



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA**

**HETEROUNIONES DE SILICIO POROSO CON  
POLÍMEROS CONDUCTORES PARA SU  
APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS  
FOTOVOLTAICOS Y OPTOELECTRÓNICOS**

**T E S I S**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**

**DOCTORA EN INGENIERÍA  
ÁREA ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICO.**

**P R E S E N T A:**

**M. en I. MA. CONCEPCIÓN ARENAS ARROCENA**



**TUTORA:  
DRA. HAILIN ZHAO HU.**

2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Del Río Portilla Jesús Antonio.

Secretario: Dra. Zhao Hu Hailin.

1<sup>er</sup>. Vocal: Dr. Sánchez Juárez Aarón.

1<sup>er</sup>. Suplente: Dra. Nicho Díaz Ma. Elena.

2<sup>o</sup>. Suplente: Dr. Cruz Silva Rodolfo.

Lugar donde se realizó la tesis:

Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México, CIE – UNAM,  
ubicado en la ciudad de Temixco, Morelos, México.

**TUTORA DE LA TESIS:**

Dra. Hailin Zhao Hu.

---

## *DEDICATORIAS*

*A mi esposo*

*Omar*

*Por todo el amor, comprensión, y apoyo moral que me brinda incondicionalmente.*

*y*

*A mis hermosos Bebés*

*Yael y Frida*

*Por sus sonrisas y alegrías que siempre me brindan, lo cual me permite seguir adelante en los momentos más difíciles de mi vida.*

## *AGRADECIMIENTOS*

Agradezco infinitamente a la **Dra. Hailin Zhao Hu** y al **Dr. Antonio del Río Portilla** por compartirme su experiencia y conocimiento. Por enseñarme que la organización y dedicación al trabajo es nuestra carta de presentación en cualquier ámbito laboral. Que la humildad y el respeto a los demás, son valores que no debemos perder.

Al jurado revisor:

Presidente: Dr. Del Río Portilla Jesús Antonio.

Secretario: Dra. Zhao Hu Hailin.

1er. Vocal: Dr. Sánchez Juárez Aarón.

1er. Suplente: Dra. Nicho Díaz Ma. Elena.

2º. Suplente: Dr. Cruz Silva Rodolfo.

Por dedicarle tiempo y dedicación a la revisión de esta tesis. Así mismo, por todas sus enseñanzas, correcciones y sugerencias que le hicieron a esta tesis.

A los técnicos del CIE:

Ma. Luisa Ramón García

José Campos Álvarez

Oscar Gómez Daza Almendaro

Alfredo Quiróz Ruíz

Por su ayuda técnica durante el desarrollo de este trabajo de investigación

A la Dra. Rocío Nava del CIE-UNAM por compartirme su amistad y por su ayuda en las mediciones de SEM.

A la Dra. Gabriela Palestino-Escobedo de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí por permitirme conocerla y su por su ayuda en las mediciones de AFM.

A Ma. Cruz Reséndiz del Centro de Investigaciones y Ciencias Aplicadas (CIICAp-UAEM) por la ayuda técnica en las mediciones de AFM.

A mis padres J. Isabel y Herminia por darme la vida e impulsarme siempre para que logre todas mis metas.

A mis suegros Yolando y María por el apoyo moral y cariño que siempre me han demostrado.

A mis hermanos Galdy, Apolinar, Rosy, Juan, y Victor por todo su apoyo y comprensión que siempre me brindan.

A mis cuñados Paola, Noé y Karla y Leonel por su amistad y apoyo que siempre me han demostrado.

A todos mis amigos Sergio Cuevas, Rocío Valderrama, Liliana Echeverría y Hugo por brindarme su amistad incondicional.

A mi estimado compañero y amigo Oscar H. Salinas por compartirme sus conocimientos.

A mis compañeros del CIE-UNAM: German Pérez, Roger Castillo, Manuela Calixto, Sarha Messina, Yolanda Peña, Guillermo Barrios, Beatriz de la Mora.

Al CONACYT por el apoyo económico que me brindo durante mis estudios de doctorado y por el financiamiento del proyecto 42794-R y G38618-U.

A la dirección de estudios de posgrado de la UNAM (DGEP-UNAM) por otorgarme la beca complementaria.

A DGAPA-UNAM por el financiamiento otorgado a través del proyecto IN114902, IN101904.

---

# Contenido

---

<b>Resumen</b>	<b>IV</b>
<b>1. Fundamentos básicos</b>	<b>4</b>
1.1. Características eléctricas de una celda solar. . . . .	4
1.1.1. Ecuaciones en oscuridad. . . . .	5
1.1.2. Ecuaciones bajo iluminación en 4º cuadrante. . . . .	5
1.2. Celda solar fotovoltaica con base a una heterounión. . . . .	8
1.2.1. Mecanismo de transporte en una heterounión. . . . .	9
1.2.2. Heterouniones de silicio poroso con polímeros conductores. . . . .	10
1.3. Silicio poroso ( <i>SP</i> ): aspecto general. . . . .	11
1.3.1. Formación electroquímica y mecanismo de formación. . . . .	12
1.3.2. Porosidad. . . . .	15
1.3.3. Estructura molecular: Espectroscopía Infrarroja . . . . .	17
1.4. Polipirrol: un polímero conductor intrínseco. . . . .	20
1.4.1. Síntesis, mecanismo de electropolimerización y de impu- rificación. . . . .	21
1.4.2. Estructura molecular: Espectroscopía Infrarroja. . . . .	25
1.5. Objetivo de la tesis. . . . .	26
<b>2. Propiedades optoelectrónicas de películas de silicio poroso</b>	<b>27</b>
2.1. Transmitancia y Reflectancia óptica. . . . .	28
2.2. Brecha de Energía. . . . .	36
2.3. Índice de refracción complejo. . . . .	38
2.4. Morfología por <i>SEM</i> y <i>AFM</i> . . . . .	42

2.5. Estructura por rayos-X. . . . .	44
<b>3. Propiedades eléctricas de las películas de silicio poroso y de polipirrol y sus contactos metálicos</b>	<b>50</b>
3.1. Propiedades fotoconductoras de las películas de silicio poroso y polipirrol. . . . .	51
3.2. Contactos metálicos. . . . .	53
3.2.1. Unión metal-semiconductor: Ecuaciones fundamentales. . . . .	53
3.2.2. Desarrollo de contactos metálicos. . . . .	55
<b>4. Dispositivos fotovoltaicos</b>	<b>64</b>
4.1. Desarrollo de dispositivos. . . . .	64
4.2. Morfología topográfica de las estructuras. . . . .	66
4.2.1. Estructuras tipo-I. . . . .	66
4.2.2. Estructuras tipo-II. . . . .	67
4.2.3. Estructuras tipo-III y IV. . . . .	67
4.3. Cu:pSP:pSi <sup>-</sup> :Al. . . . .	70
4.3.1. Curvas <i>J vs. V</i> . . . . .	70
4.3.2. Respuesta espectral. . . . .	73
4.3.3. Diagrama de bandas de energía planas. . . . .	75
4.4. Cu:nSP:nSi <sup>-</sup> :Al. . . . .	76
4.4.1. Curvas <i>J vs. V</i> . . . . .	78
4.4.2. Respuesta espectral. . . . .	80
4.4.3. Diagrama de bandas de energía planas. . . . .	82
4.5. Cu:PPy:nSP:nSi <sup>-</sup> :Al. . . . .	84
4.5.1. Curvas <i>J vs V</i> . . . . .	84
4.5.2. Respuesta espectral. . . . .	88
4.5.3. Diagrama de bandas de energía planas. . . . .	90
4.6. Cu:PPy:nSP <sub>Polvo</sub> :nSi <sup>-</sup> :Al. . . . .	90
4.6.1. Curvas <i>J vs V</i> . . . . .	90
<b>5. Conclusiones</b>	<b>94</b>
<b>A. Técnicas experimentales y de caracterización.</b>	<b>97</b>
A.1. Preparación de películas de silicio poroso. . . . .	97
A.2. Preparación de dispositivos de silicio poroso con polipirrol. . . . .	99
A.3. Caracterización óptica. . . . .	99
A.4. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR.) . . . . .	101

