - separados por barreras intercrystalinas de ancho  $l_b$  y largo  $l$ , en paralelo entre sí. Este tipo de barrera se comporta como una región de mayor resistividad y en promedio, como - una región semiconductor tipo P' de menor concentración de portadores de carga libres, como se indica en la figura (1-13b) (20, 21).

En esta concepción, una película policristalina tipo P se visualiza como constituida por las uniones P-P'-P idealizadas <sup>(22)</sup>, como se muestran en la figura (1-14). Donde en (a) se presenta la situación de los cristallitos antes de conectarse en serie a través de la barrera intercrystalina P'. En (b), se ve la situación cuando un cristallito tipo P entra en contacto con la barrera, por un lado y otro, dando como resultado (c), en donde ya están en serie los cristallitos. Sin embargo, como hay muchos, el resultado final es que habrá un gran número de ellos, en serie a través de sus barreras P', como se indica en (d).

Ahora bien, la resistividad total de una barrera en serie con un cristallito es:

$$S = S_b + S_c$$

1.3-44

Aquí se usa el subíndice (b) para barreras y el (c) para cristallitos, y se sabe <sup>(23)</sup> que  $S_b \gg S_c$ . Si a un renglón constituido por  $N_c$  cristallitos en serie a través de la barrera se le aplica una diferencia de potencial V externamente, en las barreras la caída de potencial será mucho mayor que a través de los cristallitos ( $\Delta V_b \gg \Delta V_c \approx 0$ ). Por lo cual, la región de contacto P-P' va a presentar un comportamiento similar al de una región de contacto P-N <sup>(15)</sup>

En una unión P-P' en condiciones de equilibrio

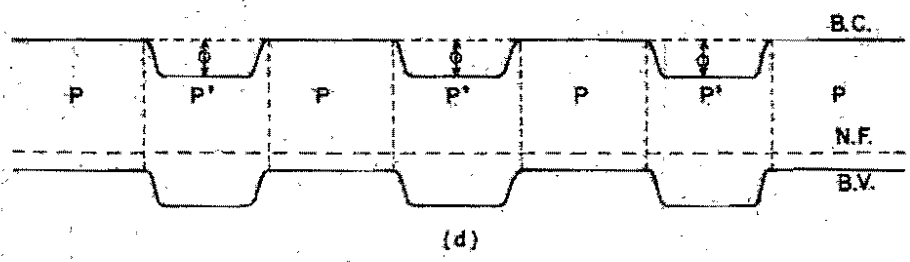
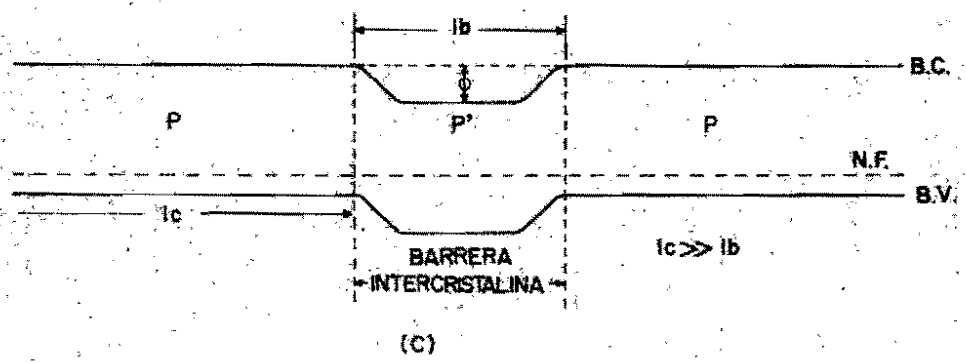
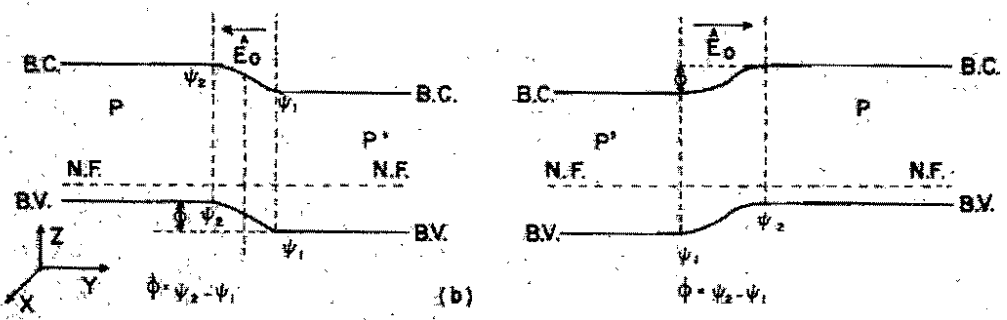
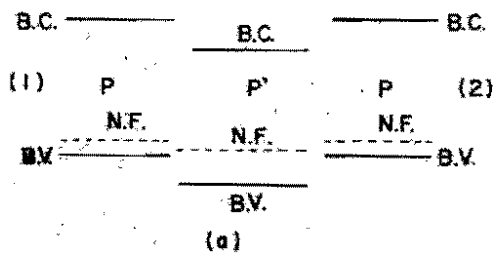


FIG.14-SITUACION IDEALIZADA ANTES Y DESPUES DEL CONTACTO ENTRE CRISTALITOS P, ATRAVES DE LA BARRERA INTERCRISTALINA P'

térmico, la densidad de corriente debida a la generación térmica a través de la unión constituida por los portadores de carga positiva ( $P'$ ),  $J_{gp'}$ , es igual en magnitud pero de sentido opuesto a la densidad de corriente debida a la combinación de huecos mayoritarios ( $P$ ). Es decir

$$J_{gp'} = -J_{rp} \quad 1.3-45$$

Como  $J_{gp'}$  es proporcional a la concentración de huecos generados térmicamente y proporcional al campo eléctrico  $\bar{E}_0$  que los atrae y que está ubicado en la región de contacto  $P-P'$ , (ver figura 1-14b) la expresión para  $J_{gp'}$  es

$$J_{gp'} = -q\mu_p d\psi/dy \quad 1.3-46$$

donde  $\bar{E}_0 = -d\psi/dy$ , y  $\psi$  es el potencial de contacto en la unión. Así mismo,  $J_{rp}$  es proporcional al gradiente de la concentración de huecos por lo cual,

$$J_{rp} = -qD_p dp/dy \quad 1.3-47$$

donde  $D_p$  es la constante de difusión para los huecos. Sustituyendo (1.3-46) y (1.3-47) en (1.3-45) se obtiene

$$-\mu_p/D_p (d\psi/dy) = (dp/dy)/p \quad 1.3-48$$

Integrando esta ecuación, tomando en cuenta los límites determinados por la unión (figura 1-14b), se tiene que

$$p = p_0 e^{-q\phi/k_0T} \quad 1.3-49$$

donde  $\phi = \psi_2 - \psi_1$ , es la diferencia de potencial en la región

de contacto (20)

Esta ecuación indica que la concentración de huecos en el lado  $P^+$  es igual a la concentración de huecos con energía suficiente para remontar la barrera de potencial de contacto  $\phi$ , desde el lado P.

Cuando se aplica una diferencia de potencial externo  $V$ , en una barrera intercrystalina se tiene una diferencia de potencial efectiva dado por (22)

$$V_{\text{efectiva}} = \phi - \Delta V_b \quad 1.3-50$$

donde  $\Delta V_b$  es la caída de potencial en la barrera intercrystalina.

Además, ya que la densidad de corriente  $J_{gp}$  es proporcional a la concentración de huecos en la región  $P^+$ , se tiene que

$$J_{gp} = C_1 P^+ \quad 1.3-51$$

con  $C_1$  una constante que depende del material semiconductor y de la naturaleza específica de la barrera. Pero, la densidad de corriente  $J_{rp}$  es a su vez proporcional a la concentración de huecos en la región P con energía suficiente para remontar la barrera de potencial efectiva, por lo cual

$$J_{rp} = C_2 P e^{qV_{\text{efectiva}}/k_0T} \quad 1.3-52$$

con  $C_2$  una constante. Si el voltaje aplicado es cero, la

corriente de recombinación es igual a la corriente de generación, por lo tanto

$$C_1 P^* = C_2 P e^{-q\phi/kT} \quad 1.3-53$$

Finalmente, la densidad de corriente constituida por los huecos en presencia de una diferencia de potencial externo  $V$  a través de una barrera es

$$J_c = J_{rp} - J_{gpc} = C_2 P e^{-qV_{\text{efectivo}}/kT} - C_1 P^* \quad 1.3-54$$

Y sustituyendo en (1.3-54) el valor de  $C_1 P^*$ , dado por (1.3-53) y el valor de  $V$  efectivo, se obtiene

$$J_c = C_2 P e^{-q\phi/kT} \left( e^{q\Delta V_b/kT} - 1 \right) \quad 1.3-55$$

Debido a la gran cantidad de barreras intercristalinas en un renglón (ver figura 1-13b), la diferencia de potencial en una de ellas es pequeña comparada con  $kT/q$ , entonces

$$J_c \approx C_2 P e^{-q\phi/kT} \left( \frac{q\Delta V_b}{kT} \right) \quad 1.3-56$$

Considerando que hay  $N_1$  cristalitas en serie, el voltaje aplicado está relacionado con  $\Delta V_b$  por

$$\Delta V_b = V/N_1 = V/n_1 l \quad 1.3-57$$

donde  $n_1$  es el número de cristalitas por centímetro de longitud de la película y  $l$  es la longitud total en la dirección en que se aplica el voltaje.

Usando las ecuaciones (1.3-56) y (1.3-57) y las

dimensiones del área transversal de un renglón, se obtiene la siguiente expresión para la corriente a través de los  $N_1$  cristallitos en serie

$$I_c = \Delta_c \cdot a_1 = C_1 P e^{-\frac{qV}{k_1 T}} \left( \frac{qV l_c t}{k_1 T} \right), \quad 1.3-58$$

con  $a_1 = l_c t$ , siendo  $t$  el grueso de la película y  $l_c$  el ancho promedio de los cristallitos.

Como hay  $M$  renglones y cada uno de ellos constituido por  $N_1$  cristallitos en serie, separados por una barrera de potencial continua (ver figura 1-13(b)), entonces, la corriente debida a los  $M$  renglones es

$$I_{ct} = M I_c = C_1 P e^{-\frac{qV}{k_1 T}} \left( \frac{qV l_c t M}{k_1 T} \right). \quad 1.3-59$$

Pero, la contribución a la corriente total a través de la muestra, debido a una barrera entre dos renglones cualesquiera, es

$$I_{bp} = J_{bp} \cdot A_{bp} = \frac{\sigma_{bp} V l_b t}{l}, \quad 1.3-60$$

donde  $l_b$  es el ancho promedio de las barreras intercristalinas y  $\sigma_{bp}$  es la conductividad que presentan en promedio.

Suponiendo que el número de barreras en renglón es del orden de  $M$ , se tiene que

$$I_{bp} = M I_{bp} = \frac{\sigma_{bp} V}{l} M l_b t, \quad 1.3-61$$

es la corriente debida a las  $M$  barreras intercristalinas.

Por lo anterior, la corriente total a través de la muestra es



$$I = I_{ct} + I_{bp} = \frac{V}{l} [\sigma M l c + \sigma_{bp} M l b], \quad 1.3-62$$

donde  $\sigma$  y  $\sigma_{bp}$  se definen como

$$\sigma = \left( \frac{C_+}{n_i k T} \right) q p e^{-q\phi/kT} = q \mu_p^* p e^{-q\phi/kT}, \quad 1.3-63$$

y

$$\sigma_{bp} = q \mu_{bp} p^2, \quad 1.3-64$$

con  $\mu_p^*$  la movilidad de los portadores en un renglón y  $\mu_{bp}$  la movilidad de los portadores en la barrera, siendo  $\mu_p^* \gg \mu_{bp}$ .

El factor  $\exp(-q\phi/kT)$  en la expresión (1.3-63) es el que proporciona la característica esencial de una barrera en serie.

Ya que el ancho de un grano es mucho mayor -- que el ancho de una barrera, y la conductividad en los cristallitos es mucho mayor que la conductividad de las barreras, la expresión (1.3-62) se puede aproximar al establecer que  $M(l+lb) \approx M l c = \omega =$  ancho de la muestra, y  $\sigma + \sigma_{bp} \approx \sigma$ , quedando la corriente macroscópica, como

$$I_M = \frac{\sigma V}{l} \omega t = \sigma E \cdot A = J_c \cdot A = M I_c \quad 1.3-65$$

En consecuencia, la corriente, la conductividad

y la resistencia macroscópica de la muestra son:

$$I_M = \frac{\sigma V}{l} \omega t = \left( \frac{C_+}{n_i k T} \right) q p e^{-q\phi/kT} \left( \frac{V \omega t}{l} \right) \quad 1.3-66$$

$$\sigma_M = \left( \frac{C_+}{n_i k T} \right) q p e^{-q\phi/kT} = q \mu_p^* p e^{-q\phi/kT}, \quad 1.3-67$$

y

$$R_M = \frac{l}{\omega t} \left( \frac{1}{S_b} + \frac{1}{S_c} \right)^{-1} = \frac{\rho_c l}{\omega t} = \frac{l}{\sigma_M \omega t} \quad 1.3-68$$

Estos son los parámetros macroscópicos que se miden experimentalmente para caracterizar a las muestras eléctricamente. Nótese que la ecuación (1.3-67) asume que el campo eléctrico externo ( $V/\lambda$ ), es uniforme en toda la muestra. Sin embargo, el campo eléctrico aplicado a través de un renglón cualquiera resulta ser mayor en las barreras que en los cristalitos. Por este motivo, las conductividades y campos eléctricos locales que existen a través de la muestra deben de analizarse, recordando que los renglones están constituidos por  $N_1$  cristalitos en serie a través de la barrera, los cuales están a su vez en paralelo con las barreras intercristalinas continuas, con respecto al voltaje aplicado.

Para un renglón de cristalitos, se tiene que la densidad de corriente es la misma para el cristalito en sí, que para la barrera. Además, la caída de potencial en la barrera es mucho mayor que en el cristalito ( $\Delta V_b \gg \Delta V_c \approx 0$ ). Debido a esto, la conductividad que presenta una barrera en serie con un cristalito, se puede definir usando la ecuación (1.3-56) como  $J_c \approx J_{bs} = \sigma_{bs} E_{bs} = \sigma_{bs} (\Delta V_b / \lambda_b)$ , donde  $\sigma_{bs}$  es la conductividad promedio de las barreras en serie.

Es decir, de (1.3-56), (1.3-57) y (1.3-67) se tiene que

$$\sigma_{bs} = \left( \frac{E}{E_0} \right) q P e^{-q d / k_B T} \quad I_b = n_L L_b \sigma_M$$

1.3-69

y

$$\bar{E}_{bs} = \frac{E}{n_L L_b} = \frac{q M}{\sigma_{bs}} E_0$$

1.3-70

donde  $\bar{E}_{bs}$  es el campo eléctrico a través de una barrera en serie con un cristalito y  $qM$  es la conductividad macroscópica. Si se supone que  $L_b \approx 10^{-7}$  cm., y ya que el tamaño de grano promedio es del orden de 3.5  $\mu$ m., entonces  $n_L \approx 2.85 \times 10^{-3}$  cm<sup>-2</sup>, por lo que

$$\bar{E}_{bs} \approx 3.5 \times 10^3 E$$

$$\sigma_{bs} \approx 2.85 \times 10^4 \sigma_M$$

1.3-71

son valores representativos de las muestras. Como se puede ver, el campo eléctrico a través de las barreras es normalmente mayor que el campo eléctrico externo, mientras que la conductividad de las barreras, es mucho menor que la conductividad de la muestra.

Para los cristalitos en serie, la diferencia de potencial se ha considerado prácticamente nula. Sin embargo, aunque su valor sea pequeño, localmente se tiene que  $J_c = \sigma_c \bar{E}_c$ , donde por definición (24)  $\sigma_c = q P \mu_c$ , con  $\mu_c$  igual a la movilidad de los huecos en los cristalitos, que se supone igual a la movilidad en monocristales (15).

El campo eléctrico en los cristales es

$$\bar{E}_c = \frac{A L_c}{J_c} = \frac{J_c}{\sigma_c} = \frac{M_p}{\mu_c} \bar{E}$$

1.3-72

que se obtiene al usar la expresión (1.3-56) y (1.3-67), y -  
definiendo a  $M_{PE}$  como

$$M_{PE} = M_P^* e^{-\frac{q\phi_B}{kT}} \quad 1.3-73$$

Por lo tanto

$$\sigma_H = qP M_{PE} \quad 1.3-74$$

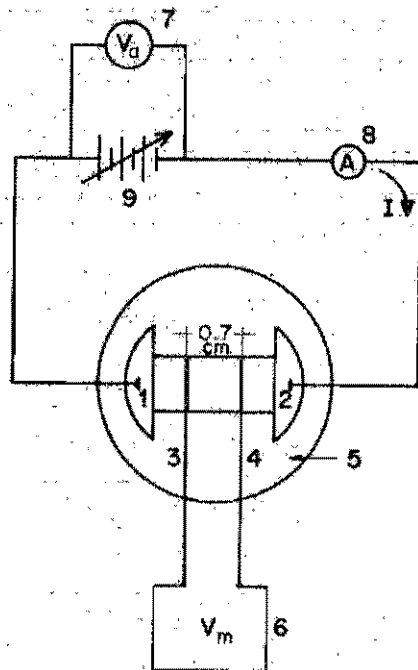
y

$$\sigma_C = qP M_C \quad 1.3-75$$

Es decir, la conductividad que presenta la muestra policristalina debido a la presencia de las barreras, es menor que la conductividad que tendría si fuera monocristalina. (25)

Para determinar experimentalmente la conductividad eléctrica, se hicieron medidas de resistividad eléctrica en la oscuridad a 300 grados Kelvin. Se siguió para esto el método tradicional de cuatro electrodos, usando un dispositivo como el que se muestra en la figura (1-15).

Se procedió inicialmente a ponerle contactos --  
eléctricos a las muestras. Para esto, se tomó en cuenta (18) -  
que casi todos los metales no hacen un buen contacto óhmico sobre el sulfuro de cobre, en tanto que el oro, plata y cobre sí lo hacen. Por eso, los contactos 1 y 2 se hicieron por evaporación de oro a una presión de  $2 \times 10^{-5}$  torr., y los contactos 3 y 4 se hicieron con pintura de plata. Los contactos



1-2-ELECTRÓDOS DE ORO

3-4-ELECTRÓDOS DE PLATA

5-SUBSTRATO DE VIDRIO CORNING

6-7-MULTÍMETROS DIGITALES FLUKE 8600 A

8-ELETROMETRO DIGITAL KEITLEY 616 C

9-FUENTE DE VOLTAJE d.c.

HEWLETT PACKARD 6215

FIG. 15- DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE PELICULAS DELGADAS DE SULFURO DE COBRE.

con pintura de plata en pocos días se oxidan haciendo que se transformen en no-ohmicos (rectificadores). Por lo tanto hay que hacer las medidas inmediatamente después de colocarlos.

Para realizar las medidas se conectó a los electrodos 1 y 2 una fuente de voltaje D.C. Hewlett - Packard 6215A y se aplicó una diferencia de potencial  $V_a$ , que se midió por medio de un multímetro digital Fluke 8600A, en paralelo. Se midió la diferencia de potencial  $V_m$  a través de los electrodos 3 y 4 con otro multímetro Fluke 8600A, y la corriente que circulaba a través de la muestra se midió con un electrometro Keitley 616C. Las medidas se hicieron en forma pulsada para evitar que la muestra se calentara, lo que podía alterar los resultados.

Haciendo uso de la relación  $\rho = V_m \omega t / I \lambda$ , se determinaron los valores de la conductividad; donde  $\lambda$  es la distancia entre los electrodos 3 y 4 ( $\approx 0.7$ cm.),  $\omega$  es el ancho de la muestra ( $\approx 1.25$ cm.) y  $t$  es el grueso. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla I-V

Las incertidumbres en los valores experimentales están en el intervalo de 3.5% a 6%. El error teórico que se tiene en las medidas de conductividad eléctrica se puede evaluar como sigue. En la determinación del grueso de las

muestras se tiene un error de 13% como fué mencionado en la sección anterior. En la medida del ancho se usó el mismo vernier, dando un error de 0.4% y en la medida de la distancia entre electrodos se tiene el 0.7%. Además, la incertidumbre que se tiene en los aparatos, representan un error de 1% para la corriente y 0.1% para el voltaje. Esto da un error teórico del orden de 15%, por lo cual las medidas de la conductividad eléctrica son confiables.

TABLA I - V

Muestra	$\rho_M (\Omega \cdot \text{cm})$	$\rho_M (\Omega \cdot \text{cm})^{-2}$
1	$(1.35 \pm 0.1) \times 10^{-1}$	$7.4 \pm 0.4$
2	$(1.02 \pm 0.05) \times 10^{-1}$	$9.8 \pm 0.5$
3	$(1.49 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	$67.2 \pm 2.5$
4	$(9.69 \pm 0.6) \times 10^{-3}$	$102.4 \pm 5.8$
5	$(3.58 \pm 0.1) \times 10^{-3}$	$279.6 \pm 9.8$

Los datos se graficaron por el método de mínimos cuadrados, obteniéndose la curva que se presenta en la figura (1-16). Esta curva nos indica un comportamiento lineal de la conductividad con el grueso de las muestras.

Recordando el proceso de fabricación, se puede inferir que al incrementar la cantidad de masa de cobre por evaporar, mayor cantidad de átomos de este elemento se perderán por reevaporación. Lo cual repercute en la concen-

tración de portadores de carga. Es decir, del comportamiento encontrada es de esperar que la concentración de portadores de carga "libre" (huecos) varfe de una forma análoga.

Una manera de verificar esta aseveración, es -- por medio del Efecto - Hall.