---

A.5. Caracterización estructural. . . . .	101
A.6. Caracterización eléctrica. . . . .	102
A.7. Respuesta espectral. . . . .	104
<b>B. Deducción de ecuaciones para el cálculo del índice de refracción del silicio poroso a partir de su espectro de reflectancia óptica</b>	<b>105</b>
B.1. Ecuaciones fundamentales . . . . .	108
B.2. Región de longitud de onda 1000 a 2500 <i>nm</i> : absorción constante.	109
B.3. Región de longitud de onda 300 a 1000 <i>nm</i> : región de alta absorción.	112
B.4. Coeficiente de extinción ( <i>k</i> ) del silicio poroso. . . . .	113
<b>Bibliografía</b>	<b>114</b>

# Resumen

---

Las heterouniones formadas por materiales inorgánico-orgánico (híbridas) han resultado atractivas para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos. El silicio poroso, como material inorgánico, se obtiene fácilmente a partir de un ataque electroquímico al silicio cristalino. Una de las características del silicio poroso es su enorme área superficial interna, similar a la de un campo de fútbol en una pulgada cuadrada. Sus propiedades optoelectrónicas se pueden modificar simplemente al variar las condiciones de preparación. Por otro lado, dentro de los materiales orgánicos, los polímeros conductores se obtienen fácilmente con técnicas sencillas y económicas. Además, la conductividad de los polímeros puede modificarse mediante un proceso de oxidación o reducción. El polipirrol, por ejemplo, es un polímero conductor intrínseco que se obtiene en su estado oxidado (conductor) y es estable en el ambiente; característica importante para aplicaciones prácticas. La posibilidad de desarrollar nuevos dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos a partir de heterouniones de silicio poroso con polipirrol ha sido el motivo del presente trabajo de investigación. Se estudió las propiedades optoelectrónicas de películas de silicio poroso obtenidas con dos tipos de sustrato de silicio cristalino (tipo-p y tipo-n). La cristalinidad y morfología de las películas se analizaron utilizando las técnicas de difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica. Se desarrollaron contactos metálicos de silicio cristalino, silicio poroso y polipirrol con diferentes metales para identificar cuáles serían utilizados como electrodos en los dispositivos finales. Las uniones metal-semiconductor se analizaron mediante las curvas de corriente eléctrica contra potencial eléctrico bajo condiciones de oscuridad. Los dispositivos formados por silicio poroso con y sin polipirrol presentaron efecto fotovoltaico. El fotovoltaje generado en los dispositivos se complementó con estudios de respuesta espectral y diagramas de bandas de energía planas. La morfología del polipirrol influyó en los parámetros eléctricos de los dispositivos fotovoltaicos. Los mejores

dispositivos de fotovoltaicos de silicio poroso con polipirrol estuvieron formados de silicio poroso polvo y aglomerados de polipirrol de superficie plana con los siguientes parámetros eléctricos: voltaje a circuito de 255 milivots y corriente a corto circuito de 54.4 miliampers por centímetro cuadrado.

---

# Abstract

---

The inorganic-organic heterojunctions (hybrids) have been attractive for the development of optoelectronic and photovoltaic applications. The porous silicon, like inorganic material, is obtained easily from an electrochemical etching to crystalline silicon. The main characteristic of porous silicon is its great superficial area internal, similar to a football ground in one inch square. Its optoelectronic properties can be modified changing the etching conditions. On the other hand, within the organic materials, the conductive polymers are obtained easily with simple and cheap techniques. In addition, the conductivity of polymers can be changed by an oxidation or reduction process. For example, polypyrrole is an intrinsic conductive polymer that is obtained in oxidized state (conductor state). It is stable in the atmosphere; important characteristic for practical applications. The possibility of developing new photovoltaic and optoelectronic devices from heterojunctions of porous silicon with polypyrrole has been the objective of the present investigation. The optoelectronic properties of porous silicon films obtained with two types of crystalline silicon substrate (p-type and n-type) were studied. The structure and morphology of the films were analyzed by ray-X diffraction, Scanning Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy. Metallic contacts of crystalline silicon, porous silicon and polypyrrole with different metals were developed to choose the metallic electrodes for the final devices. The metal-semiconductor junctions were analyzed with the curves of electrical current versus potential in dark conditions. The devices based on porous silicon with and without polypyrrole presented photovoltaic effect. The photovoltage response of the devices was complemented with the spectral response and energy band diagrams. The electrical parameters of the photovoltaic devices depend on the morphology of polypyrrole. The best photovoltaic devices based on porous sili-

con and polypyrrole were formed with porous silicon powder and a flat surface of polypyrrole with the following electrical parameters: an open circuit voltage of 255 milivolts and a short circuit current of 54.4 miliampers square centimeters.

---

# Introducción

---

Las fuentes de energía renovables han tomado un papel muy importante en la vida real y científica como una alternativa de los combustibles fósiles para la producción de energía. El sol, por ejemplo, es una fuente de energía renovable barata, limpia e inagotable, que incide sobre la tierra de manera directa en forma de radiación solar. Ésta, se puede aprovechar convirtiéndola a otras formas de energía, por ejemplo, a electricidad mediante un proceso fotovoltaico. Este proceso se lleva a cabo en dispositivos fotovoltaicos llamados celdas solares de las cuales se obtiene, en forma directa, energía eléctrica limpia. En su mayoría, estos dispositivos son fabricados con materiales semiconductores inorgánicos tales como silicio con eficiencias de conversión hasta de 24.7 % [1], sin embargo, actualmente esa tecnología no es accesible para todos debido el alto costo de producción de las obleas de silicio. Como una alternativa para abaratar los costos, se ha planteado el uso de materiales orgánicos, entre ellos, los polímeros conductores por su fácil procesabilidad, gran flexibilidad mecánica y bajo costo. Además, las celdas de este tipo de materiales se pueden construir en áreas grandes sobre películas plásticas delgadas; se pueden cortar en rollos y desplegar sobre estructuras y superficies permanentes. Un logro importante en las celdas orgánicas fue el descubrimiento de la transferencia electrónica fotoinducida del orden de picosegundos de un polímero conductor al fullereno [2]. Sin embargo, las eficiencias de conversión reportadas actualmente son no mayores del 2.5 % [3, 4]. Las bajas eficiencias se atribuyen principalmente a la pobre separación y transporte de los portadores fotogenerados ocasionados, en algunos casos, por la gran segregación de los componentes [5].

Actualmente, una alternativa muy interesante para mejorar el transporte de los portadores y a su vez, reducir los costos de producción es la combinación de