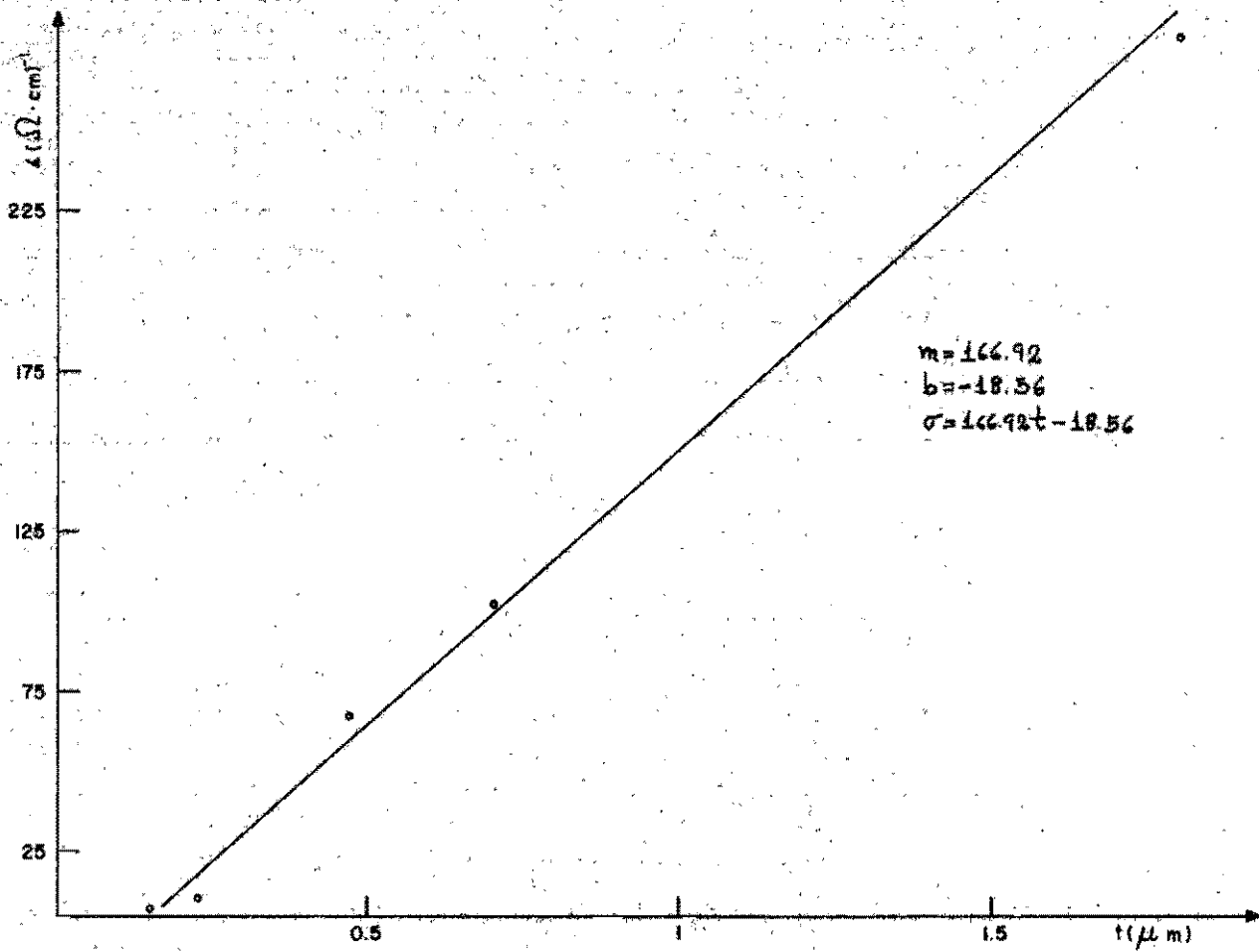


Fig. 1-16-Conductividad contra grueso.

### 1.3-b) Efecto Hall.

Del estudio de la conductividad eléctrica se puede ver que la concentración de portadores de carga y su movilidad no pueden obtenerse individualmente de las medidas realizadas, sino únicamente su producto (ver ecuación 1.3-67). Para poder determinar tanto  $\mu_{pt}$  como a P, falta conocer cualquiera de ellos. Para esto, se hizo uso del efecto Hall que permite conocer la concentración de portadores y su signo de carga. A partir de este dato se puede determinar el valor de la movilidad.

Supóngase que se tiene un semiconductor tipo P homogéneo en las condiciones que se indican en la figura (1.17) en el que circula una corriente eléctrica de densidad  $J$ .

El vector de intensidad de campo eléctrico  $\vec{E}$  coincide en sentido con el vector de densidad de corriente  $J$ . En estas condiciones, la superficie equipotencial que pasa por 1 y 2 está situada perpendicularmente a la dirección del campo eléctrico y por lo tanto, al vector  $J$ . Es por esto que la diferencia de potencial entre los puntos 1 y 2 será nula.

Si se aplica un campo magnético  $\vec{B}$  perpendicular a la dirección de la corriente, sobre una carga eléctri-

ca ( $q$ ) que se mueve a la velocidad  $v$ , actuará la fuerza de Lorentz

$$\vec{f} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}_0) \quad 1.3-76$$

La dirección de esta fuerza depende del signo del portador de carga y del producto vectorial de la velocidad con el campo magnético. Si la velocidad es perpendicular al campo magnético, por acción de la fuerza de Lorentz se desviarán los portadores de carga en dirección perpendicular a  $\vec{v}$  y  $\vec{B}_0$ . Debido a esto, se origina la separación espacial de las cargas originando un campo eléctrico. Este proceso continúa hasta que el campo eléctrico transversal  $V_h$ , (que se origina por la separación de los portadores de carga) origine una fuerza que actúe sobre ellos y equilibre la fuerza de Lorentz. Cuando se alcanza la condición de estado estacionario, estas fuerzas son iguales. A este fenómeno se le llama "Efecto Hall" y a la diferencia de potencial se le denomina voltaje Hall.

En las condiciones establecidas, la expresión (1.3-76) para la fuerza de Lorentz que siente un hueco es

$$\vec{f} = m_p^* \frac{d\vec{v}}{dt} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}_0), \quad 1.3-77$$

cuyas componentes tienen la forma (ver figura 1-17)

$$\frac{dV_x}{dt} = \frac{qE_x}{m_p^*} + \omega_0 V_y, \quad 1.3-78$$

$$y) \frac{dV_y}{dt} = \frac{qE_y}{m_p^*} - \omega_0 V_x, \quad 1.3-79$$

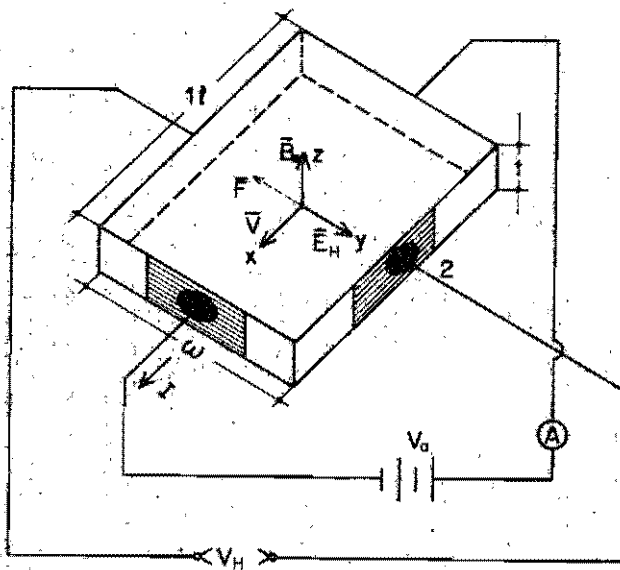


FIG. 1.1-MODELO PARA EL ANALISIS DEL EFECTO HALL, EN UNA PELICULA SEMICONDUCTORA TIPO 'P' HOMOGENEA.

con:

$$\omega_0 = \frac{qB_0}{m\gamma} \quad \text{y} \quad B_0 = B_z \quad . \quad 1.3-80$$

Si se multiplica por el número imaginario ( $i$ ) a -- (1.3-79) y el resultado se suma a (1.3-78), considerando -- que  $V = vx + ivy$ , y  $E = E_x + iE_y$  se obtiene

$$\frac{dV}{dt} = \frac{qE}{m\gamma} - i\omega_0 V \quad . \quad 1.3-81$$

Multiplicando por  $e^{i\omega_0 t}$  a ambos miembros de esta ecuación se tiene

$$\frac{d(Ve^{i\omega_0 t})}{dt} = \frac{qE}{m\gamma} e^{i\omega_0 t} \quad , \quad 1.3-82$$

y suponiendo que al tiempo  $t=0$  se aplican los campos, por lo que la velocidad de arrastre adquirida es  $V(t=0)=0$ , e -- integrando se obtiene

$$V = \frac{qE}{i\omega_0 m\gamma} (1 - e^{i\omega_0 t}) \quad . \quad 1.3-83$$

Los huecos cambian su velocidad al azar al sufrir una colisión regresando en promedio a la distribución de equilibrio. Si los campos eléctricos y magnéticos son de intensidad pequeña, entonces la velocidad de arrastre promedio que adquieren será también pequeña, comparada con la velocidad térmica media, de tal manera que la distribución de huecos respecto a la energía no es apreciablemente diferente de la distribución en equilibrio. Así, para determinar la expresión de la velocidad de arrastre promedio se procederá como sigue. Primero se evaluará la velocidad --

que adquiere un grupo de huecos que tienen la misma energía  $E$ , y por lo tanto, el mismo tiempo medio entre colisiones  $\bar{z}(E)$ . Y después se hará el promedio sobre toda la distribución de huecos.

Si al tiempo  $t=0$  se aplican los campos  $\bar{E}$  y  $\bar{B}_0$ , en un tiempo  $t$  un hueco puede adquirir una velocidad de arrastre  $V$  y si se tienen  $P_0$  huecos con la misma energía  $E$ , la velocidad que en conjunto adquieren es

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots, \quad 1.3-84$$

pero, si todos los huecos tuvieran una velocidad media  $\langle V \rangle_t$ , se tendría que

$$V = P_0 \langle V \rangle_t; \quad 1.3-85$$

sin embargo, existe cierta probabilidad de que entre los  $P_0$  huecos haya algunos que adquieran la misma velocidad  $V_i$  al tiempo  $t_i$ . Estos serán huecos que colisionan y cambian su velocidad al azar en el intervalo de tiempo comprendido entre  $t_i$  y  $t_i + dt$ . De acuerdo a la ecuación (1.3-26) su número es  $P dt / \bar{z}(E)$  y en principio, puede suceder lo mismo en cada velocidad, por lo cual

$$V = \left( \frac{P dt}{\bar{z}(E)} \right) V_1 + \left( \frac{P dt}{\bar{z}(E)} \right) V_2 + \dots = \int_0^{\infty} P V \frac{dt}{\bar{z}(E)} \quad 1.3-86$$

Sustituyendo en (1.3-85) la expresión (1.3-86)

para  $v$ , se obtiene

$$\langle V \rangle_t = \frac{1}{P_0} \int_0^{\infty} P_0 v e^{-\frac{t}{\bar{z}(E)}} \frac{dt}{\bar{z}(E)}; \quad 1.3-87$$

pero  $V$  está dada por (1.3-83), por lo cual

$$\langle V \rangle_t = \int_0^{\infty} \frac{qE}{2\omega_0 m_p^* Z(\epsilon)} (1 - e^{-i\omega_0 t}) dt = \frac{qE Z(\epsilon) / m_p^*}{1 + i\omega_0 Z(\epsilon)} \quad 1.3-88$$

Para distinguir entre los tiempos de colisión para huecos y electrones se acostumbra escribir a  $Z(\epsilon)$  como  $Z(\epsilon) = Z_p(\epsilon)$  cuando se trata de huecos.

La parte real e imaginaria de esta velocidad escribiendolas como  $v_x^{(e)}$  y  $v_y^{(e)}$  son

$$v_x^{(e)} = \frac{q Z_p(\epsilon)}{m_p^*} \left\{ \frac{E_x}{1 + \omega_0^2 Z_p^2(\epsilon)} + \frac{\omega_0 Z_p(\epsilon) E_y}{1 + \omega_0^2 Z_p^2(\epsilon)} \right\}; \quad 1.3-89$$

$$v_y^{(e)} = \frac{q Z_p(\epsilon)}{m_p^*} \left\{ \frac{-\omega_0 Z_p(\epsilon) E_x}{1 + \omega_0^2 Z_p^2(\epsilon)} + \frac{E_y}{1 + \omega_0^2 Z_p^2(\epsilon)} \right\}. \quad 1.3-90$$

Suponiendo que el campo magnético aplicado es de pequeña intensidad, entonces  $\omega_0^2 Z_p^2(\epsilon) \ll 1$  por lo que -- las ecuaciones anteriores se reducen a

$$v_x^{(e)} = \frac{q}{m_p^*} \left[ Z_p(\epsilon) E_x + \omega_0 Z_p^2(\epsilon) E_y \right]; \quad 1.3-91$$

$$v_y^{(e)} = \frac{q}{m_p^*} \left[ -\omega_0 Z_p^2(\epsilon) E_x + Z_p(\epsilon) E_y \right]. \quad 1.3-92$$

Promediando estas expresiones sobre la distribución de huecos total, tomando en cuenta la expresión ---

(1.3-36), se obtiene finalmente

$$\frac{\overline{v_x}}{\langle E \rangle} = \frac{\langle E v_x^{(e)} \rangle}{\langle E \rangle} = \frac{(q/m_p^*) \left\{ E_x \int_0^{\infty} Z_p(\epsilon) f_p(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon + \omega_0 E_y \int_0^{\infty} Z_p^2(\epsilon) f_p(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \right\}}{\int_0^{\infty} E f_p(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon}, \quad 1.3-93$$

y

$$\overline{U}_y = \frac{\langle E U_y^{(0)} \rangle}{\langle E \rangle} = \left( \frac{q}{m^*} \right) \frac{\left\{ \overline{E}_x \int_0^{\infty} (-\omega_0) E \overline{z}_p^2(\epsilon) \rho_p(\omega) g(\omega) d\omega + \overline{E}_y \int_0^{\infty} E \overline{z}_p(\omega) \rho_p(\omega) g(\omega) d\omega \right\}}{\int_0^{\infty} E \rho_p(\omega) g(\omega) d\omega}, \quad 1.3-94$$

pero, por definición los términos entre paréntesis son iguales a

$$\overline{U}_x = \frac{q}{m^*} \left[ \overline{z}_p(\epsilon) \overline{E}_x + \omega_0 \overline{z}_p^2(\epsilon) \overline{E}_y \right], \quad 1.3-95$$

$$\overline{U}_y = \frac{q}{m^*} \left[ -\omega_0 \overline{z}_p^2(\epsilon) \overline{E}_x + \overline{z}_p(\epsilon) \overline{E}_y \right]. \quad 1.3-96$$

Si el campo magnético es cero, es decir  $\omega_0 = 0$ , sucede que

$$\overline{U}_x = \frac{q \overline{z}_p(\epsilon)}{m^*} \overline{E}_x = \mu_p \overline{E}_x, \quad 1.3-97$$

y  $\overline{U}_y = 0$ , porque el campo eléctrico aplicado sóiamente tiene la componente  $\overline{E}_x$ . Comparando con la ecuación (1.3-38) se ve que son iguales, por lo que efectivamente  $\overline{U}_x$  corresponde a la velocidad de arrastre promedio. Si  $\omega_0$  es diferente de cero, las componentes de la densidad de corriente son

$$\overline{J}_x = qP \overline{U}_x = \frac{q^2 P}{m^*} \left[ \overline{z}_p(\epsilon) \overline{E}_x + \omega_0 \overline{z}_p^2(\epsilon) \overline{E}_y \right], \quad 1.3-98$$

$$\overline{J}_y = qP \overline{U}_y = \frac{q^2 P}{m^*} \left[ -\omega_0 \overline{z}_p^2(\epsilon) \overline{E}_x + \overline{z}_p(\epsilon) \overline{E}_y \right], \quad 1.3-99$$

pero la componente  $y$  de la corriente es cero, por lo cual

$$\overline{E}_y = \frac{q B_0}{m^*} \overline{E}_x \left( \frac{\overline{z}_p^2(\epsilon)}{\overline{z}_p(\epsilon)} \right) = \overline{U}_x B_0 \left( \frac{\overline{z}_p^2(\epsilon)}{(\overline{z}_p(\epsilon))^2} \right), \quad 1.3-99'$$

y recordando que  $\overline{U}_x = \overline{J}_x / qP = \overline{J} / q n \omega t$ , y de la geometría de la -



muestra  $E_y = V_H / w$ , por lo que

$$V_H = R_H \frac{B_z I}{t} \quad 1.3-100$$

$$\text{con } R_H = \frac{1}{qP} \left( \frac{\overline{v_d^2(t)}}{(\overline{v_d(t)})^2} \right) \quad 1.3-101$$

A  $R_H$  se le conoce como la constante Hall, y -- a partir de ella se calcula la concentración de portadores de carga de la muestra. Esta constante depende del mecanismo de dispersión de los huecos a través del término  $\left( \frac{\overline{v_d^2(t)}}{(\overline{v_d(t)})^2} \right)$ . Se sabe<sup>(15)</sup> que para dispersión por fonones acústicos, esta expresión adquiere el valor de  $3\pi/8$ . Ya que el semiconductor se supone a temperatura ambiente, la dispersión de los huecos será debido a fonones acústicos por lo que

$$R_H = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{qP} \quad 1.3-102$$

Como la conductividad eléctrica es igual a  $qP\mu_c$ , si se multiplica  $R_H$  por  $\sigma$  se obtiene

$$R_H \sigma = \frac{3\pi}{8} \mu_c \quad 1.3-103$$

y ya que la movilidad Hall se define como  $\mu_H = R_H \sigma$ , se tiene que

$$\mu_H = \frac{3\pi}{8} \mu_c \quad 1.3-104$$

Entonces, determinada  $\sigma$  se pueden hacer medidas de voltaje Hall para obtener  $R_H$ , y en consecuencia, la concentración de portadores de carga y las movilidades, tanto de Hall como de arrastre, por medio de la expresión anterior. Todo esto se cumple en un semiconductor homogéneo, sin --

embargo, siguiendo los pasos de las secciones anteriores se debe de determinar cómo se modifican estos resultados, al ser las muestras inhomogéneas.

Para esto, se extrae un renglón de la representación idealizada que se tiene de un semiconductor inhomogéneo en la figura (1-18). En esta situación, el campo eléctrico Hall que se genera sobre los  $N_1$  cristalitos está en la misma dirección que el campo eléctrico Hall que se genera en la barrera. Es decir, el voltaje Hall está en serie.

En condiciones de estado estacionario, la fuerza eléctrica debida a los campos eléctricos Hall balancea a la fuerza de Lorentz, por lo que  $F_x = F_y = 0$ ; es decir

$$q \bar{U}_{xc} B_0 = q E_{xc} \quad , \quad 1.3-105$$

para los  $N_1$  cristalitos en serie, y

$$q \bar{U}_{xb} B_0 = q E_{xb} \quad , \quad 1.3-106$$

para la barrera. Pero,  $\bar{U}_{xc} = J_{xc} / qP$  y  $\bar{U}_{xb} = J_{xb} / qP$ , por lo que--

sustituyendo a (1.3-58) y (1.3-60) en (1.3-105) y (1.3-106)

se obtiene

$$E_{xc} = \frac{V_{xc}}{L_c} = I_c B_0 / qP l_c t = R_{xc} B_0 I_c / t \quad , \quad 1.3-107$$

para los  $N_1$  cristalitos en serie, y

$$E_{xb} = \frac{V_{xb}}{L_b} = I_b B_0 / qP l_b t = R_{xb} B_0 I_b / t \quad , \quad 1.3-108$$

para la barrera.

Ya que el voltaje Hall en los cristalitos y en

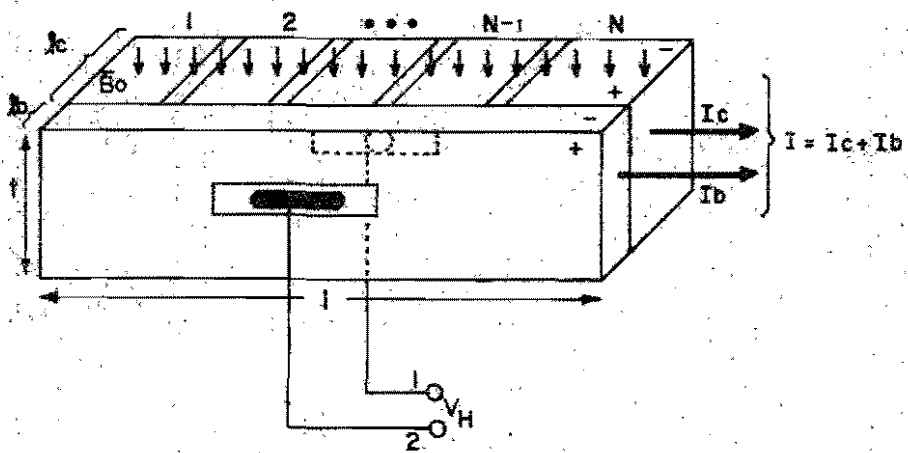


FIG.18-MODELO IDEALIZADO DE UN SEMICONDUCTOR INHOMOGENEO PARA EL ANALISIS DEL EFECTO HALL.

la barrera están en serie, quiere decir que el voltaje Hall-- que se detecta en los contactos 1 y 2 es

$$V_H = V_{Hc} + V_{Hb} = \frac{B_0}{t} [R_{Hc} I_c + R_{Hb} I_b] \quad 1.3-109$$

La muestra como ya se indicó, está constituida - por M renglones y cada renglón está en serie con su barrera respecto al voltaje Hall, por lo cual el voltaje Hall macros cópico es

$$V_{HM} = M(V_{Hc} + V_{Hb}) = \frac{B_0}{t} [R_{Hc} M I_c + R_{Hb} M I_b], \quad 1.3-110$$

y como  $I_M = I_c M \gg M I_b$ , se tiene que <sup>(26)</sup>

$$V_{HM} \cong R_{Hc} I_M B_0 / t \quad 1.3-111$$

De esto se concluye que el voltaje Hall macros cópico es una medida de la concentración de portadores de carga mayoritarios en los cristallitos (granos). Si se considera que los procesos de dispersión de huecos son debidos a - fonones acústicos, de manera similar a un monocristal (el -- efecto de dispersión por barreras a temperatura ambiente - se supone despreciable), entonces la constante de Hall ---

$R_{Hc}$ , será igual a

$$R_{Hc} = R_{HM} = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{\mu p} \quad 1.3-112$$

Análogamente a (1.3-103) se tiene que

$$\mu_H = R_{HM} \sigma_M = \frac{3\pi}{8} \mu_{pe} \quad 1.3-113$$

Por lo tanto, la movilidad Hall es una medida - directa de la movilidad efectiva de los huecos a través de

la película semiconductor que incluye el efecto de las barreras. Además, los parámetros macroscópicos son muy importantes debido a que pueden medirse directamente, caracterizan a la muestra e incluyen las propiedades y forma estructural de la misma.