---

un semiconductor inorgánico con un polímero conductor, conocidas como celdas solares híbridas o heterouniones híbridas [6, 7]. En este tipo de heterouniones la transferencia de carga se ve favorecida por la alta afinidad electrónica que presentan algunos semiconductores inorgánicos y el bajo potencial de ionización de algunos polímeros [5]. Chartier [8], por ejemplo, ha estudiado sobre celdas solares híbridas basadas en heterouniones planares de Poli(3-metilthiofeno) depositado sobre una matriz de Sulfuro de Cadmio y ha obtenido eficiencias de conversión del 2.7%. También, dentro de las heterouniones híbridas, se han hecho muchos esfuerzos por mejorar el transporte de los portadores fotogenerados al incrementar el área de la interfaz (área efectiva) de la heterounión por medio de la mezcla de la fase inorgánica y la fase orgánica (heterouniones dispersas). Actualmente, Alivisatos [9] es el único que ha reportado eficiencias de conversión del 6.9% obtenidas con luz monocromática a 515 *nm* al mezclar nanocristales de Selenuro de Cadmio con Poli(3-hexiltiofeno). En este tipo de celdas, la longitud y diámetro de los nanocristales son determinantes para optimizar la eficiencia cuántica externa y por consiguiente la eficiencia de conversión fotovoltaica. Los procesos para obtener estas características en los nanocristales son complicados. Es por eso, que todavía se siguen buscando otras alternativas que nos permitan mejorar la región de contacto entre la fase inorgánica y la fase orgánica utilizando otras técnicas o métodos de preparación. El silicio poroso, por ejemplo, se obtiene fácilmente mediante un ataque electroquímico con ácido fluorhídrico al sustrato de silicio cristalino. El silicio poroso es un material nanoestructurado con una enorme área superficial y propiedades optoelectrónicas interesantes [10]. Sus propiedades ópticas, tales como, la brecha de energía y el índice de refracción pueden modificarse con las condiciones de preparación [11]. Otra característica muy interesante de este material es la facilidad para desprenderlo del sustrato de silicio, de manera que el silicio puede reutilizarse y al mismo tiempo se reducen los costos de preparación. Por otro lado, el polipirrol es un polímero conductor que se deposita fácilmente mediante técnicas químicas o electroquímicas [12]-[15]. Las películas presentan alta conductividad, estabilidad al ambiente y un bajo potencial de ionización. Se ha encontrado que un polímero conductor incrementa significativamente la conductividad efectiva de silicio poroso en función de la penetración del polímero dentro de los poros de silicio poroso [16]- [19] [20]- [22]. Este tipo de heterouniones han mejorado la estabilidad en dispositivos que emiten luz (LED's, por sus siglas en inglés) y han formado estructuras con nuevas propiedades interesantes de fotoluminiscencia [23, 24] y electroluminiscencia [25]. En el campo fotovoltaico, la investigación de silicio poroso no ha sido completamente explorada, la primera celda de silicio poroso con sustrato cristalino fue reportada

en 1992 [26]. Sin embargo, hasta ahora su principal aplicación en celdas solares, es como capa antirreflejante [27].

En resumen nosotros queremos aprovechar la gran área superficial del silicio poroso y la alta conductividad del polipirrol para incrementar y mejorar la región de contacto. Bajo este contexto, el objetivo general de esta tesis es preparar y caracterizar heterouniones de silicio poroso con polipirrol para su posible aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Esta tesis se compone de cuatro capítulos; en el primero se presentan los fundamentos básicos relacionados con el funcionamiento de una celda solar, se abordan los fenómenos físicos que ocurren en una heterounión haciendo uso de los diagramas de bandas de energía. También se presentan los aspectos generales de silicio poroso y del polipirrol, los cuales incluyen los procesos de obtención y los antecedentes de ambos materiales en aplicaciones fotovoltaicas. En el segundo capítulo, se presentan las propiedades optoelectrónicas de las películas de silicio poroso para formar heterouniones con polipirrol. Se abordan los resultados de la brecha de energía y el índice de refracción del silicio poroso obtenido a partir de un modelo desarrollado en este trabajo de investigación. El capítulo tres incluye las propiedades eléctricas de las películas de silicio poroso y polipirrol y la formación de contactos metálicos. En la parte final de este capítulo se presenta la formación de las heterouniones de silicio poroso con polipirrol y su caracterización morfológica. En el cuarto y último capítulo se presenta la caracterización de los dispositivos fotovoltaicos formados por las heterouniones de silicio y polipirrol. Finalmente se exponen las conclusiones, aportaciones y trabajo futuro de este trabajo de investigación en el capítulo 5.

---

# Capítulo 1

## Fundamentos básicos

---

En este capítulo se presentan los fundamentos básicos que nos permitirán analizar el comportamiento fotovoltaico de la heterounión de silicio poroso con polímeros conductores. En la primera sección se incluye los aspectos generales relacionados con las características eléctricas de una celda solar incluyendo los parámetros eléctricos que determinan su funcionamiento. En la segunda sección se abordan los fenómenos físicos que ocurren en una heterounión haciendo uso de los diagramas de bandas de energía, también se presentan sus ventajas con respecto a las homouniones en aplicaciones en celdas solares. Finalmente, se presentan los aspectos generales del silicio poroso y del polipirrol. Se da especial atención a la formación electroquímica de cada uno de ellos.

### 1.1. Características eléctricas de una celda solar.

Una celda solar fotovoltaica es un dispositivo donde se produce energía eléctrica directamente a partir de la radiación solar. De manera general, el efecto fotovoltaico consiste en la generación de portadores de carga (negativa ( $e^-$ ) y positiva ( $h^+$ )) cuando la energía de los fotones que se hacen incidir sobre un semiconductor es mayor o igual al ancho de banda de energía del semiconductor. La separación de los portadores se logra con ayuda del campo interno formado dentro de la celda para que puedan colectarse a los respectivos contactos hasta llegar a un circuito externo en forma de electricidad. Antes de mencionar

los parámetros eléctricos en iluminación que determinan el funcionamiento de una celda solar, presentaremos las ecuaciones que describen el transporte de la corriente eléctrica en oscuridad de la celda [28].

### 1.1.1. Ecuaciones en oscuridad.

La ecuación que describe la corriente eléctrica en oscuridad ( $I$ ) en función del potencial eléctrico ( $V$ ) está dada por la ecuación del diodo [28]:

$$I = I_O \left[ \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right], \quad (1.1)$$

$I$  es la corriente eléctrica de inyección que fluye a través de la celda bajo la influencia de un potencial eléctrico,  $V$ , en polarización directa (Figura 1.1),  $I_O$  es la corriente eléctrica de saturación inversa,  $n$  es el factor de idealidad del dispositivo,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $q$  es la carga del electrón y  $T$  es la temperatura.

Para valores de  $V$  tal que,  $qV/nkT$  es mayor que 3 predomina el término exponencial de ecuación del diodo, por lo que, en polarización directa la característica  $I$  vs.  $V$  varía de la forma:

$$I = I_O \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) \implies \ln I = \ln I_O + \frac{qV}{nkT}. \quad (1.2)$$

De esta última expresión podemos determinar los parámetros  $I_O$  y  $n$  de la siguiente manera: con la pendiente del gráfico  $\ln I$  vs.  $V$ , encontramos el valor de  $n$ , y con la extrapolación de la región lineal del gráfico para  $V = 0$ , calculamos el valor de  $I_O$ .

Al considerar las resistencias de la celda, la ecuación del diodo se modifica:

$$I = I_O \left[ \exp \left( \frac{q(V - IR_S)}{nkT} \right) - 1 \right] + \frac{q(V - IR_S)}{R_{shunt}}. \quad (1.3)$$

donde  $R_S$  y  $R_{shunt}$  son, respectivamente, las resistencias en serie y en paralelo.

### 1.1.2. Ecuaciones bajo iluminación en 4º cuadrante.

Ahora bien, si la celda es iluminada, la ecuación que describe el comportamiento de la corriente eléctrica en iluminación (ver Figura 1.1) es [28]:

$$I = I_O \left[ \exp \left( \frac{q(V - IR_S)}{nkT} \right) - 1 \right] + \frac{q(V - IR_S)}{R_{shunt}} - I_L. \quad (1.4)$$

$I_L$  es la corriente eléctrica en iluminación.