El proceso experimental para obtener la constante Hall se explica a continuación:

Primero se aplicaron electrodos a las muestras al evaporar oro a una presión de  $2 \times 10^{-5}$  torr.; después con pintura de plata se colocaron los alambres para conexión como se indica en la figura (1-19).

El campo magnético aplicado fué generado por medio de un electroimán C.E.N.C.O. 79637-77 y su magnitud se midió con un gaussmetro marca Bell 240 que tiene una incertidumbre de 1% a escala completa y una incertidumbre en la lectura de 3/4%. El campo magnético aplicado fué de 4 y 6 Kilogauss. Se cambió de 4 a 6 Kilogauss para poder leer el voltaje Hall en el voltímetro utilizado. Con una fuente de voltaje H.P. 6215-A, se aplicó una diferencia de potencial a la muestra en observación, teniéndose corrientes de control de 0.5 a 5mA., que se midieron con un electrómetro Keitley 610C.

Para contrarrestar el efecto de que los electro

dos no estaban perfectamente alineados al medir el voltaje Hall, se alternó el sentido de la corriente y se usó la relación(17)

$$V_H = \frac{1}{2} [V(B_0^+, I_+) - V(B_0^+, I_-)] , \quad 1.3-114$$

para obtener un valor más exacto del voltaje.

Haciendo uso de la expresión (1.3-111) como

$$R_{HM} = \frac{V_{HM} t}{I_M B_0} = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{1}{qP} , \quad 1.3-115$$

se determinó la concentración de portadores y de la relación(1.3-113) junto con los valores de la conductividad eléctrica, obtenidos en la parte anterior, se calculó la movilidad Hall y la movilidad efectiva de arrastre  $\mu_{PE}$ . Los resultados obtenidos están indicados en la tabla 1-VI.

TABLA 1 - VI

R (cm/coulomb)	$P \times 10^{19}$ (h/cm <sup>3</sup> )	$\mu_H$ (cm <sup>2</sup> /volts.sec.)	$\mu_{PE} = (8/3\pi)\mu_H$
0.17 ± 0.006	4.33 ± 0.15	1.3 ± 0.1	1.1 ± 0.1
0.23 ± 0.010	3.14 ± 0.14	2.3 ± 0.2	1.9 ± 0.2
0.08 ± 0.010	9.68 ± 1.20	5.4 ± 0.9	4.6 ± 0.8
0.05 ± 0.003	14.69 ± 0.90	5.1 ± 0.6	4.4 ± 0.5
0.011 ± 0.001	66.91 ± 6.00	3.1 ± 0.4	2.6 ± 0.3

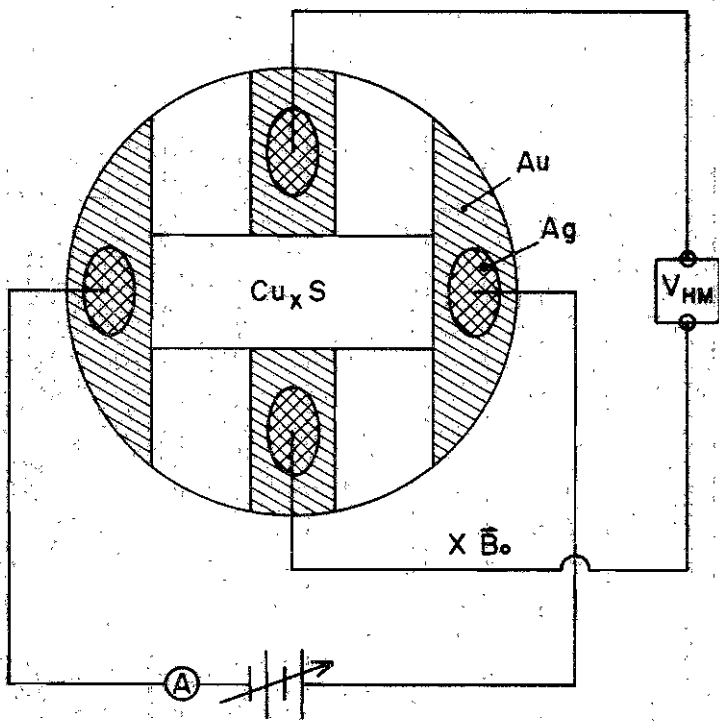


FIG. 11- DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA EFECTO HALL.

Las incertidumbres en estos valores experimentales están en el intervalo de 3.5% a 13% . El error teórico que se tiene en estas medidas se puede evaluar considerando que en la determinación del grueso de las muestras se tiene un error de 13% y en la medida del campo magnético , se tiene un error global del orden de 2%. Además, las incertidumbres que se tienen en los aparatos, dan un error de 1% para la corriente y 3% para el voltaje Hall. Esto representa un error teórico del orden de 19%, por lo cual las medidas experimentales son confiables.

En este experimento se comprobó que las muestras son efectivamente semiconductores tipo P, debido a que la polaridad de la diferencia de potencial  $V_H$ , así lo indicó.

Se graficaron los datos obteniéndose la curva que se presenta en la figura (1-20). En ésta, se puede observar que la concentración de portadores de carga libres varía proporcionalmente con el grueso de las muestras. Esto se puede explicar en base al proceso de elaboración.

Se sabe que el compuesto  $Cu_2S$  puede desviarse de la composición estequiométrica si en su superficie hay depositado un exceso de azufre<sup>(27)</sup>

En la elaboración de las muestras, el azufre se evapora sobre la superficie del cobre y después se incremen



ta la temperatura del sustrato hasta 200C por un tiempo de 8 horas, provocando que inicialmente se forme algún compuesto del sulfuro de cobre. Es decir, una parte del azufre ha pasado a ocupar lugares de la red de dicho compuesto y lo demás se mantiene en la superficie. Sin embargo, el exceso de azufre en la superficie junto con la temperatura del sustrato producen una activación en la difusión de iones de cobre ( $Cu$ ) lo que provoca la formación de vacancias y de iones  $Cu^{+}$ , que se forman para preservar la neutralidad eléctrica de la muestra. Este mecanismo crea un exceso de huecos en la banda de valencia. Además, el exceso de azufre coopera con enlaces covalentes incompletos, por lo que se tiene otro exceso de huecos en la banda de valencia. Son estos excesos los que le dan al  $Cu_xS$  el carácter de semiconductor tipo P.

Cuando se incrementa el grueso de las muestras, en la superficie habrá, comparativamente, mayor cantidad de azufre inicial, ocasionando que la concentración de vacancias y de enlaces incompletos se incrementen y en consecuencia, la concentración de huecos en la banda de valencia sea mayor.

Posteriormente, se graficaron los datos de movilidad  $\mu_{PE}$  contra el grueso y se obtuvo la curva que se in-

dica en la figura(1-21). Esta curva nos indica un máximo en la movilidad de los portadores a un grosor aproximado de  $0,5 \mu_m$ . Sin embargo, comparando los valores obtenidos con los reportados en la literatura ( $0,5$  a  $13 \text{cm}^2/\text{volts, seg}$ ) podemos decir que en magnitud, la movilidad de los portadores es prácticamente constante (3,4,8,11,12,13,20)

El que haya un máximo puede deberse a que el factor  $\text{Exp}(-q\phi/KT)$  en las muestras de grosor  $0,44 \mu_m$  sea mínimo. Es decir, la altura de la barrera de potencial en la región de contacto P-P-P (ver figura 1-13b) es la menor en comparación con las otras muestras.

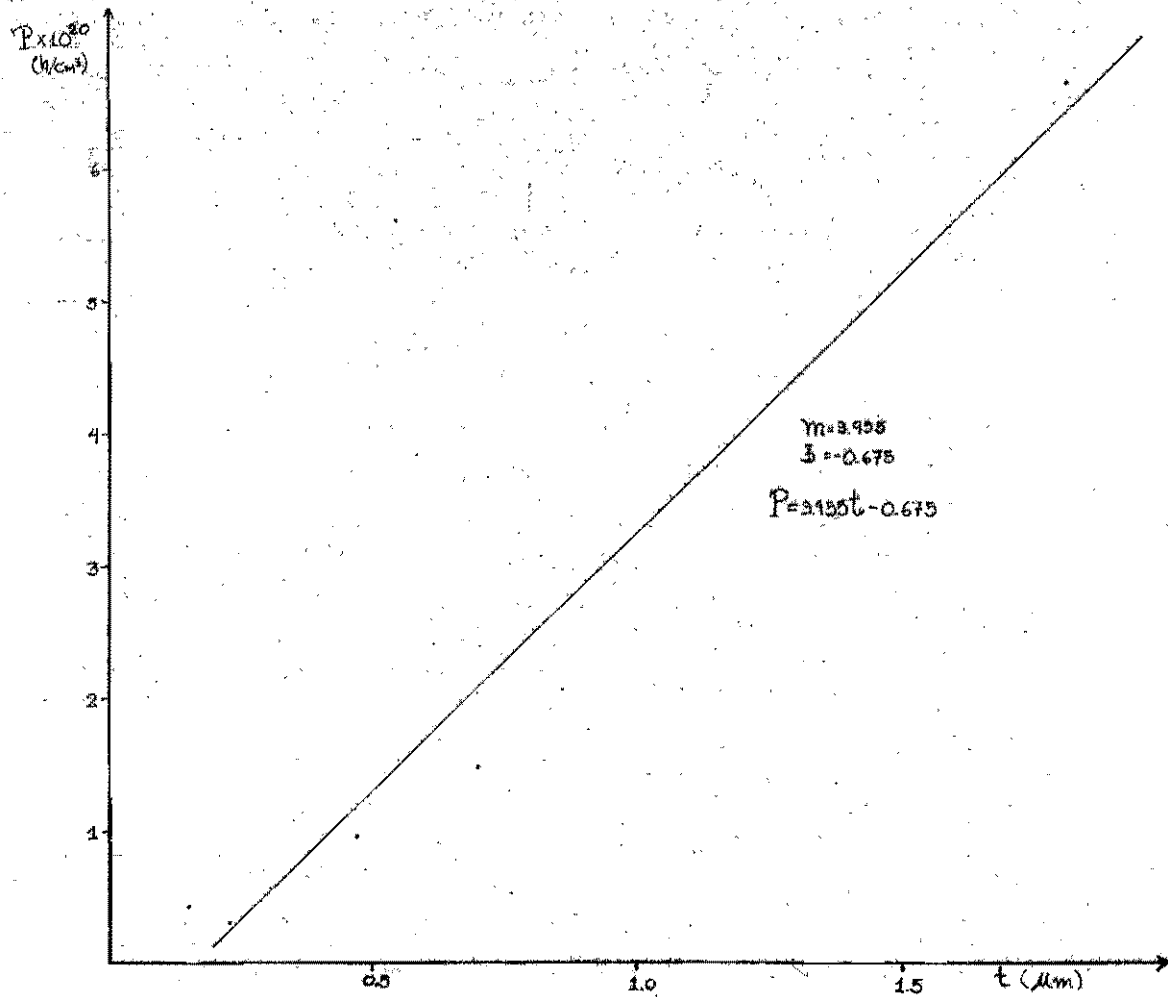


Fig. 1-20.-Concentración contra grueso.

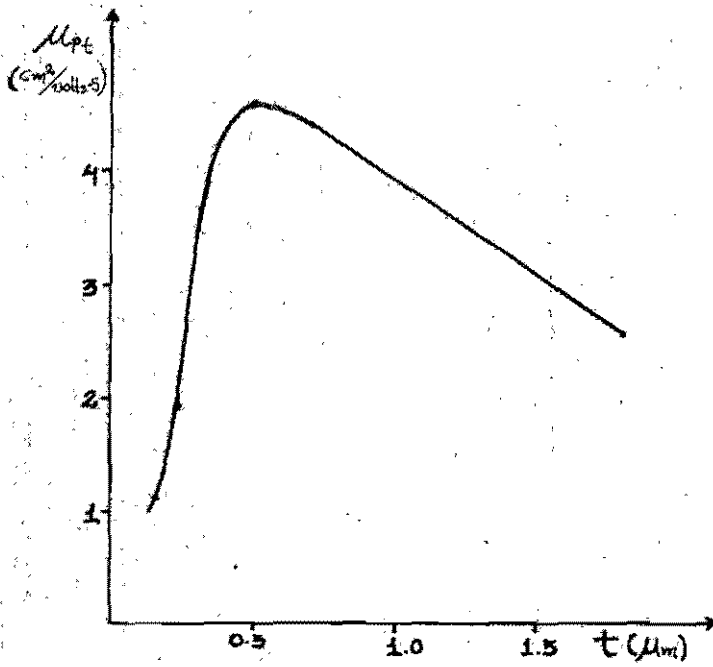


Fig 1-21-- Movilidad contra grueso.

## DISCUSION.

Los resultados obtenidos en este capítulo nos permiten aclarar un poco sobre por qué las celdas solares de  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$  fabricadas en los laboratorios del C.I.M., en los pasados años (de 1974 a la fecha), sufren degradación en sus características fotovoltaicas.

Como puede verse en los diagramas de fase (ver figuras 1-1 y 1-2), casi todos los compuestos de sulfuro de cobre tienen transformaciones de fase a baja temperatura ( $T < 100\text{C}$ ). Entonces, cuando una celda fotovoltaica de este tipo se coloca bajo la radiación solar, parte de ésta se absorbe en la película de sulfuro de cobre, generando pares electrón-hueco, y parte la absorbe la red cristalina. Esto último ocasiona que se incremente la temperatura de la celda, lo que a su vez provoca cambios de fase. Al efectuarse estos cambios de fase algunos compuestos se transforman de acuerdo a lo presentado en la sección 1.1; dejando como residuos iones de cobre libres que se difunden a través del material. Algunos de éstos llegarán a la película de sulfuro de cadmio; en donde, por la energía que adquirieron, desplazarán a los átomos de cadmio ocasionando finalmente lo que se conoce como "trayectorias de corto-circuito" o bien "filamentos de cobre".  
(1,3,12)

Los filamentos de cobre se van formando paulatinamente a medida que transcurre el tiempo, hasta llegar a -- formar un conglomerado de trayectorias de baja resistividad a través de la heterounión P-N, que existe en la región de contacto entre las películas semiconductoras. Esto ocasiona -- que se incremente considerablemente lo que se conoce como "corriente de fuga"<sup>(12)</sup>, que va en sentido opuesto a la fotocorriente de la celda. Dicha corriente se manifiesta experimentalmente como una disminución en la fotocorriente a -- corto-circuito de la celda. En consecuencia, como transcurre el tiempo la concentración de filamentos de cobre se va incrementando y puede, en ciertos casos, llegar a degradar a la celda completamente.

Todo lo anterior sucede debido a que la película de sulfuro de cobre no está constituida por una sola fase; -- por lo cual, es necesario determinar algún proceso de elaboración que cumpla con este requisito y que a la vez, uniformise a las películas respecto al tamaño de grano, conductividad eléctrica y concentración de portadores de carga mayoritarios.

Existen diferentes métodos para lograrlo. Los que han reportado mejores eficiencias y resultados son; J. J. Löfferski et al.<sup>(16)</sup> y F. Pfisterer et al.<sup>(31)</sup> Estos consisten en lo

siguiente: En el primero, se evapora cobre ultrapuro (6N) sobre un sustrato de vidrio pyrex, a una presión del orden de  $10^{-6}$  torr., y, posteriormente, se va introduciendo ácido sulfúrico en dosis conocidas. Al hacer esto, se incrementa la temperatura del sustrato a 300C y se va detectando el cambio de transmitancia a través de la muestra, hasta lograr obtener la transmitancia correspondiente a la fase Chalcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ).

Determinado el proceso anterior, el sustrato de vidrio se cambia por otro que contiene a la película de CdS y se procede de la misma forma, hasta obtener celdas solares de  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ . Según lo reportado, estas celdas ya no presentan degradación. Los inconvenientes de este método son los siguientes: el tiempo de elaboración resulta ser del orden de 12 horas y la eficiencia es pequeña (de 0.1 a 1%).

El segundo método, consiste en hacer las celdas por el método tradicional y, posteriormente, evaporar una película de cobre del orden de 100 a 150 Å. Finalmente, se hornea a una temperatura de 140C en aire por 30 minutos. Con esto se ha logrado obtener la película semiconductor tipo P con una composición de  $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{S}$ , que no presenta degradación y las celdas tienen buena eficiencia (~7%). Este es el método que desde mi punto de vista debe de abordarse, ya que no es tan complicado como el otro y las celdas

son más eficientes.



## CAPITULO 2.

### Propiedades Ópticas y Longitud de Difusión de Electrones.

#### INTRODUCCION.

Debido a las aplicaciones que se proponen dar a los resultados que se obtengan en esta investigación, se puede considerar a este capítulo como la parte medular. Ya que, la eficiencia de las celdas fotovoltaicas está íntimamente relacionada con las propiedades ópticas de la película semiconductor sobre la cual incide la radiación solar. Así como, con el grueso de la misma y con la longitud de difusión de portadores de carga minoritarios. (2, 8, 29, 31, 37) Este último parámetro es muy importante en dichas películas, debido a que nos indica la distancia óptima en la cual los portadores de carga contribuyen eficientemente en el proceso de conversión de energía solar a energía eléctrica.\*

En la primera parte, se analizarán las propiedades ópticas de las muestras de sulfuro de cobre que son relevantes para su aplicación a celdas solares. Esto es, los coeficientes de absorción luminosa y los procesos de absorción, tanto directo como indirecto. (8) Posteriormente, en la segunda parte se tratará el problema de la determinación de la longitud de difusión de electrones, tanto teórico como experimentalmente. Y por último, de los resultados obte-

nidos se inferirán condiciones de optimización de esta película, enfocadas hacia su aplicación en celdas solares de sulfuro de cobre - sulfuro de cadmio.

\*Referencias (39,40,41,42,43,44,45,46).

## 2.1. - Propiedades Ópticas.

### Absorción y Transmisión.

El análisis de los espectros de absorción y transmisión de una muestra semiconductor, permite obtener información sobre el ancho de la banda de energía prohibida y sobre el tipo de transiciones que presentan directas o indirectas y algunas veces, de ambas.

Cuando un haz de radiación luminosa monocromática incide sobre un material semiconductor, su intensidad disminuye debido a la reflexión y absorción.

La fracción de luz reflejada en la superficie da la reflectancia  $R$  como

$$R = I_r / I_o \quad , \quad 2.1-1$$

donde  $I_o$  e  $I_r$  son las intensidades de la luz incidente y reflejada, respectivamente. A la variación de  $R$  con la frecuencia o con la longitud de onda de la intensidad incidente se le denomina espectro de reflexión.

Para analizar el espectro de absorción y transmisión de un material semiconductor se considerará el modelo esquematizado en la figura (2-1).

Como se sabe la cantidad de energía absorbida en una capa de grueso  $dx$  del material, es proporcional a

la intensidad incidente  $I$  y a  $dx$ , por lo que, sin considerar la reflexión se tiene

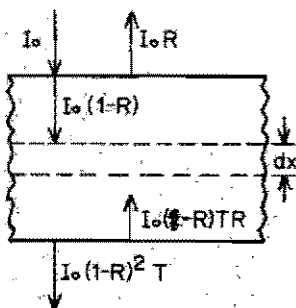


FIG. 1. MODELO PARA EL ANALISIS DE LA TRANSMISION Y REFLEXION DE LA LUZ EN UNA PELICULA SEMICONDUCTORA.

$$-dI = \alpha I dx \quad 2.1-2$$

donde la constante de proporcionalidad  $\alpha$  expresa la cantidad de energía del haz absorbida por la capa del material, por lo cual se le llama coeficiente de absorción.

Integrando (2.1-2) se

obtiene

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad 2.1-3$$

con  $d$ , el grueso de la película. A la variación de  $\alpha$  con la frecuencia o con la longitud de onda se le denomina espectro de absorción.

Si se supone que en el material hay  $N$  centros de absorción por unidad de volumen y se designa por  $\sigma$  a la sección eficaz de absorción de un fotón por unidad de tiempo por centro, entonces la longitud media de recorrido libre de un fotón en este medio absorbente es

$$l_f = (\sigma N)^{-1} \quad 2.1-4$$

mientras que el factor de absorción  $\alpha$  es igual a la probabilidad de absorción por unidad de longitud, por lo que

$$\alpha = \frac{1}{\lambda} = \sigma N \quad 2.1-5$$

En el semiconductor pueden existir centros de absorción de diferente naturaleza, por ejemplo Ni centros de cada tipo con sección eficaz  $\sigma_i$ , entonces se tendrá que

$$\alpha_i = \sigma_i N_i \quad 2.1-6$$

y por lo tanto, el coeficiente de absorción total de la muestra será

$$\alpha = \sum_i \alpha_i = \sum_i \sigma_i N_i \quad 2.1-7$$

Es decir, el espectro total de absorción será la suma de los distintos espectros de absorción correspondientes a los centros de diferente naturaleza. Este resultado es muy importante ya que, como se verá después (espectros de transmisión experimental), las muestras de sulfuro de cobre, al estar constituidas por fases de composición estequiométrica diferente; presentan espectros de absorción y transmisión que cumplen con esta regla.

Ahora bien, si la intensidad de la radiación incidente es  $I_0$ , la intensidad que se refleja en la superficie es  $I_0R$  y una fracción  $I_0(1-R)$  penetra al material en donde, después de atravesar la película se ve reducida a una frac-

ción  $(1-R)T$ .