Por otro lado, la misma corriente eléctrica en iluminación para un fotovoltaje arbitrario,  $V$ , es:

$$I = I_0 \left[ \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] - I_L. \quad (1.5)$$

donde  $I_{SC}$  es la corriente eléctrica a corto circuito a  $V = 0$

Bajo la condición  $I = 0$  la ecuación 1.5 nos da el voltaje a circuito abierto ( $V_{OC}$ ) con:

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \left[ \ln \frac{I_L}{I_0} + 1 \right]. \quad (1.6)$$

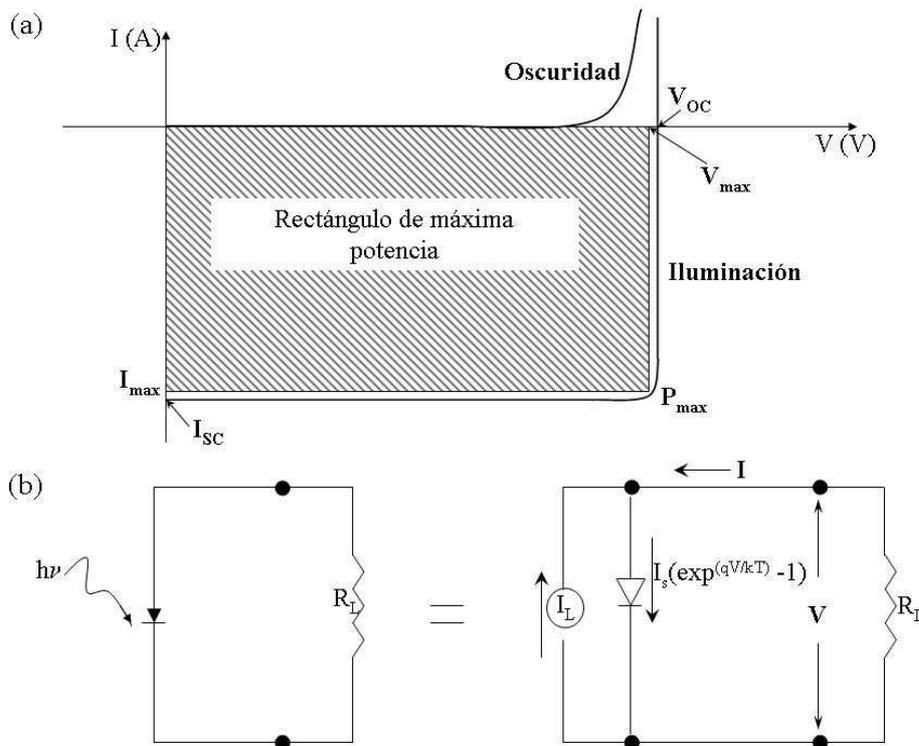


Figura 1.1: a) Curva típica de corriente eléctrica contra potencial eléctrico ( $I$  vs.  $V$ ) en oscuridad e iluminación y b) circuito equivalente de una celda solar.

Los parámetros que determinan el comportamiento eléctrico en iluminación de la celda son: potencial a circuito abierto ( $V_{OC}$ ), corriente eléctrica a corto circuito ( $I_{SC}$ ), potencial máximo ( $V_{max}$ ), corriente máxima ( $I_{max}$ ), potencia

máxima ( $P_{max}$ ), factor de llenado ( $FF$ ) y eficiencia de conversión ( $\eta$ ). Estos parámetros se pueden obtener de un gráfico de corriente contra potencial eléctrico en iluminación (Figura 1.1). La corriente a potencial eléctrico cero ( $V = 0$ ), corresponde al valor de  $I_{SC}$ . El voltaje a corriente cero ( $I = 0$ ), corresponde al valor del  $V_{OC}$ . La potencia máxima de salida de la celda es el producto de la corriente y voltaje máximos del rectángulo, formado dentro de la curva  $I$  vs.  $V$ :

$$P_{max} = I_{max} * V_{max}. \quad (1.7)$$

El factor de llenado del rectángulo,  $FF$ , está relacionado con la potencia máxima de salida de la celda y el producto obtenido entre el potencial a circuito abierto y la corriente a corto circuito.

$$FF = \frac{I_{max} * V_{max}}{I_{SC} * V_{OC}} = \frac{P_{max}}{I_{SC} * V_{OC}}. \quad (1.8)$$

Cuando el factor de llenado es ideal ( $FF=1$ ), el valor de  $I_{SC}$  está muy cercano a el valor de  $I_{max}$ , y el valor de  $V_{OC}$  muy cercano al de  $V_{max}$ .

La eficiencia,  $\eta$ , de la celda para convertir la luz en potencia útil está dada por:

$$\eta = \frac{P_{max}}{A * P_{in}} * 100 = \frac{I_{SC} * V_{OC} * FF}{A * P_{in}} * 100, \quad (1.9)$$

donde  $A$  es el área efectiva de la celda ( $m^2$ ) y  $P_{in}$  es la radiación que incide sobre la celda ( $W/m^2$ ). Otro parámetro importante es la eficiencia cuántica y está definida como la relación que existe entre el número de portadores de carga fotogenerados por cada fotón absorbido en la celda.

En general la eficiencia de la celda depende de lo siguiente: 1) que la luz incidente sobre la celda sea completamente absorbida y que cada fotón absorbido en la celda, genere exactamente una carga (par electrón-hueco), 2) que las cargas generadas (excitadas) no se recombinen, excepto radiativamente. Además, que las cargas generadas sean completamente separadas y transportadas al circuito externo sin pérdidas (recombinaciones no-radiativas).

Hasta ahora hemos presentado las ecuaciones básicas que rigen el comportamiento eléctrico de una celda solar. Las ecuaciones presentadas en esta sección nos servirán como herramientas para la caracterización de los dispositivos fotovoltaicos elaborados en esta tesis.

## 1.2. Celda solar fotovoltaica con base a una heterounión.

Una heterounión es la unión de dos semiconductores con diferentes valores de la brecha de energía ( $E_g$ ), afinidad electrónica ( $\chi$ ), permitividad eléctrica ( $\epsilon$ ) y función de trabajo ( $\Phi$ ). Si los dos semiconductores tienen el mismo tipo de conductividad, la heterounión es isotipo. Si los dos semiconductores presentan conductividades diferentes, la heterounión es anisotipo. Para formar una heterounión con buena calidad se debe considerar lo siguiente: a) la constante de red de los dos semiconductores debe ser del mismo valor, b) las afinidades electrónicas deben ser compatibles y c) los coeficientes de expansión térmica sean similares. De lo contrario, el desajuste de las constantes de red y de los coeficientes de expansión térmica, provocan dislocaciones en la interfaz de la heterounión que actúan como centros de recombinación. En caso de heterouniones híbridas es difícil que cumplan con los criterios mencionados para los semiconductores inorgánicos. Sin embargo, es importante mencionar las ventajas de estas heterouniones para el desarrollo de nuevos dispositivos optoelectrónicos: por ejemplo, las técnicas de preparación del silicio poroso y del polipirrol son relativamente sencillas y baratas. Las propiedades ópticas del silicio poroso pueden ser modificadas simplemente al cambiar las condiciones de preparación. Además, presenta una área superficial grande y puede ser rellenado con un material conductor, tal como el polipirrol, para incrementar el área de contacto. El polipirrol por su parte; es un polímero altamente conductor y estable al ambiente comparado con otros polímeros.

En la Figura 1.2 se representa el diagrama clásico de bandas de una heterounión anisotipo [29] de dos semiconductores aislados (Figura 1.2a). Los subíndices 1 y 2 se usan para diferenciar a cada uno de los semiconductores.  $\Phi$  y  $\chi$  se definen como la energía requerida para remover un electrón desde el nivel de fermi ( $E_F$ ) al nivel de vacío ( $E_{vac}$ ) y desde la banda de conducción ( $E_C$ ) al nivel de vacío, respectivamente. Cuando los dos semiconductores entran en contacto, los electrones que se encuentran en el nivel de fermi del semiconductor 1,  $E_{F1}$ , caen al nivel de fermi del semiconductor 2,  $E_{F2}$ , hasta llegar al equilibrio térmico. La diferencia en afinidades electrónicas provocan discontinuidades en las bandas de energía ( $\Delta E_C$ ,  $\Delta E_V$ ) que funcionan como trampas. Estas discontinuidades determinan las propiedades eléctricas y ópticas de la heterounión.

El potencial eléctrico interno en la heterounión ( $V_{bi}$ ) está dado por:

$$V_{bi} = \Phi_2 - \Phi_1 = V_{b2} + V_{b1}. \quad (1.10)$$

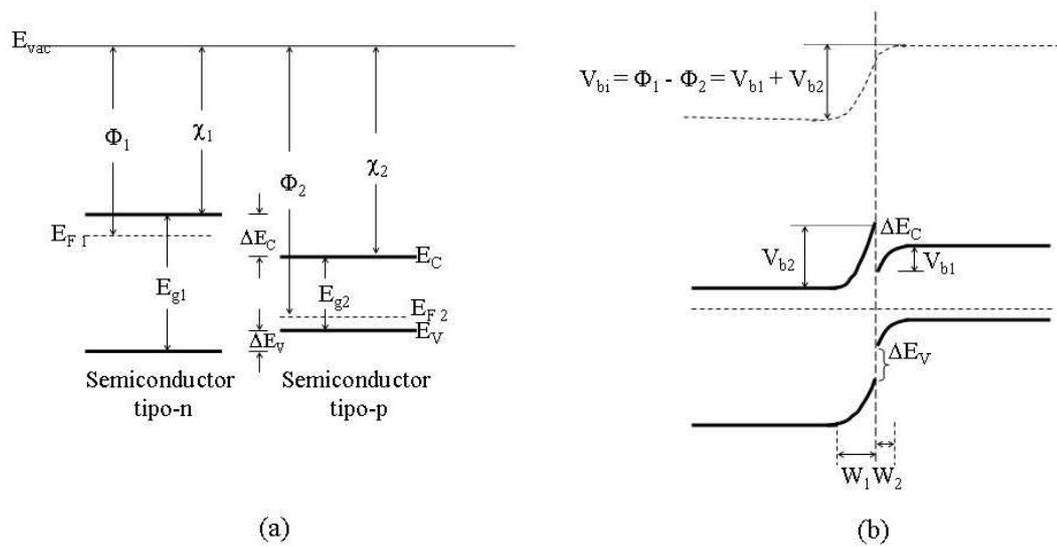


Figura 1.2: Diagrama de bandas de una heterounión anisotrópica. Semiconductores aislados (a) y en equilibrio térmico (b).

La fabricación de dispositivos fotovoltaicos basados en una heterounión presentan ciertas ventajas como: 1) el incremento de la respuesta espectral a longitudes de onda cortas, si la brecha del semiconductor 1 ( $E_{g1}$ ) (ver Figura 1.2) es suficientemente grande para fotones de energías altas, ya que estos fotones serán absorbidos fácilmente dentro de la región de deflexión del semiconductor, 2) la disminución de resistencias en serie, si el semiconductor 1 está altamente impurificado sin que afecte sus propiedades de transmisión de luz, y 3) una mayor captación de la radiación, si el semiconductor 1 es suficientemente grueso con una brecha de energía grande.

A continuación describiremos los mecanismos de transporte de electrones en este tipo de heterouniones.

### 1.2.1. Mecanismo de transporte en una heterounión.

No existe un modelo único para explicar el mecanismo de transporte de la corriente en una heterounión, ya que que las propiedades de la interfaz varían dependiendo del material y del método de preparación de la heterounión. Los modelos más conocidos son: modelo de difusión, modelo de emisión termiónica, modelo de emisión-recombinación, modelo de efecto tunel, modelo de efecto tunel-recombinación.

En la Figura 1.3 se presentan los mecanismos de transporte de la corriente, difusión o emisión de corriente para electrones (1), la recombinación y generación de corriente (2), la recombinación a través de los estados de la interfaz en la unión (3), el tunelaje de estados entre bandas a estados de defectos localizados en la brecha a través de la interfaz (4), y el tunelaje de banda a banda (5).

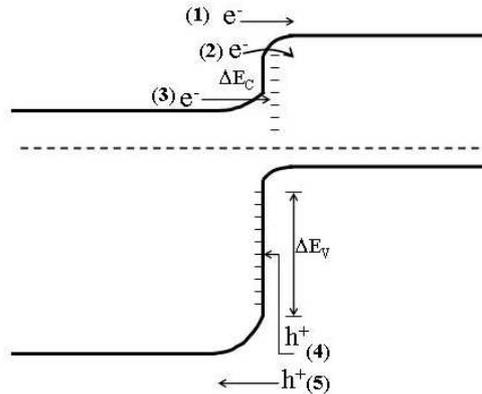


Figura 1.3: Mecanismos de transporte en una heterounión.

Los mecanismos de transporte eléctrico en una heterounión son en general una combinación de los modelos de recombinación, efecto túnel y emisión termoiónica. La supremacía de un mecanismo respecto a los otros depende del voltaje aplicado al dispositivo y de la forma particular en que éste fue fabricado. Es recomendable proponer un modelo energético de la heterounión en función de los resultados experimentales.

### 1.2.2. Heterouniones de silicio poroso con polímeros conductores.

Algunos polímeros conductores han sido utilizados para formar heterouniones con silicio poroso. Los polímeros utilizados son; los politiofenos (*PT's*), la polianilina (*PANi*), el polipirrol (*PPy*) y el polifenilvinilo (*PPV*).

Las técnicas químicas, drop-casting y spin-coating son algunas formas para depositar el polímero sobre el silicio poroso. Desafortunadamente, con estas técnicas de depósito, el polímero no penetra completamente los poros y por consecuencia, el área de contacto entre ellos es pobre. Sin embargo, cuando el polímero se deposita electroquímicamente [21, 22], penetra completamente los

Tabla 1.1: Heterouniones de silicio poroso con polímeros conductores.

Heterouniones [Ref.]	Dispositivo	Parámetros de interés
Al:PET2:nSi:Al [33]	Fotovoltaico	$V_{OC}$ (340mV), $J_{SC}$ (0.2mA/cm <sup>2</sup> ), $FF$ (0.45)
Hg:PPy:nSi:In-Ga [34]	Fotovoltaico	$V_{OC}$ (290mV), $J_{SC}$ (9 mA/cm <sup>2</sup> ), $FF$ (0.46)
Pt:pSP:pSi:Au [26]	Fotovoltaico	$V_{OC}$ (360mV), $I_{SC}$ ( $2 \times 10^{-6}A$ )
Al:P3OT:pSi [35]	Rectificador	$F_R$ ( $10^6$ a 1.5V)
Al:nSi:nSP:PPy:Au [36]	Rectificador	$F_R$ (20 a 10V), $\phi_b$ (0.73V), $n$ (4.1), $J_O$ ( $4.1 \times 10^{-6}A/cm^2$ )
ITO:PPV:pSP:pSi:MgAg [19]	Fotoluminis.	SP( $\lambda_{FL}$ =620nm), PPV( $\lambda_{FL}$ = 510 y 550nm)
PANi:pSP:pSi:Au [23]	Fotoluminis.	SP ( $\lambda_{FL}$ =600 a 900nm), SP-PANi ( $\lambda_{FL}$ =600 a 900nm con mayor intensidad)
Al:P3MT:pSP:pSi:InGa [32]	Electrolum.	$F_R$ ( $10^4$ a 5V), ( $\lambda_{EL}$ =600 y 680nm)
Au:PANi:nSP:nSi:Al [25]	Electrolum.	$F_R$ ( $10^4$ a 5V), ( $\lambda_{EL}$ =800nm)
Au:PANi:nSP:nSi:Al [30]	Electrolum.	$F_R$ (490 a 5V), ( $\lambda_{EL}$ =792nm)

poros mejorando el área de contacto. Al hablar de las propiedades del silicio poroso, se ha encontrado que el polímero mejora sus propiedades de electroluminiscencia [25], [30]- [32] y fotoluminiscencia [19, 23]. En la tabla 1.1 se resumen las heterouniones de silicio poroso con polímeros conductores reportadas en la literatura, así como los parámetros de interés de los dispositivos.