Donde  $T$  es la transmitancia y se define como el cociente entre la intensidad del haz transmitido y el haz incidente, es decir  $T = I_T / I_o$ . Pero, al llegar a la superficie inferior de la película, la intensidad  $(1-R)T$  es a su vez parcialmente reflejada con una intensidad  $(1-R)TR$  que llega a la superficie superior disminuida por un factor  $(1-R)RT^2$  de la intensidad original  $I_o$ , la cual sufre otra reflexión aumentando la reflexión primaria en la cantidad  $I_o(1-R)^2RT^2$ . Repitiéndose este ciclo un número infinito de veces, se obtiene que la contribución de todas estas reflexiones será

$$I_o R^* = I_o R + \sum_n \frac{I_o (1-R)^2}{R} (R^2 T^2)^n, \quad 2.1-8$$

donde  $R^*$  es la reflectancia aparente.

Para materiales semitransparentes como es nuestro caso,  $R$  y  $T$  resultan ser menores que la unidad, por lo que el valor de la suma se reduce a

$$I_o R^* = I_o R + \frac{I_o (1-R)^2}{1-R^2 T^2} R T^2. \quad 2.1-9$$

Entonces, la reflectancia aparente ( $R^*$ ) de la muestra es

$$R^* = R \left\{ 1 + \frac{T^2 (1-R)^2}{1-R^2 T^2} \right\}. \quad 2.1-10$$

Por otro lado, la intensidad que penetró es  $(1-R)I_o$  y la que emerge por la superficie inferior es

2  
 $I_0(1-R)^2 T$ . Repitiendo el ciclo un número infinito de veces y tomando las mismas consideraciones que anteriormente, se tiene que

$$I_0 T^* = I_0 (1-R)^2 T \sum_{n=0}^{\infty} (R^2 T^2)^n, \quad 2.1-11$$

y reduciendo el valor de la suma,

$$I_0 T^* = \frac{I_0 (1-R)^2 T}{1-R^2 T^2} \quad 2.1-12$$

Se tiene que la transmitancia aparente ( $T^*$ ) es igual a

$$T^* = T \frac{(1-R)^2}{1-R^2 T^2} \quad 2.1-13$$

De esta expresión se deduce que en un experimento en el que se mide realmente  $T^*$ , como es usual en las medidas del espectro de transmisión, los resultados serían erróneos si se interpretan simplemente como  $T$ . Sin embargo, cuando la reflexión de una sustancia translúcida es pequeña, el error que se introduce será despreciable.

La transmitancia se define como

$$T = I_t / I_0 = \bar{E}^{\alpha d} \quad 2.1-14$$

de acuerdo con la expresión (2.1-3). Por esto (2.1-13) adquiere la forma

$$T^* = \frac{(1-R)^2 \bar{E}^{\alpha d}}{1-R^2 \bar{E}^{2\alpha d}} \quad 2.1-15$$

Si se conoce el valor de  $R$  y se sustituye en -- (2.1-15) y el resultado se compara con (2.1-14) se puede --

determinar el error que se introduce si se considera en las medidas experimentales  $T^*$  como  $T$ .

A continuación se expondrán brevemente los procesos de absorción intrínseca de la radiación luminosa en muestras semiconductoras. Primeramente se describirá la absorción intrínseca a "banda directa" y después, se describirá la absorción intrínseca a "banda indirecta".

En el proceso de absorción intrínseca, se considera que un electrón de valencia absorbe la energía  $h\nu$  de un fotón (con  $\nu$  la frecuencia y con  $h$  la constante de Planck), -- igual o mayor que el ancho de la banda de energías prohibidas, por lo cual transita hacia la banda de conducción. Para analizar este proceso se debe considerar la estructura de bandas de energía. Los semiconductores que cumplen con (1.3-22), cuyas bandas de valencia y conducción poseen simetría esférica; i.e., las masas de huecos y electrones -- son constantes, se clasifican en dos tipos.

El primer tipo es cuando  $E(\vec{k}_0) = \bar{0}$ , es decir, el punto de mínima energía en la banda de conducción, corresponde al punto para el cual  $\vec{k}_{m\bar{0}} = \bar{0}$  y el máximo en la banda de valencia, caracterizado por  $\vec{k}_{m\bar{0}}$ , están dispuestos en el mismo punto, pero separados por el ancho de la banda de energías prohibidas (ver figura 2-2). A este tipo de semicon



ductores se les denomina de "banda directa". El segundo tipo es cuando el mínimo de energía en la banda de conducción, caracterizado por  $\bar{k}_{min}$ , no coincide con el máximo en la banda de valencia, sino que está recorrido en la cantidad  $E(\bar{k}_0)$  respecto al máximo en la banda de valencia. A este tipo de semiconductores se le denomina de "banda indirecta" (ver figura 2-3).

Las transiciones de los electrones a través de la banda prohibida, por consideración de la energía, ocurrirán primero entre los extremos de las bandas de valencia y conducción; es decir, para valores de  $\bar{k}$  próximos a cero.

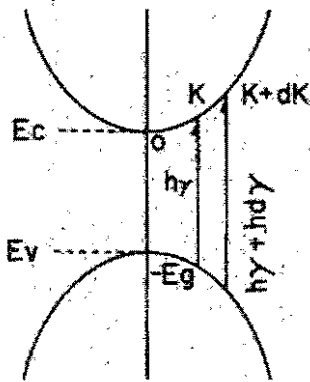


FIG. 2. MODELO PARA EL ANÁLISIS DE ABSORCIÓN INTRÍNSECA POR TRANSICIONES DIRECTAS EN UN SEMICONDUCTOR A "BANDA DIRECTA"

Como el vector de onda de un fotón es pequeño respecto al del electrón, entonces se puede despreciar y por el principio de conservación del momento, se tiene que

$$\Delta k = k' - k \approx 0 \quad \text{ó} \quad k' = k, \quad 2.1-16$$

donde  $\bar{k}$  es el vector de onda inicial. A este tipo de transiciones se les denomina "transiciones directas".

Se empezará por anali-

zar las transiciones interbandas directas. Para esto, supón-  
gase que las transiciones se llevan a cabo para electrones  
en la banda de valencia cuyo vector de onda está entre  $\bar{k}$  y  
 $\bar{k} + d\bar{k}$  (ver figura 2-2). En esta situación, por el principio  
de conservación de la energía, se tiene que la energía del -

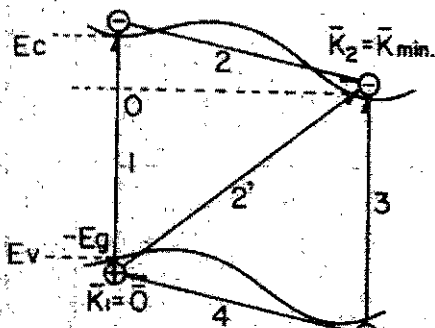


FIG.2-2: MODELO PARA EL ANALISIS DE  
ABSORCIÓN INTRINSECA POR TRANSI-  
CIONES INDIRECTAS EN UN SEMICONDU-  
TOR DE BANDAS INDIRECTAS\*

fotón absorbido  $h\nu$  se --  
puede expresar como (18)

$$h\nu = E_c(\bar{k}) - E_v(\bar{k}) \quad 2.1-17$$

$$= E_c(0) - E_v(0) + \frac{\hbar^2 \bar{k}^2}{2} \left( \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right),$$

o bien

$$h\nu = E_g + \frac{\hbar^2 \bar{k}^2}{2m_r^*}, \quad 2.1-18$$

donde  $E_g = E_c(0) - E_v(0)$  es

el ancho de la banda de -  
energías prohibidas y

$$m_r^* = \frac{m_c^* m_v^*}{m_c^* + m_v^*}, \quad \text{es la -}$$

masa efectiva reducida

del electrón y del hueco.

El factor de absorción  $\alpha$ , de acuerdo a (2.1-5)  
es inversamente proporcional a la longitud de recorrido li-  
bre  $l_e$ , cuya magnitud a su vez se determina por la velo-  
cidad de movimiento  $v_f$  del fotón en el material y el tiem-  
po de recorrido libre medio de éste,  $\bar{\tau}_e$ ; es decir,

$$\alpha = \frac{1}{l} = \frac{1}{4\pi^2} = g(\hbar)\bar{v}/c \quad , \quad 2.1-19$$

donde  $g(\hbar) = 1/\bar{v}_g$ , es la probabilidad de absorción del fotón por unidad de tiempo y  $\bar{v}_g = c/\bar{v}$ , con  $c$  la velocidad de la luz y  $\bar{v}$  el índice de refracción del material.

La probabilidad de absorción del fotón con energía en el intervalo de  $\hbar\omega$  a  $\hbar\omega + \hbar d\omega$  es proporcional a la probabilidad de transición  $P(K)$  y al número de estados de energía en la banda de valencia  $N(E)$  en el intervalo de  $-E_g - E$  hasta  $-E_g - E - dE$ , por lo cual,

$$g(\hbar)d\hbar = 2P(K)N(E)dE \quad . \quad 2.1-20$$

Aquí el coeficiente 2 tiene en cuenta las dos posibles direcciones de polarización de la luz. De acuerdo a (1.3-23) para la densidad de estados en la banda de valencia, (2.1-20) adquiere la forma

$$g(\hbar) = 2P(K)4\pi \left(\frac{2m^*}{\hbar}\right)^{3/2} (E_0 - E)^{1/2} \frac{dE(E)}{d\hbar} \quad , \quad 2.1-21$$

y haciendo uso de las expresiones (2.1-18) y  $E_g(K) = E_v(E) - \frac{\hbar^2 K^2}{2m^*}$  se obtiene

$$g(\hbar) = \frac{2P(K)(2m^*)^{3/2}}{\pi \hbar^2} (\hbar\hbar - E_g)^{1/2} \quad . \quad 2.1-22$$

Para las transiciones directas, se tiene que la probabilidad de transición  $P(K)$  es prácticamente constante. Por eso, la dependencia del coeficiente de absorción  $\alpha$  con la energía es de la forma

$$\alpha = \frac{2\sqrt{\pi}(2m)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^2 c} P(h\nu - E_g)^{1/2} = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad 2.1-23$$

donde A es una constante. De aquí se deduce que  $\alpha^2$  ha de presentar experimentalmente una dependencia lineal respecto a la energía de los fotones incidentes. Sin embargo, esto será en un cierto intervalo de energías del fotón ya que este modelo es válido sólo cuando el vector de onda  $\vec{k}$  del electrón no difiere mucho de  $\vec{k}_{\text{mín}}$  de la banda de conducción.

En ciertos casos, como el nuestro, la absorción intrínseca se presenta pero de tal manera que ocurre sin la conservación del momento del electrón en el sentido en que se vió anteriormente. A este tipo de absorción intrínseca se le llama "transiciones indirectas".

Estas consisten en procesos en que un electrón interactúa, no sólo con el fotón, si no también con las oscilaciones de la red. Es decir, en estas transiciones se tiene la emisión o la absorción de un fotón (18)

Para analizar este tipo de transiciones se considera que en el proceso de transición, el electrón pasa por una serie de estados intermedios en los que tiene un tiempo de estadía muy pequeño. La conservación de la energía se cumple para la transición en conjunto y la conservación del momento para cada transición entre estados intermedios.

(ver figura 2-3). Considerando que la transición indirecta se lleva a cabo desde  $\bar{k}_1 = \bar{0}$  hasta el estado con  $\bar{k}_2 = \bar{k}_{\text{mín}}$ , se tienen entonces dos posibles trayectorias:

1) Cuando el electrón está en el extremo superior de la banda de valencia con  $\bar{k}_1 = \bar{0}$ , al ser excitado por la luz, pasa a un estado de igual vector de onda en la banda de conducción (paso 1). Pero por ser este estado más energético que el estado con  $\bar{k}_2 = \bar{k}_{\text{mín}}$ , el electrón después de un cierto tiempo de estadía, transita a este estado (paso 2), emitiendo en el proceso un fonón.

2) Cuando al absorber un fotón, un electrón que está en un estado de menor energía que el estado  $\bar{k}_1 = \bar{0}$ , transita directamente al estado en conducción pero con  $\bar{k}_2 = \bar{k}_{\text{mín}}$  (paso 3), el hueco creado en la banda de valencia se encuentra en un estado de mayor energía que el estado con  $\bar{k}_1 = \bar{0}$  -- por lo que, después de un cierto tiempo, el hueco transita a este estado pero emitiendo en el proceso un fonón (paso 4).

Designando por  $E_p$  la energía del fonón, la energía del fotón necesaria para una transición indirecta será

$$h\nu = E_g - E_p \quad ; \text{ con absorción de fonón } \quad 2.1-24$$

$$h\nu = E_g + E_p \quad ; \text{ con emisión de fonón } \quad 2.1-25$$

Por ésto, el coeficiente de absorción para transiciones indirectas  $\alpha_2$  consta de dos términos relacionados --

con la absorción ( $\alpha_a$ ) y la emisión ( $\alpha_e$ ) de un fonón i.e.,

$$\alpha_i = \alpha_a + \alpha_e \quad 2.1-26$$

Considerando a (2.1-24) y (2.1-25) se tiene --  
que

$$\alpha_a = 0 \quad \text{si } h\nu < E_g - E_f \quad , \quad 2.1-27$$

$$\alpha_e = 0 \quad \text{si } h\nu < E_g + E_f \quad . \quad 2.1-28$$

Para calcular el coeficiente de absorción, para este caso, se va a suponer que la transición se efectúa de -- acuerdo a la consideración (2). Suponiendo que la energía del electrón de valencia es  $-E_g - E_f$  y  $E$  la energía del electrón en el estado de la banda de conducción, entonces por conservación de la energía y considerando que puede haber absorción ó emisión de un fonón se tiene que

$$h\nu = E_c(\omega) - E_v(\omega) \pm E_f = E_c(\omega) + E_f - E_v(\omega) \pm E_f = E_g + E_f \pm E_f \quad , \quad 2.1-28$$

donde  $E$  es la energía que adquiere el electrón en la banda de conducción arriba de cero. El máximo de energía que -- puede adquirir este electrón en esta transición es

$$E_m = h\nu - E_g \pm E_f \quad . \quad 2.1-29$$

Aquí el signo positivo se refiere a la absorción y el negativo a la emisión del fonón.

El número de estados en la banda de valencia, que se tienen entre  $-E_g - E_f$  y  $-E_g - E_f - dE_f$  es igual a

$$N(E_f) dE_f = 4\pi \left( \frac{2m_0^3}{h^3} \right)^{1/2} (E_v - E_c)^{1/2} dE_f = \alpha^v E_f^{1/2} dE_f \quad , \quad 2.1-30$$

donde  $a'$  es una constante. Sustituyendo en esta expresión el valor de  $E'$  que tiene en (2.1-28) se obtiene

$$N(E')dE' = a' (h\nu - E_g - E \pm E_p)^{1/2} dE', \quad 2.1-31$$

y

$$dE' = h d\nu \quad 2.1-32$$

El número de pares de estados  $N(h)d\nu$ , entre los cuales se pueden producir transiciones indirectas con la absorción ó emisión de fonones con la frecuencia en el intervalo desde  $h$  hasta  $\nu+d\nu$  depende tanto del número de estados en la banda de valencia  $N(E')dE'$ , como del número de estados en la banda de conducción  $N(E)dE$ , es decir

$$N(h)d\nu = N(E')dE' N(E)dE = a' a E^{1/2} E'^{1/2} dE dE', \quad 2.1-33$$

donde  $a$  es una constante.

El número total de pares de estados  $N(h)d\nu$  se puede obtener al integrar la expresión anterior según la energía  $E$  de la banda de conducción, en la cual un electrón en el momento de la transición puede ocupar un estado de energía en la banda de conducción de 0 a  $E_m$ . Como resultado se tiene

$$\begin{aligned} N(h)d\nu &= a a' h d\nu \int_0^{E_m} (h\nu - E_g - E \pm E_p)^{1/2} E^{1/2} dE \\ &= a a' h d\nu \int_0^{E_m} (E_m - E)^{1/2} E^{1/2} dE = a a' h d\nu \frac{\pi E_m^2}{8} = A E_m^2 d\nu, \end{aligned} \quad 2.1-34$$

siendo  $A$  una constante.

Entonces, el coeficiente de absorción para este

tipo de transiciones con absorción de un fonón es proporcional a la densidad de aquellos estados, en los cuales se cumplen las transiciones; i.e., al número de pares de estados  $N(H)dH$  y a la probabilidad relativa de absorción del fonón o sea, a la cantidad de fonones  $N_p$  con energía  $E_p$ . De acuerdo a la teoría de las vibraciones de la red, su número es (15)

$$N_p = \frac{1}{e^{E_p/kT} - 1} \quad , \quad 2.1-35$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $E_p$  la energía de los fonones y  $T$  la temperatura. Por lo cual, el coeficiente de absorción es

$$\alpha_a \sim N(H)P(H)N_p = \frac{B(h\nu - E_g + E_p)^2}{e^{E_p/kT} - 1} ; (h\nu > E_g - E_p) \quad , \quad 2.1-36$$

y

$$\alpha_a = 0 ; (h\nu < E_g - E_p) \quad , \quad 2.1-37$$

donde  $P(H)$  es la probabilidad de transición del electrón y  $B$  una función que depende débilmente de la frecuencia.

Si la transición se efectúa con la emisión de un fonón de energía  $E_p$ , el número de fonones se incrementa en uno, por lo que ahora se tiene

$$\alpha_e \sim N(H)P(H)(N_p + 1) = \frac{B(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - e^{-E_p/kT}} ; (h\nu > E_g + E_p) \quad , \quad 2.1-38$$

y

$$\alpha_e = 0 ; (h\nu < E_g + E_p) \quad . \quad 2.1-39$$

Por consiguiente, el factor de absorción para las transiciones indirectas entre bandas tiene la forma



$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e = B \left[ \frac{(h\nu - E_g + E_p)^2}{e^{E_p/kT} - 1} + \frac{(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - e^{-E_p/kT}} \right] \delta(h\nu) E_g \mp E_p. \quad 2.1-40$$

La representación gráfica de esta ecuación en función de  $h\nu$  tiene dos porciones rectilíneas, como se indica en la figura (2-4). La recta 1 corresponde a la dependencia  $\alpha_e^{1/2}$ , que se corta con el eje de las abscisas en el punto  $h\nu = E_g + E_p$ . La recta 2 caracteriza la dependencia  $\alpha_a^{1/2}$  y se corta con el eje de abscisas en el punto  $h\nu = E_g - E_p$ . La longitud del segmento entre los dos puntos de intersección de las rectas con el eje  $h\nu$  es igual a  $2E_p$ . En el centro de este segmento se encuentra el punto en el cual  $h\nu = E_g$ . Por eso, al determinar experimentalmente el coeficiente de absorción, se puede determinar el ancho de banda de energía prohibida (13)

Se han analizado los tipos de absorción óptica intrínseca por medio de transiciones directas e indirectas debido a que son los tipos de absorción que se estudian experimentalmente en las muestras de sulfuro de cobre.

A continuación se describe el proceso que se siguió para determinar el coeficiente de absorción de las muestras semiconductoras de  $\text{Cu}_x\text{S}$ , así como del ancho de banda de energía prohibida que presentan.

Las medidas de absorción y transmisión se obtu-

vieron por medio de un espectrofotómetro Coleman EPS-3T - Hitachi, que registra la información de un doble haz de luz: uno corresponde al que proviene de la muestra por analizar y el otro pasa a través de un material de referencia.

Inicialmente se procedió a calibrar el aparato. - Para ésto, se colocó un vidrio córning de los utilizados como sustratos en la trayectoria de cada haz y se calibró el - cero y la lectura de escala completa. Después, se substituyó uno de los vidrios por otro que contenía a la muestra y el - otro se dejó para eliminar el efecto del sustrato.

Este espectrofotómetro tiene la capacidad de tra- bajar en el intervalo de 1700 hasta 26000 Å . Sin embargo, considerando que la aplicación inmediata de los resultados de este estudio será en celdas solares de Cd-Cu<sub>x</sub>S, sólamente se utilizó en el intervalo de 3400 a 15000 Å que coincide en su mayor parte con el intervalo en el cual el espectro solar tiene una mayor emisión de energía. La luz provino de una lámpara de tungsteno y pasó por un monocromador que - proporciona un haz monocromático con una incertidumbre de ±15Å. La variación de la longitud de onda de esta luz se - efectúa de manera automática. La respuesta se amplifica por medio de un tubo fotomultiplicador en la región del espectro de 3400 a 7000 Å y por medio de una fotocelda de PbS en.

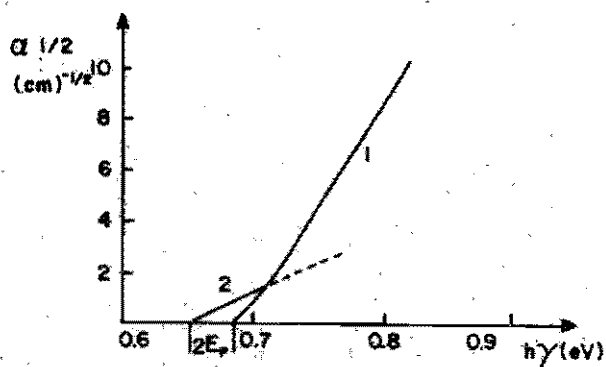


FIG. 2-1: DEPENDENCIA DE  $Q^{1/2}$  RESPECTO A LA ENERGIA DE FOTONES INCIDIENDO EN UNA MUESTRA DE GERMANIO.

la región de 7000 a 15000 Å. Por esta razón, fué necesario calibrar otra vez al cambiar el detector a PbS y entonces correr el espectro de 7000 a 15000 Å. Un ejemplo de las curvas obtenidas se muestra en la figura (2-5).