### 1.3. Silicio poroso (*SP*): aspecto general.

El silicio cristalino, el semiconductor más usado en la industria electrónica, presenta una brecha de energía indirecta de 1.12 eV y puede emitir débilmente luz por medio de asistencia fonónica, sólo en una región cercana al infrarrojo. Este hecho limita al silicio en aplicaciones optoelectrónicas, donde semiconductores como el *GaAs*, *InP*, son algunos de los materiales dominantes para estas aplicaciones. También, las dificultades para combinar estos materiales con el silicio en la tecnología integrada, obstaculiza el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos basados en silicio. Sin embargo, las propiedades de fotoluminiscencia y electro-

luminiscencia encontradas en el silicio poroso [37], lograron generar gran interés en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos. El silicio poroso se caracteriza por ser un material nanoestructurado compuesto por alambres de silicio. La preparación del silicio poroso es a partir de una disolución electroquímica de silicio cristalino en una solución de Ácido Fluorhídrico (*HF*). La disolución se lleva a cabo, siempre y cuando, los huecos electrónicos estén disponibles en la superficie del silicio. Si el silicio es *tipo - p*, el silicio poroso se forma por anodización en la oscuridad y el proceso de formación puede acelerarse mediante la asistencia de la luz blanca. Si el silicio es *tipo - n*, es necesario la iluminación durante el ataque electroquímico, ya que la presencia de fotones crea huecos que ayudan a la formación de los poros. En sí, todas las propiedades del silicio poroso, tales como su porosidad, espesor, diámetro del poro y microestructura, dependen de las condiciones de ataque, las cuales incluyen: la concentración de *HF*, la densidad de corriente de ataque, el tipo de conductividad del silicio cristalino, el tiempo de ataque, la iluminación (principalmente para el silicio *tipo - n*), la temperatura, la humedad del ambiente y las condiciones de secado [38]. Debemos mencionar que si bien el silicio poroso abrió más expectativas en optoelectrónica, su baja estabilidad ha cerrado este tipo de aplicaciones. En este trabajo exploramos otra posible aplicación (celdas solares). A continuación se presenta como se forma el silicio poroso.

### 1.3.1. Formación electroquímica y mecanismo de formación.

El sistema electroquímico para formar el silicio poroso se compone de una celda de teflón con dos electrodos, una bomba de recirculación para el electrolito, una fuente de corriente constante y un sistema automático (computadora) para controlar el tiempo del ataque electroquímico (ver Figura 1.4). El electrolito consta de una solución acuosa de *HF* al 48%, etanol absoluto y glicerina. Se ha encontrado que el etanol ayuda a contrarrestar el carácter hidrofóbico del silicio, y facilitar la infiltración del *HF* dentro de los poros. Además, el etanol remueve rápidamente de la superficie del silicio, las burbujas de hidrógeno generadas durante la formación. La glicerina, por su parte, mejora la homogeneidad y la uniformidad de las muestras [39]. El silicio poroso se forma al aplicar una corriente eléctrica constante para regular la porosidad, el espesor, la uniformidad y la reproducibilidad de las muestras. Los detalles de la preparación de las muestras de silicio poroso que se utilizaron en esta tesis, se presentan en el apéndice A.

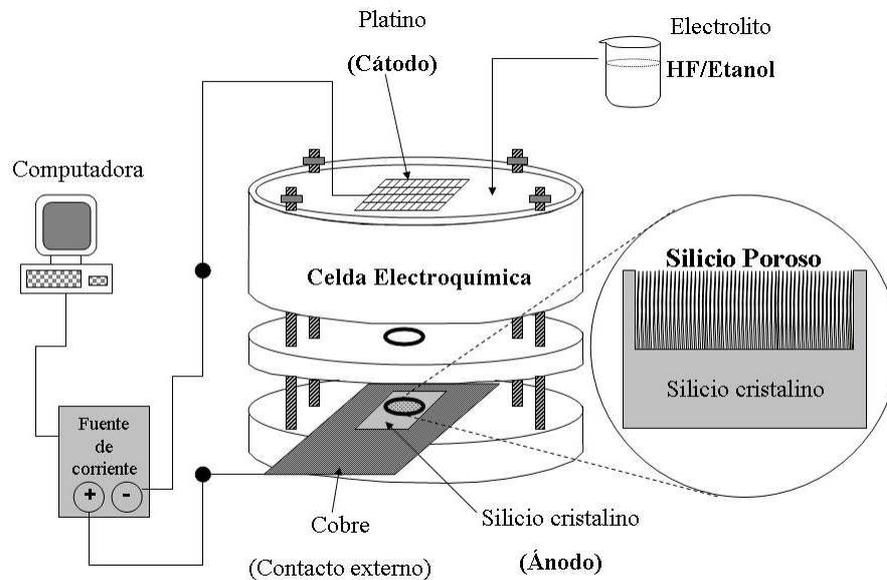


Figura 1.4: Sistema electroquímico para la formación de películas de silicio poroso.

Como se mencionó anteriormente, el ataque electroquímico inicia con huecos electrónicos disponibles en la superficie del sustrato de silicio. Los defectos o irregularidades de la superficie del silicio tienen un efecto de punta donde se concentran los huecos y como consecuencia la reacción electroquímica (ver Figura 1.5). Por el contrario, las paredes de los poros son inertes debido, posiblemente, al aumento en la brecha de energía por efecto del confinamiento cuántico dentro del esqueleto [40]. Los poros se difunden en la dirección de las líneas del campo eléctrico y también en las direcciones de fácil propagación de defectos del sustrato de silicio. Por otro lado, el exceso de huecos en la superficie puede provocar el desprendimiento de la capa de silicio poroso del sustrato de silicio (proceso de electropulido).

Se han propuesto varios mecanismos de reacción durante la formación del silicio poroso. Sin embargo, el más aceptado fue propuesto por Lehmann y Gösele (Figura 1.6). Este mecanismo está basado en la oxidación de enlaces sobre la superficie de silicio con captura de huecos e inyección de electrones. La reacción inicia cuando un hueco atrae un ión fluoruro ( $F^-$ ) para sustituir uno de los enlaces de hidruro de silicio ( $Si-H$ ) por uno de los enlaces de fluoruro de silicio ( $Si-F$ ) (paso 1). Cuando otro ión  $F^-$  sustituye otro enlace  $Si-H$ , se libera una molécula de gas de hidrógeno ( $H_2$ ) (paso 2). Posteriormente, dos

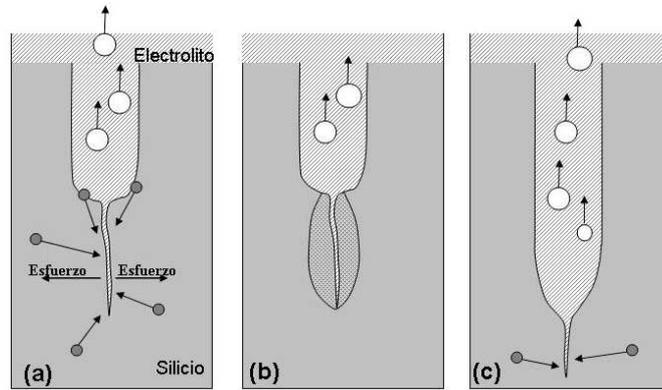


Figura 1.5: Esquema del modelo de propagación del poro durante el ataque electroquímico.

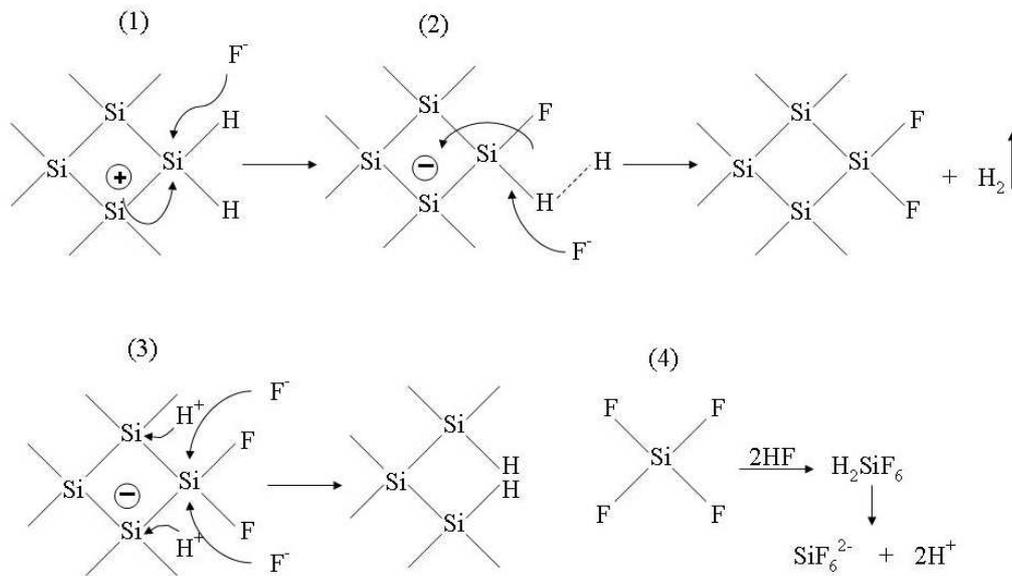
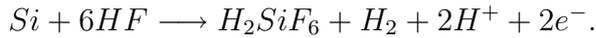


Figura 1.6: Mecanismo de reacción para la formación de silicio poroso propuesto por Lehmann y Gösele.

iones fluoruro atacan a los enlaces  $Si - Si$  (paso 2) hasta formar una molécula de tetrafluoruro de silicio ( $SiF_4$ ) en la solución (paso 4). De esta manera, la superficie del silicio queda nuevamente pasivada con hidruros (H) provenientes del  $HF$ . Finalmente, la molécula de tetrafluoruro reacciona con dos moléculas de  $HF$  obteniendo como producto  $H_2SiF_6$  en la solución.

La reacción global durante la formación de poros es la siguiente:



En la reacción se involucran dos átomos de hidrógeno para que todo el átomo de silicio sea disuelto. Dos electrones, de los cuatro disponibles en el silicio, participan en una transferencia de carga interfacial, mientras que los otros dos, participan durante la liberación de hidrógeno.

La reacción química durante el proceso de electropulido es:



En esta reacción se requieren cuatro átomos de hidrógeno y los cuatro electrones libres del silicio son activados electroquímicamente.

En síntesis, el requerimiento de huecos electrónicos en la superficie del silicio, ya sean intrínsecos o generados por iluminación, favorece el inicio de la reacción electroquímica para la formación de los poros. De acuerdo con el mecanismo propuesto por Lhemann, la superficie de los alambres de silicio quedan pasivados de hidrógeno en forma de enlaces  $Si - H$ , durante la formación del silicio poroso. Esto se ha comprobado por espectroscopía infrarroja, como se verá más adelante. La principal característica morfológica del silicio poroso es la porosidad.

### 1.3.2. Porosidad.

La porosidad ( $P$ ) está definida como la fracción de vacío (aire) dentro de la capa de silicio poroso. Ésta se puede determinar gravimétricamente en función de masas mediante la ecuación descrita en la Figura 1.7. En esta figura se demuestra que la porosidad se obtiene a partir de la masa del silicio removido o disuelto ( $m_r$ ) durante el ataque dividida entre la masa total del silicio atacado ( $m_T$ ). En la ecuación de porosidad,  $m_1$  es la masa del silicio antes del ataque,  $m_2$  es la masa del sustrato de silicio después del ataque (con silicio poroso) y  $m_3$  es la masa del sustrato de silicio después de disolver el silicio poroso con una solución de  $KOH$  (3 M). De la misma manera se puede estimar el espesor de la película

de silicio poroso considerando la densidad del silicio ( $\rho=2328 \text{ mg/cm}^3$ ) y el área de la superficie atacada ( $S$ ), por ejemplo,  $S$  a  $1 \text{ cm}^2$  (ver Figura 1.7).

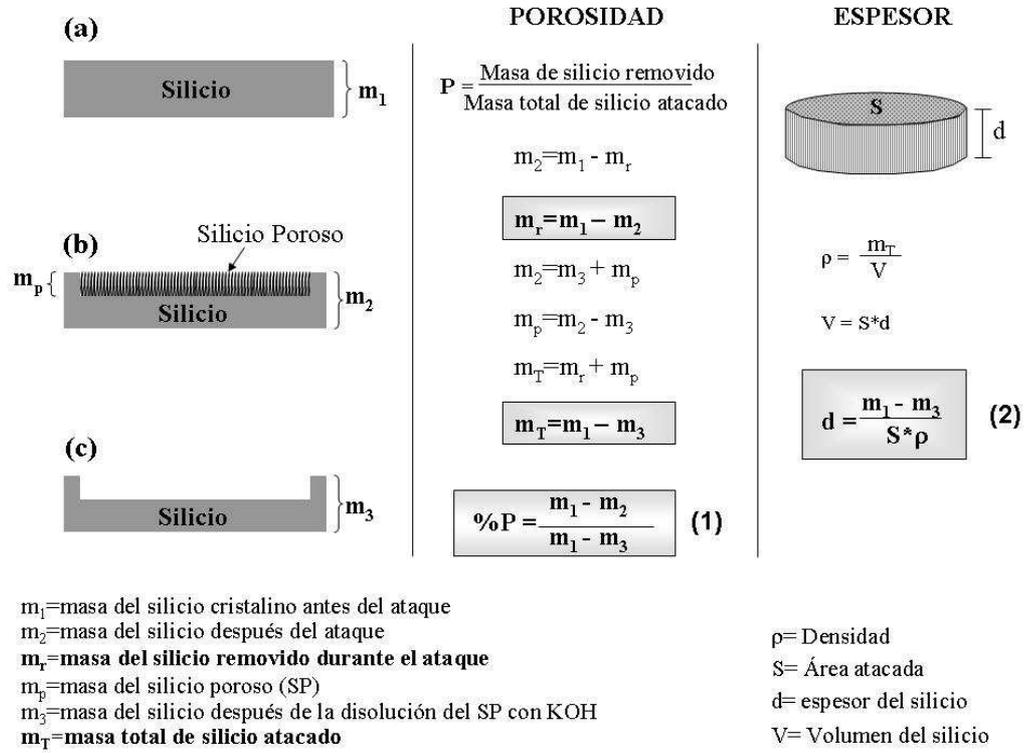


Figura 1.7: Representación esquemática para determinar la porosidad y el espesor del silicio poroso en función de masas a) silicio antes del ataque b) silicio después del ataque, c) silicio después de remover el silicio poroso con una solución de *KOH*.

Como se mencionó en la primera parte de esta sección, la porosidad del silicio poroso dependen de las condiciones del ataque electroquímico, tales como, la concentración de *HF*, el tipo y resistividad del sustrato de silicio entre otras. Se ha observado que la porosidad del silicio poroso se incrementa con la densidad de corriente a una cierta concentración de *HF* dada. Sin embargo, a una densidad de corriente dada, la porosidad decrece con la concentración de *HF*. Esto último se debe probablemente a que el *HF* tiene cierta hidrofobicidad con el silicio, lo que dificulta la penetración/infiltración en los poros a altas concentraciones de *HF* [10]. La relación de la porosidad con las propiedades ópticas del silicio poroso se discutirá en el capítulo 2.

### 1.3.3. Estructura molecular: Espectroscopía Infrarroja

El silicio poroso resultante del ataque electroquímico, presenta un área superficial interna de 500 hasta de  $1000\text{m}^2/\text{cm}^3$  dependiendo de la concentración de impurezas del sustrato de silicio. Después del ataque, la superficie de los alambres de silicio queda saturada de hidruros ( $H$ ) como enlaces (grupos funcionales)  $Si - H_x$  ( $x= 1,2,3$ ). La ruptura de estos enlaces puede ocurrir fácilmente por iluminación, calentamiento y/o exposición a diversos gases y líquidos. Se ha encontrado que aún después del almacenamiento por periodos largos, la superficie reacciona fuertemente con impurezas provenientes del ambiente, si las muestras están expuestas a la intemperie. Los enlaces (grupos funcionales) resultantes de esas reacciones han sido monitoreados por espectroscopía Infrarroja y son resumidos en la tabla 1.2. La estabilización química de la superficie se ha logrado mediante una oxidación térmica controlada del silicio poroso [41]. La Figura 1.8 presenta los espectros de infrarrojo del silicio poroso utilizado en esta tesis. Los detalles de preparación y medición se presentan en el apéndice A. La Figura 1.8a muestra el espectro del silicio poroso medido enseguida de su preparación. En el espectro, visto de derecha a izquierda, predominan dos bandas agudas asignadas a la vibración molecular del enlace  $Si - H_x$ . La primera a  $910\text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo funcional  $Si - H_2$ , y la segunda a  $2087\text{ cm}^{-1}$  corresponde al  $Si - H$  [42]. Cuando la muestra se somete a una oxidación térmica a  $300^\circ$  (Figura 1.8b), el grupo funcional  $Si - H$  desaparece y aparece una nueva banda a  $1000\text{ cm}^{-1}$  que se asigna al grupo funcional  $Si - O$ .