Para calcular el coeficiente de absorción en función de la energía del fotón incidente, se hizo uso de la expresión

$$T = e^{-\alpha d}, \quad 2.1-41$$

con  $d$  el grueso de las muestras. Para esto se tomaron valores de  $T$  a diferentes valores de longitud de onda  $\lambda$ , con lo que se puede calcular el coeficiente de absorción, el cuadrado y raíz cuadrada del mismo, de la relación

$$\alpha(\lambda) = -\ln T/d \quad 2.1-42$$

La reflectancia  $R$  es del orden de 0.25, lo que implica que la reflexión es un 25% de la intensidad incidente; esto repercute en el valor del coeficiente de absorción. Sin embargo, la forma general de la curva  $\alpha^2$  o  $\alpha^{1/2}$ , contra  $\lambda$  no se altera y tampoco afecta a las medidas de la longitud de onda, lo que indica que el valor de  $E_g$  será el mismo que si se utiliza la ecuación (2.1-13) (4). Las medidas de transmitancia se efectuaron para una muestra de cada grueso. Así por ejemplo, en las figuras (2-6) y (2-7) se presenta el comportamiento del coeficiente de absorción contra la

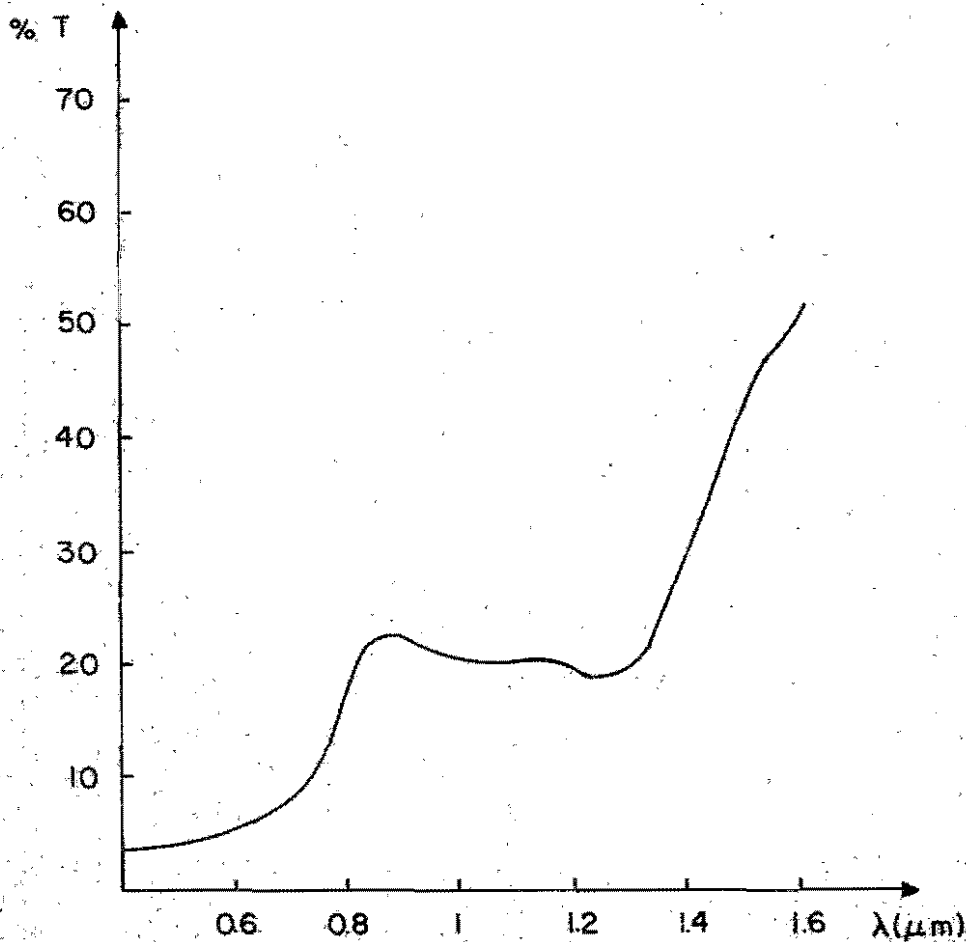


FIG. 2-5: ESPECTRO DE TRANSMISION DE LA LUZ EN MUESTRAS DE  $Cu_xS$

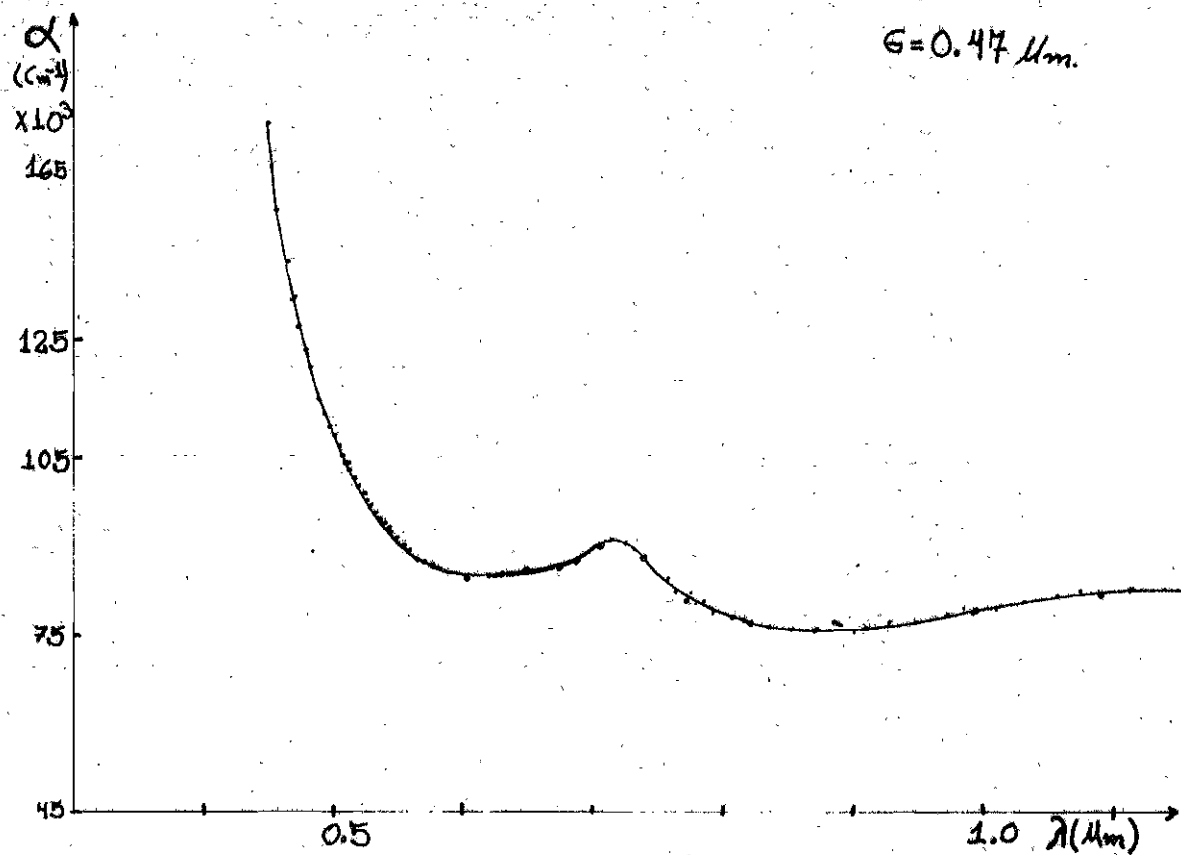


Fig. 2-6: Coeficiente de absorción contra longitud de onda.

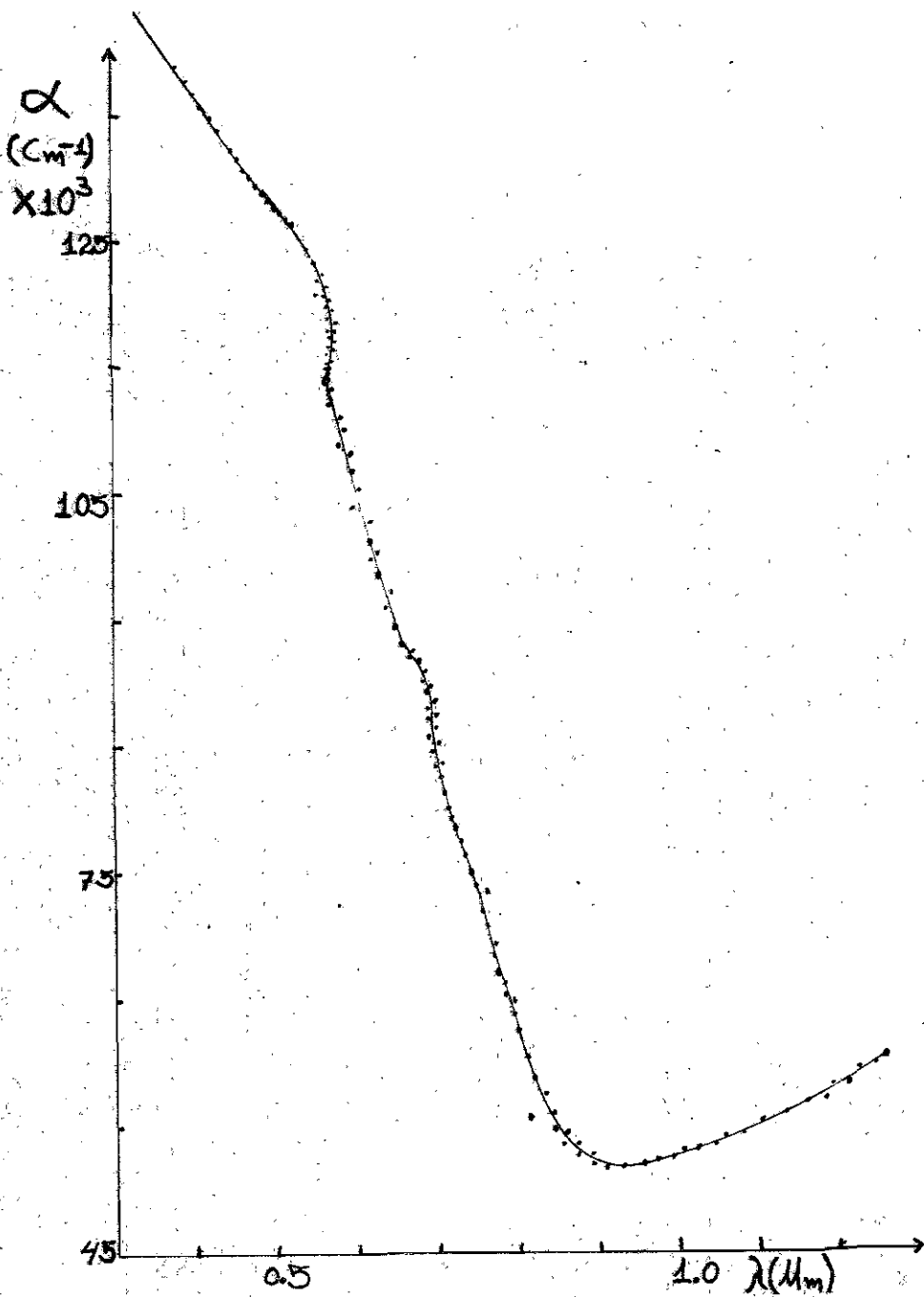


Fig.2-7: Coeficiente de absorción contra longitud de onda.

longitud de onda para dos muestras. De las curvas se puede observar que se presentan tanto las transiciones directas -- ( $\lambda < 0.7 \mu m$ ) como las indirectas ( $\lambda > 0.7 \mu m$ ). Además, las curvas no presentan un comportamiento uniforme; i.e., el coeficiente de absorción no es debido a una sola fase, sino que es la suma de los diferentes coeficientes de absorción de las distintas fases de sulfuro de cobre que están presentes en la muestra. Esto coincide con los resultados de las secciones anteriores. Para longitudes de onda menores a  $0.7 \mu m$ , se elevó al cuadrado el valor de  $\alpha$  y se graficó contra la energía de los fotones. El resultado de esto se presenta en la figura (2-8) de donde se puede ver que la prolongación de las secciones rectas de las curvas hasta el eje de las abscisas, permite determinar el valor de  $E_g$  para transiciones directas, ya que en ese punto  $\alpha^2 = 0$  y para que esto suceda se debe de cumplir que  $h\nu = E_g$  de acuerdo con la expresión (2.1-23). Así, la prolongación de las secciones rectas de las diferentes curvas dió los resultados de la tabla 2-1.

Tabla 2 - 1.

Valores experimentales de  $E_g$

Grueso ( $\mu m$ ) : 0.15, 0.23, 0.47, 0.7, 1.8

$E_g$  (ev) : 1.61, 1.7, 1.63, 1.74, 1.8

El valor promedio que se obtiene para el ancho



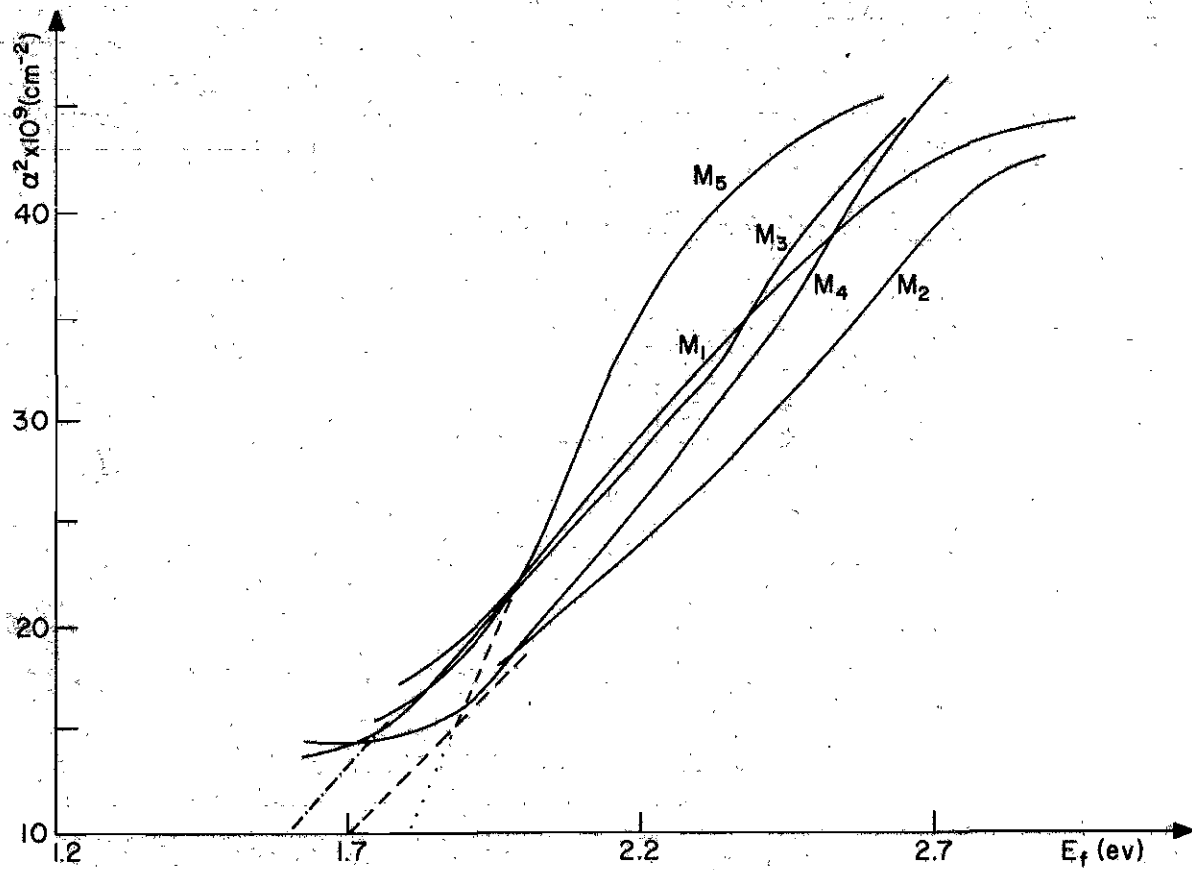


Fig. 2-8 : Transiciones Directas.

de la banda de energías prohibidas es de  $E_{gp} = 1.7$  eV, teniendo una dispersión del orden de 6%. Considerando la incertidumbre que se tiene en las longitudes de onda, al medir las ( $\pm 50 \text{ \AA}$ ), la incertidumbre que da el aparato ( $\pm 15 \text{ \AA}$ ) y el error que se tiene en el grueso de las películas (13%), se puede observar que el valor de  $E_{gp}$  está bien determinado. El valor de  $E_{gp}$  reportado en la literatura es de 1.8 eV.<sup>(2)</sup> Entonces, la diferencia en valores está dentro del error experimental.

Para valores de  $\lambda$  mayores a  $0.7 \mu\text{m}$ , se obtuvo la raíz cuadrada de  $\alpha$  y se graficó contra la energía de los fotones incidentes. El resultado de esto, se presenta en la figura (2-9). Para hacer la prolongación al eje de las abscisas se siguió el criterio usado en la literatura. Este consiste en prolongar la curva hacia el eje de las abscisas en las regiones en que cambia la curvatura, obteniéndose los puntos  $h\nu = E_g + E_p$  y  $h\nu = E_g + E_p$ .<sup>(2, 30, 31)</sup>

Como puede verse, las curvas no son dos rectas lo cual se debe a la contribución de las diferentes fases respecto a sus coeficientes de absorción.<sup>(30)</sup> Los resultados obtenidos están en la tabla 2-11.

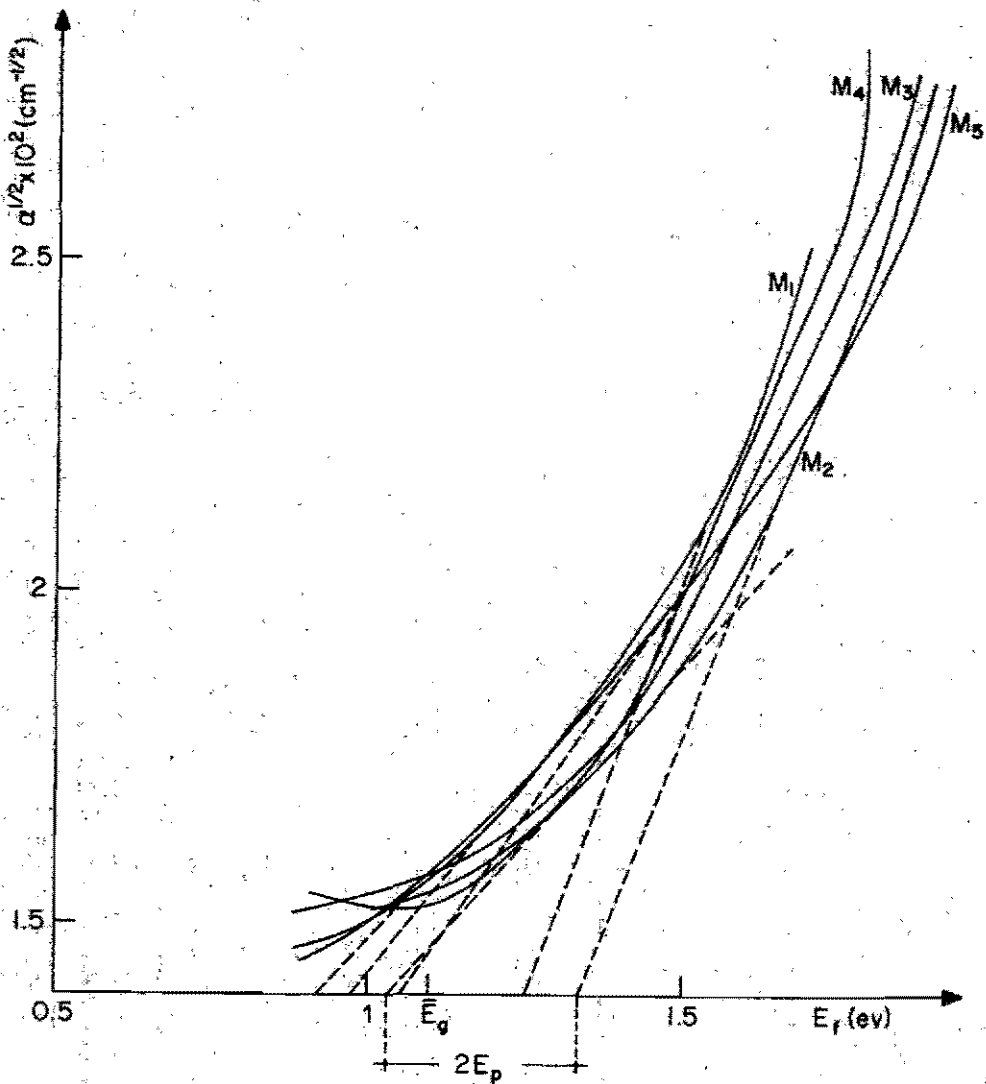


Fig. 2-9 Transiciones Indirectas.

TABLA 2-II

Valores Experimentales de  $E_{GI}$  y  $E_p$ .

Muestra	$E_{GI}$ (eV)	$E_p$ (eV)
1	1.10	0.146
2	1.18	0.148
3	1.12	0.124
4	1.11	0.102
5	1.00	0.080

El valor promedio que se obtiene para el ancho de la banda de energías prohibidas es de  $E_{GI} = 1.1$  eV., teniendo una variación de 1 a 7 %. El valor promedio para la energía de los fonones que intervienen en las transiciones, resultó ser de  $E_p = 0.12 \pm 0.02$  eV..

La incertidumbre teórica es igual a la de transiciones directas. El valor de  $E_{GI}$  reportado en la literatura<sup>(31)</sup>, es de 1.2 eV, y comparando con el valor obtenido, se puede decir que la diferencia está dentro del error experimental. Así mismo, se ha reportado<sup>(2)</sup> que los fonones son acústicos sin especificar si longitudinales o transversales y su energía está en el intervalo de 0.14 a 0.07 eV. Se puede concluir, por lo tanto, que los fonones que intervienen en las transiciones son acústicos; ya que los valores obtenidos para

su energía están en ese intervalo.

En general, el coeficiente de absorción en transiciones indirectas es del orden de  $10^2$  a  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo en nuestro caso particular, éste resultó ser sorprendentemente grande ( $10^3$  a  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) para dichas transiciones (ver figuras 2-6 y 2-7). Esto se cree que es debido a la gran densidad de estados de energía en la banda de valencia del compuesto semiconductor<sup>(13)</sup>

Por otro lado, en la literatura se ha establecido que el semiconductor óptimo - para celdas solares - que acopla el espectro de radiación solar con el ancho de banda prohibido  $E_g$ , es aquél que tiene un valor de  $E_g$  de 1.6 eV, y que presenta un coeficiente de absorción óptico del orden de  $10^5$  a  $10^6 \text{ cm}^{-1}$ .

Comparando estos valores con los que presentan en promedio las muestras - en transiciones directas - se puede concluir que el sulfuro de cobre es un buen candidato a elegir como componente esencial en celdas solares del tipo  $\text{CdS/Cu}_x\text{S}$ .

## 2.2-Longitud de Difusión de Portadores de Carga Minoritarios en Películas Semiconductoras tipo P de $Cu_xS$ .

Cuando una celda solar de  $Cu_xS/CdS$  se ilumina con radiación solar, sobre la película de sulfuro de cobre, gran parte se absorbe generando pares electrón-hueco. Esta generación provoca un incremento de varios órdenes de magnitud en la concentración de portadores minoritarios, que se difunden hacia la heterounión P-N que existe en la región de contacto entre las películas semiconductoras. La fracción de portadores minoritarios fotogenerados, que llega a pasar de la película de sulfuro de cobre a la de sulfuro de cadmio y viceversa, son los que intervienen en el proceso de conversión de energía solar a energía eléctrica en las celdas fotovoltaicas.

En una celda en que la película de sulfuro de cobre es muy gruesa, aquellos portadores que sean generados cerca de la superficie se perderán por recombinación superficial,  $\delta$ , por recombinación volumétrica, si la distancia que tienen que recorrer hasta la heterounión es mayor que la distancia que pueden recorrer en su tiempo de vida medio.

Si la película es muy delgada, entonces actuará como un filtro y la radiación solar será transmitida en su mayor parte.

En ambos casos extremos, la eficiencia de conversión\* que tienen estas celdas será menor a la que tendrían si el grueso fuera del orden de la longitud de difusión\*\*.

Para este grosor óptimo cada portador de carga minoritario fotogenerado, contribuye eficazmente en el proceso de conversión de energía.

Por lo tanto, la presente investigación se avoca a determinar la magnitud de la longitud de difusión de los portadores fotogenerados en películas delgadas de sulfuro de cobre y, de manera aproximada, su grueso óptimo. Posteriormente, el resultado obtenido se aplicará en la elaboración de celdas solares prototipo de sulfuro de cobre - sulfuro de cadmio; con lo cual se pretende obtener una buena eficiencia de conversión fotovoltaica.

\*La eficiencia de conversión fotovoltaica se define como:  $\eta = F.F. I_{sc} V_{oc} / P_i$  donde  $\eta$  es la eficiencia, F.F. es el factor de curva,  $I_{sc}$  es la fotocorriente a corto-circuito,  $V_{oc}$  es el voltaje a circuitoabierto y  $P_i$  es la potencia incidente.

\*\*La longitud de difusión de portadores minoritarios se define como: la distancia que un portador de carga puede recorrer antes de recombinarse.

## 2.2a-Ecuación de Continuidad.

### Teoría.

Dentro de cualquier cristal semiconductor que esté en equilibrio térmico y a 300 grados Kelvin, se presenta la generación de pares electrón-hueco debido a las vibraciones de la red. También existe el proceso inverso de recombinación (32). En estas condiciones, la generación térmica ( $g_0$ ) es proporcional al número de portadores de carga libres - por unidad de volumen y tiempo - que se generan por rompimiento de los enlaces covalentes de los átomos constituyentes del cristal. A su vez, la razón de recombinación ( $r_0$ ) es proporcional a la concentración de huecos y electrones libres, es decir

$$r_0 = \gamma n_0 p_0 \quad , \quad 2.2-1$$

donde  $n_0$  y  $p_0$  son las concentraciones de electrones y huecos en equilibrio térmico respectivamente, y  $\gamma$  es la constante de proporcionalidad denominada "coeficiente de recombinación". En equilibrio térmico, la generación ( $g_0$ ) debe ser igual a la recombinación ( $r_0$ ).

Si se hace incidir radiación luminosa sobre el semiconductor, tal que provoque pares electrón-hueco debido a la absorción de fotones, la generación total será la



suma de la generación térmica y luminosa. Suponiendo que al tiempo  $t=0$  se quita la radiación luminosa, la concentración de portadores tenderá a disminuir debido a la recombinación. En este caso, el decrecimiento en el número de portadores libres se determina por la diferencia que hay entre la razón de recombinación ( $r$ ) y la razón de generación térmica ( $g_0$ ), ésto es

$$-\left(\frac{d\Delta n}{dt}\right)_r = -\left(\frac{d\Delta P}{dt}\right) = \tau - g_0 \quad , \quad 2.2-2$$

pero  $g_0 = r_0 = \kappa n_0 p_0$  y  $\tau = \kappa n p$ , donde  $n_0, p_0$  son las concentraciones en desequilibrio que hay en el momento de quitar la radiación. En consecuencia;

$$-\left(\frac{d\Delta n}{dt}\right)_r = \kappa(n p - n_0 p_0) \quad , \quad 2.2-3$$

como  $n = n_0 + \Delta n$  y  $p = p_0 + \Delta p$ , entonces

$$-\left(\frac{d\Delta n}{dt}\right)_r = \kappa(n_0 \Delta p + p_0 \Delta n + \Delta n \Delta p) \quad , \quad 2.2-4$$

En el caso de generación luminosa por un haz de pequeña intensidad, se cumple que  $\Delta n = \Delta p \ll (n_0 + p_0)$ , entonces (2.2-4) adquiere la forma

$$-\left(\frac{d\Delta n}{dt}\right)_r = \kappa(n_0 + p_0)\Delta n \quad , \quad 2.2-5$$

de donde

$$\Delta n = \Delta n(t=0) e^{-\kappa(n_0 + p_0)t} \quad , \quad 2.2-6$$

Haciendo uso de la notación más conocida, en donde se define a  $\tau_n = 1/\kappa(n_0 + p_0)$  como el tiempo de vida medio de los portadores en desequilibrio (18), la ecuación --

(2.2-6) se expresa como

$$\Delta n = \Delta n(t=0) e^{-t/\tau_n} \quad 2.2-7$$

que describe el comportamiento de la concentración de portadores de carga en desequilibrio después de interrumpir la excitación externa.

En general, la concentración de huecos y electrones en equilibrio térmico cambiará debido a la aplicación de agentes externos que provoquen procesos de generación, recombinación, difusión y deriva. A continuación se describen brevemente estos procesos (17)

a) Por procesos de generación se entiende a todos los mecanismos mediante los cuales los electrones que se encuentran en la banda de valencia, o en los niveles de impureza, son transferidos a la banda de conducción. Los agentes externos que provocan esto pueden ser: radiación luminosa, rayos X, partículas de alta energía, campos eléctricos, etc..

Entre estos agentes nos interesa especialmente la radiación luminosa. Si se designa por  $g$ , a la razón de generación de pares electrón-hueco que provoca en el semiconductor y se enfoca nuestra atención en un elemento de volumen dado por  $(dx dy dz)$ , entonces la cantidad de - -

electrones y huecos que serán generados en un intervalo de tiempo  $dt$ , será

$$g \, dx \, dy \, dz \, dt \quad 2.2-8$$

b) Por procesos de recombinación se entiende a todos aquellos mecanismos que disminuyen la concentración de huecos y electrones. Estos pueden ser debido a recombinación interbandas (intrínseca), a un contacto eléctrico que actúe como sumidero, a niveles de atrape por impurezas, etc.

De acuerdo a la ecuación (2.2-5) el número de electrones y huecos en el mismo elemento de volumen, variará a causa de la recombinación y, en un tiempo  $dt$ , el decremento en el número de electrones será igual a

$$-\left(\frac{dN}{dt}\right)_r \, dx \, dy \, dz \, dt = \frac{dn}{\tau_n} \, dx \, dy \, dz \, dt \quad 2.2-9$$

c) Difusión y deriva. Si por medio de un agente externo se incrementa en alguna región del semiconductor la concentración de huecos y electrones, éstos tenderán a difundirse y moverse hacia regiones de menor concentración. Si no hay campos externos aplicados, únicamente se llevará a cabo el proceso de difusión; mientras que si los hay, además de difusión habrá deriva.

Para nuestro caso el único agente externo de interés es la radiación luminosa; por lo cual, únicamente habrá difusión de portadores.

Sea  $J_{nx}(x, t)$  el número de electrones que pasan a través del elemento de área  $dydz$  por unidad de tiempo en la dirección  $x$ , entonces en un tiempo  $dt$  pasan  $J_{nx}(x, t) dydz dt$  electrones en  $x$  y  $J_{nx}(x+dx, t) dydz dt$  en  $x+dx$ . Por lo que, la variación en el número de electrones en el elemento de volumen ( $dx dy dz$ ) a causa de la diferencia de estos flujos en la dirección  $x$  (ver figura 2-10) es igual a:

$$J_{nx}(x, t) dydz dt - J_{nx}(x+dx, t) dydz dt = - \frac{\partial J_{nx}}{\partial x} dx dy dz dt \quad 2.2-10$$

Términos similares aparecen para las componentes  $J_{ny}$  y  $J_{nz}$ . Entonces, la variación total en el número de electrones dentro del elemento de volumen considerado, debido a la difusión en el intervalo de tiempo  $dt$ , es

$$- \nabla \cdot \bar{J}_n dx dy dz dt \quad 2.2-11$$

De esta forma, la variación total en el número de electrones en el elemento de volumen  $dx dy dz$  en el tiempo  $dt$ , cuando se llevan a cabo los procesos enunciados anteriormente, es

$$\frac{\partial n}{\partial t} dx dy dz dt = g dx dy dz dt - \frac{\partial n}{\partial t} dx dy dz dt - \nabla \cdot \bar{J}_n dx dy dz dt, \quad 2.2-12$$

o bien,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = g - \frac{\partial n}{\partial t} - \nabla \cdot \bar{J}_n \quad 2.2-13$$

Análogamente, se puede deducir que la expresión para los huecos es

$$\frac{\partial p}{\partial t} = g - \frac{\partial p}{\partial t} - \nabla \cdot \bar{J}_p \quad 2.2-13a$$

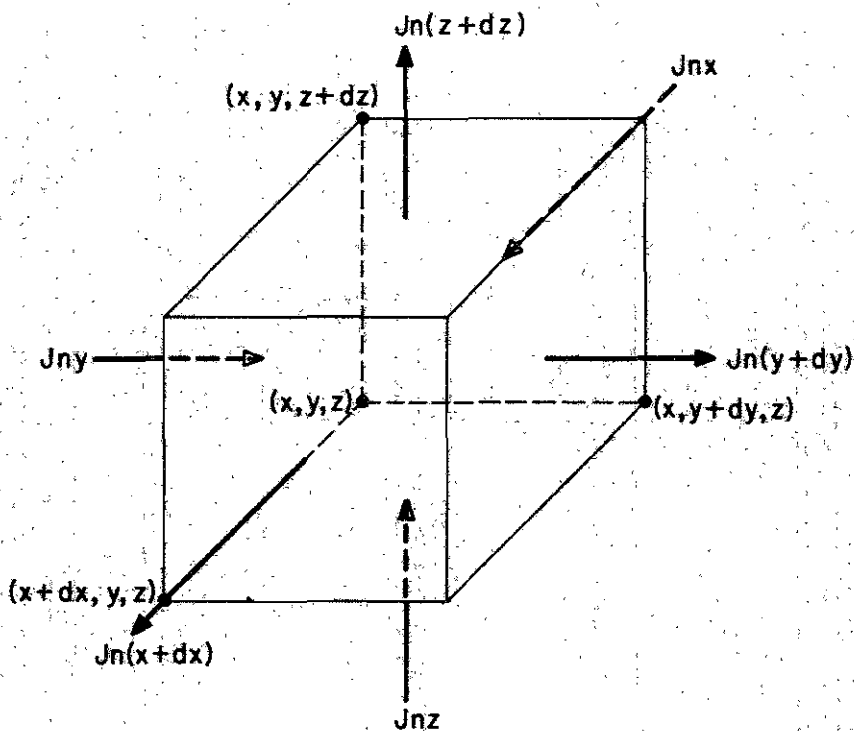


FIG. (2-10) DESCRIPCION DE LOS COMPONENTES DEL FLUJO DE ELECTRONES EN EL ELEMENTO DE VOLUMEN  $(dx, dy, dz)$  DENTRO DEL SEMICONDUCTOR.

Las ecuaciones (2.2-13) se denominan ecuaciones de continuidad para electrones y huecos, respectivamente.

En condiciones de estado estacionario, las concentraciones de huecos y electrones no se alteran con el tiempo i. e.,  $\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial p}{\partial t} = 0$ , por lo que

$$\nabla \cdot \vec{J}_n = g - \frac{\Delta n}{\tau_n} \quad , \quad 2.2-14a$$

y

$$\nabla \cdot \vec{J}_p = g - \frac{\Delta p}{\tau_p} \quad . \quad 2.2-14b$$

Estas ecuaciones describen que el flujo de portadores de carga en estado estacionario, que sale de un elemento de volumen, es igual a la cantidad de portadores generados por la excitación externa, menos los portadores recombinados en ese volumen.

La solución de estas ecuaciones se puede obtener después de analizar las condiciones a la frontera, la forma explícita del término de generación externa y las características particulares de los sistemas físicos bajo estudio. En nuestro caso, el sistema físico consistió de una película semiconductor tipo P de sulfuro de cobre, cuyas dimensiones en las direcciones x-y se considerarán de extensión infinita, debido a que son varios órdenes de magnitud mayor que el grueso (ver figura 2-11). La radiación luminosa con intensidad constante y monocromática, será el único agente

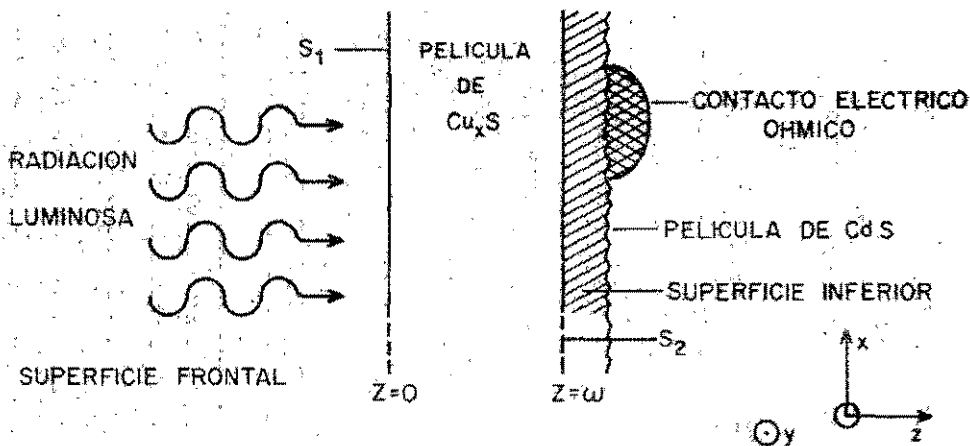


FIG.2-11: MODELO IDEALIZADO DE LA PELICULA DE  $\text{Cu}_x\text{S}$ . LA VELOCIDAD DE RECOMBINACION SUPERFICIAL FRONTAL Y POSTERIOR SON  $S_1$  Y  $S_2$  RESPECTIVAMENTE.

externo e incidirá normal a la superficie x-y. Debido a lo cual, la razón de generación de pares va a depender únicamente de la longitud de onda de la radiación y la coordenada z. Supóngase, por ejemplo, que se irradia con luz cuya longitud de onda es tal que la razón de generación de pares es igual a la razón en la que los fotones son absorbidos; en este caso, la razón de generación va a ser proporcional al decremento en la intensidad luminosa con respecto al grueso. Su forma explícita se obtiene al considerar que la intensidad luminosa a cualquier profundidad de la muestra es

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)z}, \quad 2.2-15$$

de acuerdo a (2.1-3) con  $\alpha(\lambda)$  el coeficiente de absorción de la muestra. Considerando la fracción reflejada en la superficie ( $z=0$ ), se tiene que

$$I(z) = I_0(1-R)e^{-\alpha(\lambda)z}, \quad 2.2-16$$

donde R es la reflectancia de la película. Por lo tanto:

$$g(\lambda, z) = -\frac{dI}{dz} = \alpha(\lambda)I_0(1-R)e^{-\alpha(\lambda)z}, \quad 2.2-17$$

es la expresión para la generación de pares electrón-hueco debido a la radiación monocromática de intensidad  $I_0$ . (30,33)

Si el coeficiente de absorción óptica del material es grande a la longitud de onda incidente, el exceso de portadores se produce principalmente en una capa delgada superficial y, ya que en la profundidad de la muestra se tie-



ne la concentración en equilibrio, dicho exceso de portadores se desplazará hacia esa zona por difusión. Debido a la geometría de la muestra, este proceso se lleva a cabo en la dirección Z. Esto es, en un proceso netamente difusivo, el flujo de electrones es proporcional al gradiente de la concentración, es decir

$$\bar{J}_n = -D_n \frac{dN(x)}{dz} \quad , \quad 2.2-18$$

donde  $D_n$  es la constante de proporcionalidad llamada coeficiente de difusión para electrones. Similarmente, la expresión para el flujo de huecos es

$$\bar{J}_p = -D_p \frac{dP(x)}{dz} \quad , \quad 2.2-19$$

con  $D_p$  el coeficiente de difusión para huecos.

En un semiconductor tipo P el incremento de portadores minoritarios (electrones) es varios órdenes de magnitud mayor que el incremento en portadores mayoritarios (huecos), entonces el proceso difusivo será prácticamente debido a los portadores minoritarios. Por lo cual, la concentración  $\Delta N(x)$  fotogenerada en la película, a una distancia  $z$  de la superficie iluminada y en condiciones de estado estacionario, se determina al resolver la ecuación de continuidad para portadores minoritarios; i.e.,

$$\frac{\partial \Delta N(x)}{\partial t} = 0 = g - \frac{\Delta N(x)}{\tau_n} - \nabla \cdot \bar{J}_n \quad , \quad 2.2-20$$

con  $g$  y  $\bar{J}_n$  dadas por las expresiones (2.2-17) y (2.2-18) -

respectivamente. Al substituir estas expresiones se obtiene

$$D_n \frac{d^2 \Delta n(z)}{dz^2} - \frac{\Delta n(z)}{\tau_n} = -\alpha I_0 (1-R) e^{-\alpha z}, \quad 2.2-21$$

que es la forma explícita de la ecuación de continuidad para nuestro sistema físico.<sup>(40)</sup>

La solución de esta ecuación nos dará la información acerca del comportamiento que tiene  $\Delta n(z)$  a partir de lo cual se determina la expresión para la fotocorriente a corto-circuito que es la que experimentalmente medimos. A partir de ésta, podemos obtener el valor de la longitud de difusión ( $L_n$ ) de los portadores minoritarios en  $Cu_xS$ .

Ahora bien, hasta el momento no se ha dicho nada acerca de las condiciones a la frontera que debe de cumplir la solución  $\Delta n(z)$ , para que describa adecuadamente el comportamiento que presenta el exceso de electrones-fotogenerados en la película. Por eso, a continuación se analizarán dichas condiciones.

Se puede observar que al incidir la radiación en la superficie de la muestra ubicada en  $z=0$  (ver figura 2-11), empieza realmente la generación de pares. Si el efecto de las superficies localizadas en  $z=0$  y  $z=w$ , consistiera únicamente en confinar en el interior del semiconductor a los portadores de carga, las condiciones a la frontera que el exceso en la concentración debería satisfacer sería simple-

mente que las corrientes de difusión de huecos y electrones se hicieran cero en las superficies; ya que no pasarían los portadores a través de ellas. Sin embargo, la situación no es tan simple, debido a que los portadores pueden recombinarse en estados de superficie, defectos y dislocaciones. Es decir, las superficies actúan realmente como absorbedores parciales de portadores de carga, ocasionando un desbalance en las concentraciones que se refleja como un flujo difusivo de portadores hacia ellas. Esto se visualiza de la manera siguiente. Supóngase que en el volumen del semiconductor, mediante radiación luminosa que se absorbe débilmente, se crea una concentración en exceso de  $\Delta n$  electrones y  $\Delta p$  huecos. Al existir centros de recombinación superficial, las concentraciones en exceso en la superficie serán menores en comparación con la concentración en exceso en el volumen del semiconductor. Este es un gradiente del exceso de la concentración que asegura el movimiento de difusión de los portadores hacia la superficie. A continuación un centro superficial puede capturar un electrón y, en el acto de recombinación, éste transita de la banda de conducción al nivel de energía del centro y, después de un cierto tiempo (tiempo de atrape), de éste a la banda de valencia. Como las superficies, por el momento están al vacío, significa que los flujos

de huecos y electrones en exceso hacia ellas son iguales al número de portadores que se recombinan por unidad de área y de tiempo en las superficies. (18)

Como las concentraciones de huecos y electrones en las propias superficies son diferentes de sus valores en equilibrio térmico, el proceso de generación térmica no equilibra el proceso de recombinación superficial. Por lo cual, el número de portadores que se recombinan por unidad de área y de tiempo en una superficie, será igual a

$$-\left(\frac{d\Delta n}{dt}\right)_{rs} = -\left(\frac{d\Delta p}{dt}\right)_{rs} = \mathcal{H}_s (\eta p - n_0 p_0) \quad , \quad 2.2-22$$

donde  $\mathcal{H}_s$  es la constante de proporcionalidad denominada - coeficiente de recombinación superficial. Ya que  $n = n_0 + \Delta n$ ,  $p = p_0 + \Delta p$  y  $\Delta n = \Delta p$ , a temperatura ambiente, entonces

$$-\left(\frac{d\Delta n}{dt}\right)_{rs} = \mathcal{H}_s (n_0 + p_0 + \Delta n) \Delta n = S \Delta n \quad , \quad 2.2-23$$

donde  $S$  se define como la velocidad de recombinación --- superficial.

Por otro lado,  $-\left(\frac{d\Delta n}{dt}\right)_{rs}$  es el decremento en el número de portadores en exceso que llegan por difusión a la superficie, en donde se están recombinando; es decir que

$$-D_n \left. \frac{d\Delta n}{dz} \right|_s = -\left(\frac{d\Delta n}{dt}\right)_{rs} \quad . \quad 2.2-24$$

Por lo tanto

$$D_n \left. \frac{d\Delta n}{dz} \right|_s = S \Delta n \quad , \quad 2.2-25$$

es la condición a la frontera que se debe de cumplir en las

superficies del semiconductor, para el exceso en la concentración de electrones.

### 2.2-b) Solución de la Ecuación de Continuidad.

La concentración de portadores minoritarios fotogenerados,  $\Delta n(z)$ , en una película semiconductor tipo P de sulfuro de cobre, a una distancia  $z$  de la superficie iluminada se obtiene al resolver la ecuación de continuidad bajo las condiciones a la frontera adecuadas al sistema físico en estudio. Considerando que los resultados experimentales se obtienen cuando el sistema está en condiciones de estado estacionario, la ecuación a resolver es

$$D_n \frac{d^2 \Delta n(z)}{dz^2} - \frac{\Delta n(z)}{\tau_n} = -\alpha I_0 (1-R) e^{-\alpha z} \quad 2.2-26$$

Esta es una ecuación inhomogénea de segundo grado, cuya solución general se obtiene al analizar primero la ecuación como si fuera homogénea y buscando después una solución particular al término inhomogéneo. (35) Esto es:

$$\frac{d^2 \Delta n(z)}{dz^2} - \frac{\Delta n(z)}{D_n \tau_n} = 0 \quad 2.2-27$$

cuya solución es (34, 36)

$$\Delta n(z) = A e^{z/\sqrt{D_n \tau_n}} + B e^{-z/\sqrt{D_n \tau_n}} \quad 2.2-28$$

con A y B constantes por determinar. Ya que la longitud de difusión se define como  $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$ , se tiene que

$$\Delta n(z) = A e^{z/L_n} + B e^{-z/L_n} \quad 2.2-29$$

La solución particular para el término inhomogé

neo es del tipo  $Ce^{-\alpha z}$ . Para satisfacer a la ecuación (2.2-26)

la constante C debe ser igual a :

$$C = \frac{\alpha I_0(1-R)}{D_n(\frac{1}{L_n^2} - \alpha^2)} \quad 2.2-30$$

Con esto, la solución adquiere la forma

$$\Delta n(z) = A e^{z/L_n} + B e^{-z/L_n} + \frac{I_0 \alpha(1-R)}{D_n(\frac{1}{L_n^2} - \alpha^2)} e^{-\alpha z} \quad 2.2-31$$

Para determinar totalmente esta expresión, todavía falta obtener la forma explícita de las constantes A y B. Estas se obtienen al considerar las condiciones a la frontera del sistema. Como en  $z=0$  y  $z=w$  están ubicadas las superficies del semiconductor, en donde el flujo de portadores minoritarios disminuye debido a la recombinación superficial, con una razón  $S_1$  y  $S_2$  respectivamente, entonces de acuerdo a la expresión (2.2-25) se tiene que: (35, 36)

$$-D_n \left. \frac{d\Delta n(z)}{dz} \right|_{z=0} = -S_1 \Delta n(0) \quad , \quad \text{en } z=0 \quad ; \quad 2.2-32$$

y

$$-D_n \left. \frac{d\Delta n(z)}{dz} \right|_{z=w} = S_2 \Delta n(w) \quad , \quad \text{en } z=w \quad . \quad 2.2-33$$

Aplicando estas condiciones a la frontera a

se obtiene

$$-D_n \left. \frac{d\Delta n(z)}{dz} \right|_{z=0} = -S_1 \left[ A + B + \frac{\alpha I_0(1-R)}{D_n(\frac{1}{L_n^2} - \alpha^2)} \right] \quad , \quad 2.2-34$$

o bien

$$\frac{A}{L_n} - \frac{B}{L_n} - \frac{\alpha^2 I_0(1-R)}{D_n(\frac{1}{L_n^2} - \alpha^2)} = \left( \frac{S_1}{D_n} \right) \left[ A + B + \frac{\alpha I_0(1-R)}{D_n(\frac{1}{L_n^2} - \alpha^2)} \right] \quad . \quad 2.2-35$$

Si se definen a Q, K,  $S_1$  y  $S_2$  como  $Q = \omega/L_n$ ;  $K = \alpha w$ ;

$S_1 = S_1 w/D_n$  y  $S_2 = S_2 w/D_n$ , entonces se cuenta con un conjunto -

de parámetros adimensionales que facilitan el álgebra involucrada en la determinación de las constantes.

Sustituyendo estas expresiones en (2.2-35) se obtiene

$$A = \left[ B(\varphi + \beta_2) + \frac{\omega I_0(1-R)}{D_m} \left( \frac{k}{\varphi^2 - k^2} \right) (k + \beta_2) \right] / (\varphi - \beta_2) \quad 2.2-36$$

Si ahora se aplica la condición (2.2-33) se tiene

$$-D_m \frac{d\Delta N(z)}{dz} \Big|_{z=0} = \sum_{k=0}^{\infty} \left[ A e^{\varphi z} + B e^{\beta_2 z} + \frac{\omega I_0(1-R)}{D_m} \left( \frac{k}{\varphi^2 - k^2} \right) e^k \right], \quad 2.2-37$$

y substituyendo la expresión para el miembro izquierdo;

$$A = \left[ B e^{\beta_2} (\varphi - \beta_2) + \frac{\omega I_0(1-R)}{D_m} \left( \frac{k}{\varphi^2 - k^2} \right) (k - \beta_2) e^k \right] / (\varphi + \beta_2) e^{\beta_2} \quad 2.2-38$$

Al igualar las expresiones (2.2-36) y (2.2-38) se obtiene que

$$B = \frac{\omega I_0(1-R)/k}{D_m} \left[ \frac{(k - \beta_2)(\varphi - \beta_2) e^{-k} - (k + \beta_2)(\varphi + \beta_2) e^{\beta_2}}{(\varphi + \beta_2)(\varphi + \beta_2) e^{\beta_2} - (\varphi - \beta_2)(\varphi - \beta_2) e^{\beta_2}} \right], \quad 2.2-39$$

y en consecuencia

$$A = \frac{\omega I_0(1-R)/k}{D_m} \left[ \frac{(k - \beta_2)(\varphi + \beta_2) e^{-k} - (k + \beta_2)(\varphi - \beta_2) e^{\beta_2}}{(\varphi + \beta_2)(\varphi + \beta_2) e^{\beta_2} - (\varphi - \beta_2)(\varphi - \beta_2) e^{\beta_2}} \right] \quad 2.2-40$$

Por lo tanto, la expresión para  $\Delta N(z)$  es

$$\Delta N(z) = \frac{\omega I_0(1-R)}{D_m} \left( \frac{k}{\varphi^2 - k^2} \right) \left\{ \left[ \frac{(k - \beta_2)(\varphi + \beta_2) e^{-k} - (k + \beta_2)(\varphi - \beta_2) e^{\beta_2}}{(\varphi + \beta_2)(\varphi + \beta_2) e^{\beta_2} - (\varphi - \beta_2)(\varphi - \beta_2) e^{\beta_2}} \right] e^{z/h_m} \right.$$

$$\left. + \left[ \frac{(k - \beta_2)(\varphi - \beta_2) e^{-k} - (k + \beta_2)(\varphi + \beta_2) e^{\beta_2}}{(\varphi + \beta_2)(\varphi + \beta_2) e^{\beta_2} - (\varphi - \beta_2)(\varphi - \beta_2) e^{\beta_2}} \right] e^{z/h_m} + e^{-\alpha z} \right\}, \quad 2.2-41$$

que indica cual es el exceso en la concentración a cualquier profundidad  $z$  de la muestra.

La fotocorriente a corto-circuito se puede medir al colocar en  $z = w$  un contacto de prueba apropiado.<sup>(37)</sup>

Su expresión es

$$I_{sc} = -qa \left[ -D_m \frac{d\Delta n(z)}{dz} \right]_{z=w}, \quad 2.2-42$$

donde  $(-q)$  es la carga de un electrón y  $(a)$  es el área del contacto de prueba. Substituyendo en esta ecuación la expresión para  $\Delta n(z)$  se tiene que

$$I_{sc} = qaI_0(1-R) \left( \frac{kq}{e^2 - k^2} \right) \left\{ \left[ \frac{(k-s_2)(0+s_2)e^{\frac{z}{L}} - (k+s_2)(0-s_2)}{(0+s_2)(0+s_2)e^{\frac{z}{L}} - (0-s_2)(0-s_2)e^{\frac{z}{L}}} \right] - \frac{k}{\phi} e^{-kz} \right\} \quad 2.2-43$$

Hasta el momento, se ha considerado que la película de sulfuro de cobre es homogénea. Sin embargo, de los resultados del capítulo 1, se puede ver que en realidad es un material inhomogéneo. En este caso, la situación por analizar se ilustra en la figura (2-12), en donde se hace uso de la configuración establecida de antemano (ver figura 1-13b). Es decir, la película se visualizará como  $M$  renglones constituidos, cada uno de ellos, por  $N_1$  cristalitas en serie a través de las barreras intercristalinas.

En estas condiciones, la ecuación de continuidad



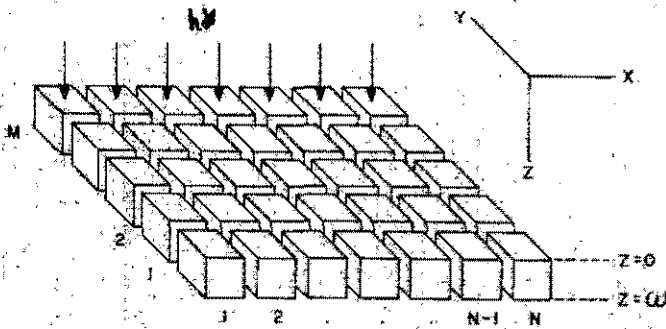


FIG. (212) MODELO IDEALIZADO DE UNA PELICULA DE SULFURO DE COBRE INHOMOGENEA PARA EL ANALISIS DEL PROCESO DE DIFUSION DE PORTADORES MINORITARIOS FOTOGENERADOS.

para los portadores minoritarios es

$$+D_{nc} \frac{\partial^2 \Delta n(z)_c}{\partial z^2} - \frac{\Delta n(z)_c}{\tau_{nc}} = -\alpha_c I_0 (1-R_c) e^{-\alpha_c z} \quad 2.2-44$$

para un cristalito. Donde  $\alpha_c$ ,  $D_{nc}$ ,  $R_c$ , y  $\tau_{nc}$  son respectivamente; el coeficiente de absorción, el de difusión de electrones, de reflexión y el tiempo de vida medio para electrones en el cristalito. Y

$$+D_{nb} \frac{\partial^2 \Delta n(z)_b}{\partial z^2} - \frac{\Delta n(z)_b}{\tau_{nb}} = -\alpha_b I_0 (1-R_b) e^{-\alpha_b z} \quad 2.2-45$$

para una berrero.

La fotocorriente a corto-circuito que se detectará en  $z = w$  debido a un cristalito, de acuerdo a (2.2-43) --- será

$$I_{sc}^c = \frac{q}{\alpha_c} I_0 (1-R_c) \left( \frac{kq}{\phi^2 - k^2} \right) \left\{ \left[ \frac{(k-S_1)(Q+S_2)e^{\phi} - (k+S_1)(Q-S_2)}{(Q+S_1)(Q+S_2)e^{\phi} - (Q-S_1)(Q-S_2)e^{\phi}} \right] - \frac{k}{\phi} e^{-k} \right\} \quad 2.2-46$$

con  $k = \alpha_c w$ ,  $\phi = w/\lambda_n$ ,  $S_1 = S_1^c w/D_{nc}$  y  $S_2 = S_2^c w/D_{nc}$ .

Suponiendo que las condiciones a la frontera, el coeficiente de absorción y el exceso de electrones, son en promedio, los mismos en cada cristalito, la fotocorriente total será:

$$I_{sc}^c = MN I_{sc}^c$$

2.2-47

Análogamente, la fotocorriente debida a una barrera será:

$$I_{sc}^b = q \int_0^w I_0 (1 - R_b) \left( \frac{K Q^1}{Q^2 - K^2} \right) \left\{ \frac{(K - S_2)(Q + S_1) e^{\beta} e^{\beta} - (K + S_2)(Q - S_2)}{(Q + S_1)(Q + S_2) e^{\beta} - (Q - S_1)(Q - S_2) e^{\beta}} \right.$$

$$\left. - \frac{(K - S_1)(Q - S_2) e^{\beta} e^{\beta} - (K + S_1)(Q + S_2)}{(Q + S_1)(Q + S_2) e^{\beta} - (Q - S_1)(Q - S_2) e^{\beta}} \right\} \frac{K}{Q^2} \frac{Q^1}{K}$$

2.2-48

con  $K^1 = \alpha_b w$ ,  $Q^1 = w/n_u$ ,  $S_1 = S_1^b w / D_{nb}$  y  $S_2 = S_2^b w / D_{nb}$ . Y como hay aproximadamente el mismo número de barreras que de cristalitas, la fotocorriente total debida a las barreras será

$$I_{sc}^b = MN I_{sc}^b$$

2.2-49

Por lo cual, la fotocorriente macroscópica detectada en  $z = w$  será igual a la suma de las fotocorrientes debidas a los cristalitas y a las barreras. Esto es

$$I_{scM} = MN (I_{sc}^c + I_{sc}^b)$$

2.2-50

Se sabe que  $p_b \gg p_c$ , lo que significa que la concentración de portadores de carga mayoritarios en los cristalitas, es mucho mayor que la concentración en las barreras. - Esto es,  $p \gg p^i$ . Además, se sabe que la radiación incidente genera pares electrón-hueco, incrementando el número de portadores de carga "libres". Suponiendo, un incremento del orden del uno por ciento de la concentración de portadores mayo-

ritarios ( $P \approx 10^{14} \text{ h/eu}^3$ ,  $P^+ \approx 10^{14} \text{ h/eu}^3$ ), se tiene que el incremento de portadores minoritarios es del orden de  $10^{17}$  electrones por centímetro cúbico, para un cristalito y del orden de  $10^{12}$  en una barrera. Estos incrementos son varios órdenes de magnitud mayor que la concentración normal en equilibrio ( $\sim 10^8$  electrones/cm<sup>3</sup>). En estas condiciones, la contribución a la fotocorriente macroscópica debida a las barreras, será varios órdenes de magnitud menor que la contribución a la fotocorriente macroscópica debida a los cristalitos. Por esta razón, la fotocorriente macroscópica se puede considerar como;

$$I_{scM} = MN(I_{sc}^c + I_{sc}^b) \approx MN I_{sc}^c \quad , \quad 2.2-51$$

o bien

$$I_{scM} = qA J_0 (1-R) \left( \frac{kq}{q^2 - k^2} \right) \left\{ \left[ \frac{(k-s_2)(q+s_2) e^k e^q - (k+s_2)(q-s_2)}{(q+s_2)(q+s_2) e^q - (q-s_2)(q-s_2) e^q} \right] \right.$$

$$\left. - \left[ \frac{(k-s_2)(q-s_2) e^{-k} e^{-q} - (k+s_2)(q+s_2)}{(q+s_2)(q+s_2) e^q - (q-s_2)(q-s_2) e^q} \right] - \frac{k}{q} e^{-k} \right\} \quad , \quad 2.2-52$$

con  $A = MN \frac{1}{2}$ , el área total de la muestra, aproximadamente igual al área del contacto de prueba, y R el coeficiente de reflexión para la muestra. Por lo tanto, la fotocorriente macroscópica detectada experimentalmente, es aproximadamente igual a la fotocorriente debida al gran número de cristalitos.

Para conocer experimentalmente la fotocorriente producida por los portadores minoritarios, es necesario usar como contacto de prueba a un material tal que tenga la propiedad de detectar a éstos y a la vez impedir el paso de la concentración de portadores mayoritarios, para impedir su cooperación a la fotocorriente. Se sabe que cualquier material semiconductor tipo N tiene precisamente esta propiedad, debido a la barrera de potencial que presenta a los portadores mayoritarios al entrar en contacto con el semiconductor tipo P. Esta barrera no afecta a los portadores minoritarios. (37)

Por esto y por la aplicación futura de los resultados que se obtengan, se escogió como contacto de prueba, al sulfuro de cadmio en película delgada, que es un semiconductor tipo N. La película de CdS al colocarse en  $z = w$ , actuará como un sumidero para electrones. Es decir, el parámetro adimensional  $S_2$  adquiere un valor muy grande, que para fines prácticos se puede considerar que tiende a infinito. En consecuencia, la expresión (2.2-52) se reduce a

$$I_{scA} = I_0 (1-R) \bar{g} \cdot \bar{f}(k, S_1, \varphi) \quad 2.2-53$$

donde  $\bar{g} = \frac{qA}{kT} (S_1 + S_2) e^{-(S_1 - S_2) \tau} e^{\tau}$  es una función paramétrica constante y  $\bar{f}(k, S_1, \varphi) = \frac{2kS_1(k+S_1)}{S_1^2 - k^2} + \frac{k(S_1 - S_2) e^{-(S_1 - S_2) \tau}}{S_1 + k} - \frac{k(S_1 + S_2) e^{-k\tau}}{S_1 - k}$  es una función que depende de la longitud de onda de la radiación incidente.

Si se hacen medidas de la fotocorriente a corto circuito para dos diferentes intensidades de iluminación, -- con longitudes de onda  $\lambda_i$  y  $\lambda_j$ , y se hace la razón entre ellas, se tiene que

$$\frac{I_{scm\lambda_j}}{I_{scm\lambda_i}} \left( \frac{I_{0i}(1-R_i)}{I_{0j}(1-R_j)} \right) = \frac{R(k_i, S_1, \phi)}{R(k_j, S_1, \phi)} \quad 2.2-54$$

Esta ecuación establece que la razón entre las concentraciones de portadores minoritarios en exceso, detectadas en condiciones experimentales idénticas, en el contacto de prueba para dos profundidades de penetración de la radiación luminosa, depende únicamente de los valores de  $K$ ,  $Q$  y  $S_1$ .

Ya que el grueso de las muestras ( $w=t$ ) y su -- coeficiente de absorción para diferentes longitudes de onda se han determinado de antemano por otros medios, entonces  $Q$  y por lo tanto  $L_n$  se pueden obtener al proponer valores -- extremos e intermedios para el parámetro adimensional  $S_1$ .<sup>(41)</sup>

### 2.3-Desarrollo Experimental.

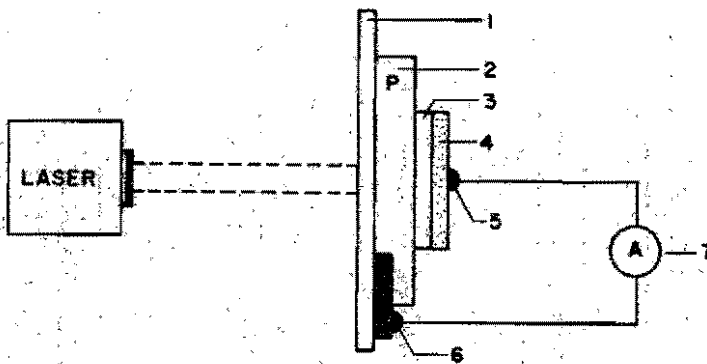
Para determinar la longitud de difusión  $L_n$  en las muestras de sulfuro de cobre se procedió como a continuación se indica:

Las muestras se iluminaron (ver figura 2-13) por

una de las superficies con luz monocromática proveniente de un láser que tiene la capacidad de emitir a diferentes longitudes de onda (Argon Ion Laser, Spectra Physics 165). La concentración de portadores minoritarios fotogenerados, esto es, la fotocorriente a corto-circuito, se midió sobre la superficie opuesta con un electrómetro digital Keithley 616C, en función de la profundidad de penetración de la luz. Para esto, fue necesario evaporar oro sobre un lado de la muestra para formar un pequeño contacto eléctrico óhmico, mientras que por el otro lado se usó un contacto de prueba a presión de sulfuro de cadmio. Este se obtuvo al evaporar polvo de CdS ultrapuro (6N) sobre lámina de zinc a 200C, y a una presión de  $3 \times 10^{-5}$  torr. Entonces, el arreglo experimental consistió en simular una celda solar de  $Cu_xS/CdS$ <sup>(38)</sup>, lo cual nos permitió analizar, posteriormente y por separado, a las muestras tanto al microscopio óptico y electrónico, como poder realizar las medidas de transmitancia, conductividad y efecto Hall.

La profundidad de penetración de la luz se varió al iluminar con las siguientes longitudes de onda: 4880, 4970, 5020 y 5150 Å. La intensidad luminosa incidente y reflejada en la interface substrato-sulfuro de cobre, se midió con una fotocelda de silicio de respuesta espectral conocida

(Power Meter-Spectra Physics 401 C). Así, con el dispositivo que se muestra en la figura (2-13) se obtienen los valores de la fotocorriente a corto-circuito para diferentes intensidades de iluminación y longitudes de onda. Esto se hizo para cada una de las muestras de  $Cu_xS$ .



- 1 VIDRIO PYREX
- 2 PELICULA DE  $Cu_xS$  (P)
- 3 PELICULA DE CdS (7)
- 4 LAMINA DE ZINC
- 5 CONTACTO ELECTRICO (Sn)
- 6 CONTACTO ELECTRICO (Au:Ag)
- 7 AMPERIMETRO

Figura 2-13: Dispositivo Experimental.  
Las fotocorrientes se miden en A.

De la razón entre las fotocorrientes y por medio de la ecuación (2.2-54) se puede computar el valor de la longitud de difusión de electrones. (42, 42, 44, 45)

Esto se logra al usar los valores de los coefi-



cientos de absorción para las diferentes longitudes de onda, que se determinan de los datos experimentales de la sección 2.1, los grosores de las muestras y proponiendo valores -- extremos e intermedios para el parámetro adimensional  $S_1$ . Los valores propuestos fueron:  $5 \times 10^3$  que es prácticamente -- cero, un valor intermedio de  $20$  y  $10^3$  que es suficientemen- te grande. Por comparación entre los valores de la razón -- experimental y la computada, se obtuvieron los datos de la tabla 2-1.

Los resultados indican que los valores promedio de  $\ln$  en los cristallitos son prácticamente independientes de los valores supuestos para  $S_1$ . El error de cómputo fué de  $\pm 0.001 \mu\text{m}$ , que es el 1.6% de error, respecto al valor promedio de  $\ln (0.063 \mu\text{m})$ , representativo para todas las muestras. La incertidumbre en las medidas de las razones entre foto-- corrientes e intensidades luminosas es del orden de 20%. -- Considerando la incertidumbre teórica que se tiene en las -- medidas del grueso (13%), en los coeficientes de absorción -- (~10%), en las escalas para la medida de corriente (0.1%) -- y de intensidades luminosas (5 a 20%) se puede observar -- que esto representa un error del orden de 43%, por lo cual, las medidas de la razón de las fotocorrientes e intensidades luminosas son confiables.

## LONGITUD DE DIFUSION

$\frac{I_{scf} F_i}{I_{sc} F_i}$ EXP.	VELOCIDAD DE RECOMBINACION SUPERFICIAL CONSTANTE					
	$S_1=5 \times 10^3$	$S_1=20$	$S_1=10^3$			
	Ln	Ln	Ln	$\overline{Ln}(\mu m \cdot 10^{-2})$	$t(\mu m)$	$\overline{Ln}/t$
0.997	4.45	6.65	6.85	5.98		0.399
0.991	4.20	5.80	6.60	5.53	0.15 ± 0.02	0.369
0.989	4.16	5.56	6.36	5.36		0.357
0.976	5.25	6.25	6.75	6.08		0.265
0.930	4.93	5.53	5.83	5.43	0.23 ± 0.03	0.236
0.910	4.81	5.51	5.81	5.38		0.234
0.910	6.04	6.27	6.39	6.24		0.133
0.767	5.91	6.11	6.20	6.07	0.47 ± 0.06	0.129
0.702	5.76	5.93	6.01	5.90		0.126
0.860	6.82	6.97	7.06	6.95		0.099
0.643	6.58	6.69	6.76	6.68	0.70 ± 0.09	0.096
0.545	6.31	6.39	6.43	6.38		0.091
0.687	7.97	8.01	8.05	8.01		
0.259	7.45	7.46	7.48	7.47	1.80 ± 0.23	0.042
0.153	7.25	7.26	7.27	7.26		0.040

Coef. Abs. ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )
125
120
113
109
$\lambda (\text{\AA})$
4880
4970
5020
5150
Error de Computo
± 0.001 $\mu m$

El intervalo de variación de la magnitud de  $L_n$  reportado en la literatura es de 0.005 a  $1.7 \mu\text{m}$ , con incertidumbres asociadas en su determinación de 20 a 210%. Para explicar estas variaciones han propuesto que el tiempo de vida medio  $\tau_n$  es inversamente proporcional a la concentración de vacancias de cobre, por lo que sugieren que el sulfuro de cobre en sus muestras presenta una estequiometría variable. (34, 38, 41, 42)

En nuestro caso,  $L_n$  varía de 0.054 a  $0.080 \mu\text{m}$ , para los diferentes muestras. Estos valores concuerdan bastante bien con los reportados por B. J. Mulder<sup>(34)</sup> (0.07 a  $0.08 \mu\text{m}$ ) S. Yu Pavelets et al.<sup>(41)</sup> ( $0.025 \mu\text{m}$ ) y J. J. Oakes<sup>(42)</sup> ( $0.09 \mu\text{m}$ ), si se toma en consideración el error reportado por ellos. El primero para celdas simuladas y los dos últimos, para celdas reales. Considerando los resultados del capítulo 1 podemos inferir, de acuerdo a lo estipulado en la literatura, que la variación probablemente se deba a la estequiometría de las películas y en consecuencia a las diferentes fases que presentan, y no al efecto de las barreras. Además, el tamaño de grano promedio para todas las muestras es del orden de  $3.5 \mu\text{m}$ , que es aproximadamente 56 veces la longitud de difusión promedio, de donde, se espera, que las fronteras de grano ejerzan una influencia relativamente pequeña, sobre la dis-

persión en los valores de  $L_n$ , medidos experimentalmente.

De esto, puede concluirse que el comportamiento general de la película de  $Cu_xS$ , respecto a  $L_n$ , depende directamente de la estructura cristalográfica y fases que presente; ya que en principio, la concentración de vacancias de cobre no es la misma, por ejemplo, en  $Cu_2S$  que en  $Cu_{1.8}S$ .

Se graficaron las fotocorrientes contra  $L_n/t$ , a intensidad luminosa constante y longitud de onda constante, obteniéndose las curvas de la figura (2-14). Las cuatro curvas corresponden a las diferentes longitudes de onda mencionadas anteriormente y muestran el efecto de aumentar el  $L_n$  (39) grueso de las películas.

Si el  $Cu_xS$  es muy delgado ( $0.15 \mu m$ ), entonces es tan transparente que a cualquier longitud de onda de las utilizadas presenta aproximadamente la misma fotocorriente. Mientras que, si es muy gruesa - comparada con  $L_n$  - los portadores generados cerca de la superficie iluminada se pierden por recombinación; por lo que decrece bruscamente la fotocorriente. De las diferentes curvas, se observa que la máxima fotocorriente por unidad de intensidad luminosa está (aproximadamente en  $L_n/t = 0.11$ , que implica un grueso óptimo de  $0.6 \mu m$ , para la película. Dicho valor es mayor que el reportado por R. J. Mytton (39) ( $0.2 \mu m$ ). Sin embargo, la diferen

cia se debe a que Mytton trabajó en celdas de CdS-Cu<sub>2</sub>S reales, en las que excluye el grueso de la heterounión en sus cálculos, que es del orden de 0.5  $\mu$ m.

Como puede verse en la figura 2-14, la máxima fotocorriente se presenta en la película cuyo grosor está en el intervalo de  $10 \mu\text{m} \leq t \leq 8.5 \mu\text{m}$ . Por lo tanto, para que las celdas solares de Cu<sub>2</sub>S/CdS sean más eficientes hay que tomar en cuenta el resultado de esta sección para su fabricación. Es decir, procurar que el grueso de la película de sulfuro de cobre no sea mayor a diez veces ni menor a ocho y media veces, la longitud de difusión. Ya que, si no se cumple esta condición, los portadores de carga se perderán por recombinación o la muestra será muy transparente a la radiación luminosa, provocando que la magnitud de la fotocorriente a corto-circuito sea menor, por lo que la eficiencia de las celdas será menor.

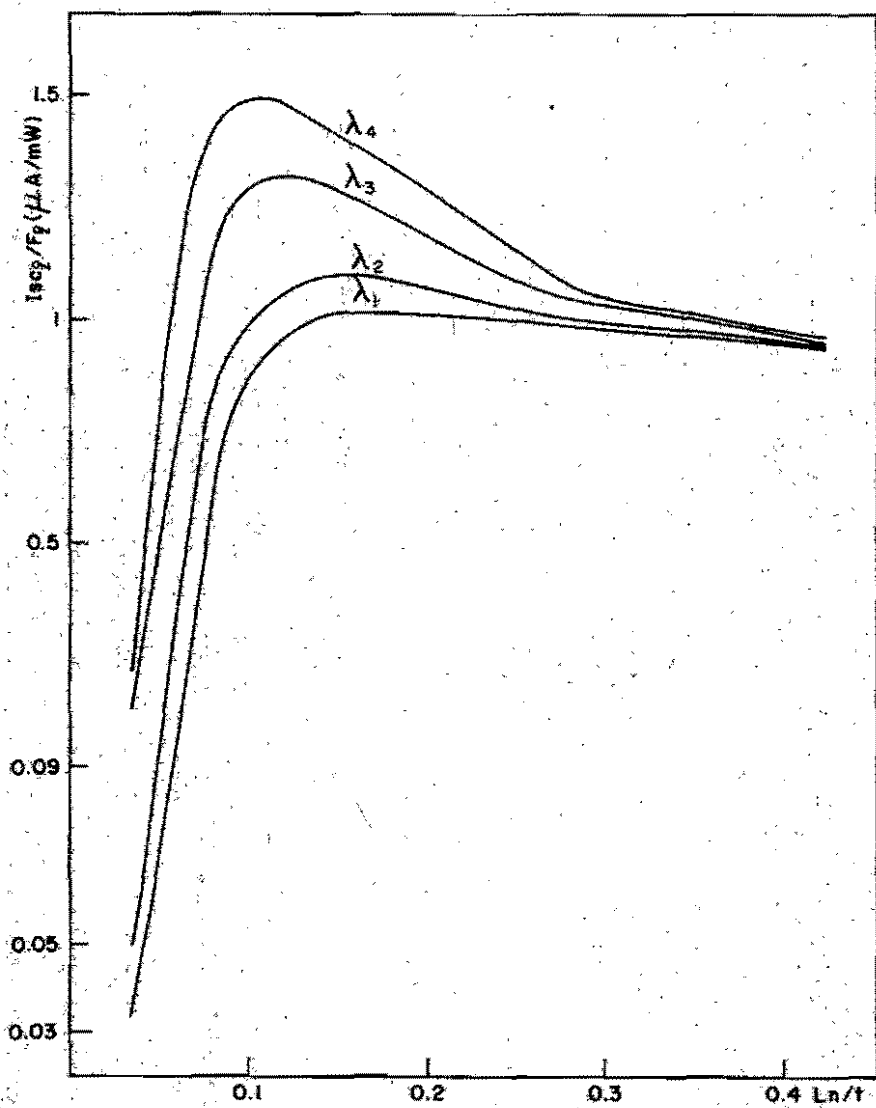


Fig. 2-14: Fotocorrientes contra  $Ln/t$ .

## DISCUSION.

El sulfuro de cobre ha dado hasta la fecha los mejores resultados como componente esencial en las celdas solares que tienen como base al sulfuro de cadmio.<sup>(11)</sup> Esto probablemente se debe a que el sulfuro de cobre se comporta como un semiconductor a banda directa, para energías de fotón mayores a 1.7 eV, y como un semiconductor a banda indirecta, para energías de fotón menores a 1.7 eV, con un coeficiente de absorción óptico grande aún en transiciones indirectas (vease la sección 2.1). Lo anterior repercute en un mejor aprovechamiento del espectro de radiación solar y, en consecuencia, las celdas fotovoltaicas en películas delgadas de sulfuro de cobre-sulfuro de cadmio dan mejores eficiencias de conversión que aquellas, en que no interviene el sulfuro de cobre; tales como, Si/CdS, Ge/CdS, InP/CdS, Cu/CdS, etc. (13, 40, 42, 45)

Por otro lado, en base a los valores de la longitud de difusión de electrones se obtuvo el grueso óptimo de la película de sulfuro de cobre, para su aplicación en la elaboración de celdas solares. Si además se toma en consideración los resultados obtenidos en el capítulo I, se puede integrar un método de fabricación de celdas con mejores características que las obtenidas hasta ahora en el C.I.M.

Por lo tanto, es recomendable abordar el método de F. Pfisterer et. al. (ver discusión en el capítulo 1), para obtener un proceso de fabricación de celdas fotovoltaicas del tipo  $\text{CuO-Cu}_2\text{S/CdS}$ ; siempre que el espesor de la película semiconductor de  $\text{CuO-Cu}_2\text{S}$  se apegue a la condición óptima:  $1.0 \text{Ln} \leq t \leq 8.5 \text{Ln}$ . De esta forma, es de esperar que las celdas no se degraden, que la fotocorriente a corto-circuito sea máxima y que su eficiencia de conversión sea buena, i.e., del orden de 7%.



## CONCLUSIONES.

En este trabajo se han abordado diferentes tópicos que se van complementando para caracterizar estructural, eléctrica y ópticamente a un semiconductor en película delgada.

En la primera parte, se analizó lo relacionado con las estructuras cristalográficas y fases. Se observó que todas las muestras son polifásicas, con un tamaño de grano que varía un poco con el grueso; pero que, puede considerarse prácticamente constante a partir de un cierto grosor. Es pertinente mencionar que el diagrama de fases de este compuesto no se conoce con exactitud. Debido a esto, las propiedades ópticas y eléctricas de las diferentes componentes del sistema Cu - S no se han establecido con la misma precisión que las propiedades de los compuestos semiconductores monofásicos; tales como, el sulfuro de cadmio, arseniuro de galio, etc. Por otro lado, cabe aclarar que cuando se comparan los resultados obtenidos con los reportados en la literatura se hace desde un punto de vista cualitativo, debido a que se desconoce la composición real de las muestras.

La conductividad eléctrica mostró un comportamiento lineal con el grosor. Si se toman en consideración los resultados del efecto Hall y movilidad, se puede concluir

que la conductividad eléctrica sigue el comportamiento de la concentración de impurezas aceptoras (en este caso, vacancias de cobre). Esto es así, debido a que la magnitud de la movilidad de los huecos es prácticamente constante, mientras -- que la concentración de huecos varía linealmente, para los -- grosos analizados.

En la segunda parte se analizaron las curvas de -- transmitancia, obteniéndose un valor para el ancho de energía prohibida de 1.7 y 1.1 eV, para transiciones directas e indi-- rectas respectivamente. No se observó ninguna dependencia -- de  $E_g$  con el grosor de las muestras. Esto era de esperarse de-- bido a que el ancho de energías prohibidas depende únicamen-- te del tipo de átomos y de los enlaces interatómicos que cons-- tituyen al sólido. A la vez se observó que el coeficiente de -- absorción óptica resultó ser sorprendentemente grande ( $10^3$  a  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$ ) en transiciones indirectas. Esto se cre que es debido -- a la gran densidad de estados de energía en la banda de va-- lencia del semiconductor. (13)

De estudios reportados en la literatura, se encuen-- tra que el semiconductor óptimo para celdas solares es aquel que presenta el mejor acoplamiento entre el ancho de energía prohibida  $E_g$  y el espectro de radiación solar en la tierra (es-- decir, semiconductores con  $E_g$  igual a 1.6 eV) y que además --

tengan un coeficiente de absorción del orden de  $10^5$  a  $10^6$  <sup>(46)</sup>  $\text{cm}^{-1}$ .

Comparando con los resultados obtenidos en la sección 2.1, se ve que  $E_g = 1.7$  eV en transiciones directas y que el coeficiente de absorción, aún en transiciones indirectas, es del orden del óptimo. Esta es una de las razones por la cual el sulfuro de cobre es un candidato "ideal" para ser una de las componentes en las celdas solares; en particular, en las de CdS. Sin embargo, de los resultados obtenidos se observa que la falta de estequiometría en el sulfuro de cobre presenta problemas adicionales.

Por último, se determinó el valor de la longitud de difusión de electrones, obteniéndose un valor promedio de  $0.063 \mu\text{m}$ , que concuerda bastante bien con los reportados en la literatura. <sup>(34, 41, 42)</sup> En función de esto, se obtuvo un grosor óptimo del orden de  $0.6 \mu\text{m}$ .

Este trabajo se efectuó con la finalidad de optimizar, posteriormente, un proceso de fabricación de celdas solares de sulfuro de cadmio - sulfuro de cobre, que presenten una buena eficiencia de conversión fotovoltaica ( $\approx 8\%$ ).

Las propiedades óptimas de la película de sulfuro de cobre que se requieren para obtener dicha eficiencia son las siguientes: <sup>(11, 12, 13, 14, 40, 42, 43, 44, 46)</sup>

Una sola fase y de gran tamaño de grano, con-

ductividad eléctrica en el intervalo de 50 a 100 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup>, -  
coeficiente de absorción óptica del orden de 10<sup>5</sup> a 10<sup>6</sup> cm<sup>-1</sup>,  
un grosor óptimo en base al valor de la longitud de difusión  
de electrones y una concentración de huecos del orden de -  
10<sup>19</sup> h/cm<sup>3</sup>.

De lo anterior y de los resultados obtenidos pa-  
ra el tamaño de grano, conductividad eléctrica, coeficiente  
de absorción óptica, concentración de portadores y longitud  
de difusión, se puede concluir que las condiciones óptimas  
de las películas de sulfuro de cobre, están en el intervalo -  
de  $10 \ln \leq t \leq 8.5 \ln$ . Sin embargo, no se obtuvieron pelcu-  
las de una sola fase; por lo cual, es necesario determinar ---  
algún proceso de elaboración que cumpla con este requisito  
sin afectar a los demás.

Existen diferentes métodos para lograrlo. Los que  
han reportado mejores eficiencias y resultados son; J. J. Lo-  
ferski et. al. (16) y F. Pfisterer et. al. (31)

De ellos, (ver discusión en el capítulo 1 y 2) -  
el método de F. Pfisterer es el que desde mi punto de vista -  
debe de abordarse, ya que no es tan complicado como el otro  
y las celdas son más eficientes.

Por otro lado, este tipo de estudios sobre mate-  
riales semiconductores, son de gran importancia debido a la-

posible aplicación de los resultados, no sólo a celdas solares, sino también a otros tipos de dispositivos electrónicos; tales como, detectores de radiación, marcapasos, transistores de efecto de campo ( F.E.T. ), termómetros de estado sólido; etcétera.

## BIBLIOGRAFIA.

1. -W.R. Cook, L. Shiozawa and F. Augustine, *J. Appl. Phys.* 41, No. 7, 3058- (1970).
2. -B. J. Mulder, *Phys. Stat. Sol.* (a) 18, 633-637 (1973).
3. -S. Martinuzzi, *Phys. Stat. Sol.* (a) 16, 339-344 (1973).
4. -B. J. Mulder, *Phys. Stat. Sol.* (a) 15, 409-437 (1973).
5. -Leonid V. Azároff, *X-Ray Diffraction*, Cap. 5-7, Mc. Graw-Hill (1968).
6. -B. D. Cullity, *X-Ray Diffraction*, Cap. 4-9, Addison-Wesley (1967).
7. -G. H. Stout and L. H. Jensen, *X-Ray and Electrons Diffractions*, Cap. 5-9, ---- Mc. Millan (1968).
8. -S. Martinuzzi, *Memorias de la Escuela de Verano* Vol. II, Tlaxcala Méx. (1975).
9. -Ortiz Rebollo Armando, *Tesis de Maestría*, pag. 1-15 (1977).
10. -Rutner, Goldfinger and Hirth, *Solid State Physics*, Cap. 1-2, Science Publ. (1962)
11. -F. Pfisterer et. al., *J. E. E. Photo. Spec. Conf.*, pag. 460-463 (1975).
12. -H. Luquet, L. Szpessy, J. B. M. S., and F. Gustavino, *J. E. E. Photo. Spec. Conf.*, pag. 445-449 (1975).
13. -J. J. Loferski and J. Shewchum, *N. S. F.* Vol. 3, pag. 147 (1975).
14. -J. F. Nagle, *Chemical Reactions*, Vol. 5, Cap. 2, Plenum-Press (1975).
15. -J. P. Mc. Kelvey, *Solid State Physics*, Cap. 9, Ed. Limusa (1976).
16. -F. J. Blatt, *Conduction in Solids*, Cap. 7, Mc. Graw-Hill (1968).
17. -A. Manny, Y. Goldstein and N. B. Grover, *Semiconductor Surface*, Cap. 2, ---- North-Holland Publishing (1965).
18. -Shalimova K. V., *Física de los Semiconductores*, Cap. 1-7, Ed. M. I. R. (1975).
19. -J. C. Slater, *Phys. Rev.* 103, No. 6, 1631-1644 (1956).
20. -V. Snejdar, *Thin Solid Film*, 36, 427-430, (1976).

21. -J. van der Broek, Philips Res.Repts., 22, 367-374, (1967).
22. -R. L. Petritz, Phys. Rev., 104, No. 6, 1508-1516, (1956).
23. -A. Jakubowski, Bulletin des Sciences Techniques, Elektronika, Academie Polonaise, Vol. XXIV, No. 6, 23-30, (1976).
24. -F. Seitz, Modern Theory of Solids, Mc. Graw-Hill, Cap. 5, (1940).
25. -R. L. Petritz, Phys. Rev., 110, No. 6, 1254-1262, (1958).
26. -J. Volger, Phys. Rev., 79, 1023, (1950).
27. -R. M. King, J. Am. Ceramic Soc., pag. 361-370, Jul., (1971).
28. -Slater J.C., "Quantum Theory of Molecules and Solids", Vol. 2, Mc. Graw-Hill, (1965).
29. -Mc. Mahon, J. Op. Soc. of Am., 40, (1950).
30. -R. M., and S. S. Mitra, J. Appl. Phys., 36, No. 12, 3882-3883, (1965).
31. -Nobuo Nakayama, J. Phys. Soc. Japan, 25, 290-291, (1968).
32. -Van der Ziel, "Solid State Physics", Prentice-Hall, Cap. 7, (1963).
33. -R. H. Bube, "Photoconductivity of Solids", Prentice-Hall, Cap. 2-11, (1954).
34. -B. J. Mulder, E.C.O. S.E.C. Session II, y Phys. Stat. Sol. A13, 569, (1972).
35. -G. Arfken, "Mathematical methods for Physicists", Cap. 8, Academic Press (1970).
36. -W. van Roosbroeck, Phys. Rev., 123, No. 2, 474-490, (1961).
37. -W. Gärtner, Phys. Rev. 105, No. 3, 823-829, (1957).
38. -W. D. Gill and R. H. Bube, J. Appl. Phys., 41, 1694, (1968).
39. -R. J. Mytton, Brit. J. Appl. Phys. Ser. Z, 1, 721, (1968).
40. -A. M. Goodman, J. Appl. Phys., 32, No. 12, 2550-2552, (1961).
41. -S. Y. Pavelets, Soviet Phys. -Semiconductors., 4, No. 2, 282-284, (1970).
42. -J. J. Oakes, J. Appl. Phys., 48, No. 6, 2548-2555, (1977).

43. -E. D. Stokes, Appl. Phys. Letters, 30, No. 8, 425-430, (1977).
44. -G. Adam, Physica XX, No. 11, Semiconductors, 1037-1041, (1954).
45. -M. L. Young, Phys. Stat. Sol. (a) 16, 603-613, (1973).
46. -J. J. Loferski, I. E. E. E. Photo. Spec. Conf., pag. 1-5, (1973).