En este trabajo analizamos heterouniones de silicio poroso y un polímero, a continuación describiremos al polímero.

Tabla 1.2: Grupos funcionales dentro del silicio poroso determinados por Espectroscopía Infrarroja [10].

Grupo funcional	Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Vibración molecular
<i>OH</i>	3610,3452	de estiramiento, tensión (stretching) en <i>Si-OH</i> y <i>H<sub>2</sub>O</i>
<i>CH</i>	2958, 2927, 2856	de estiramiento en <i>CH<sub>3</sub></i> , <i>CH<sub>2</sub></i> y <i>CH</i>
<i>SiHF<sub>3</sub></i>	2314, 2245, 2206	—
<i>SiH</i>	2248,2197,2136,2116,2087,2089, 2115, 2070	de estiramiento en <i>O<sub>3</sub>-SiH</i> , <i>SiO<sub>2</sub>-SiH</i> , <i>Si<sub>2</sub>Si-SiH</i> , <i>Si<sub>2</sub>H-SiH</i> , y <i>Si<sub>3</sub>-SiH</i>
<i>SiH<sub>2</sub></i>	2110	de estiramiento
<i>CO</i>	1630,1720	—
<i>CH<sub>3</sub></i>	1463	estiramiento asimétrico
<i>SiCH<sub>3</sub></i>	1230	de flexión, deformación (bending)
<i>SiO</i>	1050,1056-1160	de estiramiento en <i>O-Si-O</i>
<i>Si-O-Si</i>	1070	de estiramiento asimétrico
<i>SiH</i>	979/948	de flexión en <i>Si<sub>2</sub>-H-SiH</i>
<i>SiH<sub>2</sub></i>	880-906,908,910	de tijera (Scissoring)
<i>SiH<sub>2</sub></i>	856,845	de aleteo (Wagging)
<i>SiO</i>	827-832	de flexión en <i>O-Si-O</i>
<i>SiH</i>	661	de aleteo
<i>SiH</i>	624-650	de flexión en <i>Si<sub>3</sub>-SiH</i>
<i>Si-Si</i>	616,620	de estiramiento

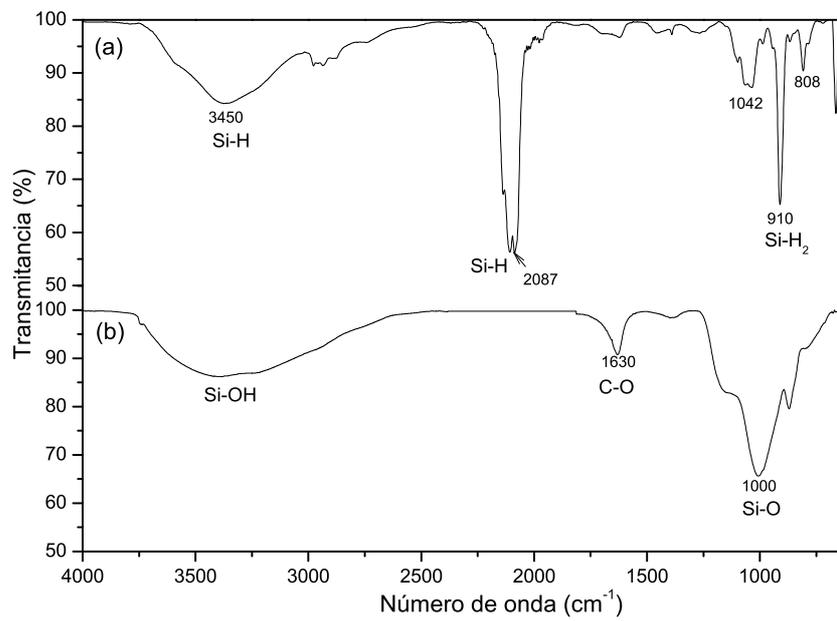


Figura 1.8: Espectros de Infrarrojo del silicio poroso recién preparado (a) y oxidado a 300°C (b). Condiciones de preparación: 20mA/cm<sup>2</sup>, electrolito HF/Etanol 1:1, silicio cristalino *pSi*.

## 1.4. Polipirrol: un polímero conductor intrínseco.

Un polímero conductor intrínseco, entre ellos el polipirrol, es una macromolécula capaz de conducir la electricidad. En él, la conductividad es una propiedad intrínseca del material. El polipirrol, y en general los polímeros conductores, son materiales formados por largas cadenas hidrocarbonadas con enlaces dobles y simples alternados o conjugados (Figura 1.9a). La extracción de un electrón en estos dobles enlaces conlleva a la formación de un radical catión inestable. Al extraer un segundo electrón, se crea un radical dicatión más estable que puede desplazarse por la cadena pasando de un doble enlace a otro conduciendo de este modo la electricidad [43]. La estructura casi unidimensional anisotrópica del polipirrol permite que la conductividad sea mayor a lo largo de la dirección de la cadena debido al traslape de los orbitales moleculares  $\pi - \pi$  entre monómeros sucesivos en la cadena unidimensional (Figura 1.9b). La estructura de cadena en el polímero, conduce al acoplamiento fuerte de los estados electrónicos para las excitaciones conformacionales (solitones, polarones, bipolarones); peculiar para sistemas unidimensionales. En general, los polímeros conductores con un estado base degenerado tienen como excitaciones importantes los solitones y aquellos donde no hay degeneración de estado base, entre ellos el polipirrol, los polarones y bipolarones son las excitaciones importantes. El polipirrol ha atraído gran atención en el campo optoelectrónico debido a su alta conductividad eléctrica y buena estabilidad térmica y química, además de su baja toxicidad y facilidad de preparación.

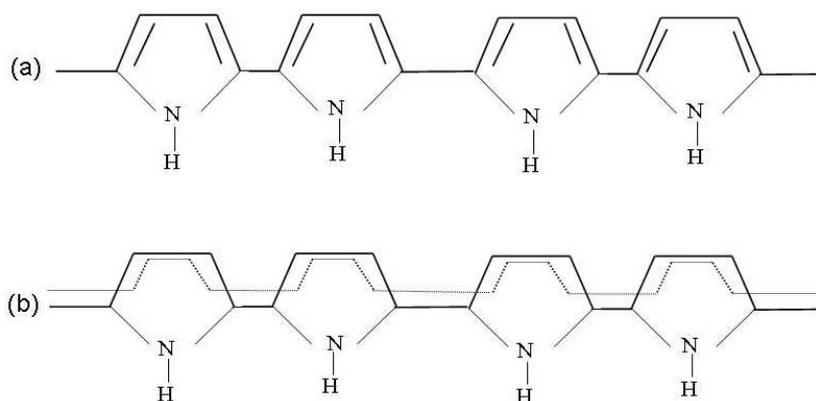


Figura 1.9: Estructura química del polipirrol (a). Conducción eléctrica del polipirrol a lo largo de la cadena (b).

### 1.4.1. Síntesis, mecanismo de electropolimerización y de impurificación.

El polipirrol se puede sintetizar a partir de una polimerización química o electroquímica oxidativa del monómero de pirrol [44]. La síntesis de polipirrol se puede llevar a cabo en un medio electrolítico acuoso u orgánico y la naturaleza de este medio, así como su acidez, afectan las propiedades eléctricas y mecánicas del polímero. Con la polimerización química las películas de polipirrol presentan baja conductividad, mientras que, con la polimerización electroquímica las películas presentan altas conductividades entre 10 y 100  $(\text{Ohms} - \text{cm})^{-1}$ . La síntesis electroquímica del polipirrol se puede llevar a cabo mediante barridos de potencial eléctrico, experimentos potencioestáticos/galvanostáticos y de pulsos en medios ácidos, neutros y básicos. El monómero de pirrol es destilado al vacío y almacenado bajo condiciones inertes (Nitrógeno o Argón) para evitar la oxidación/contaminación del mismo.

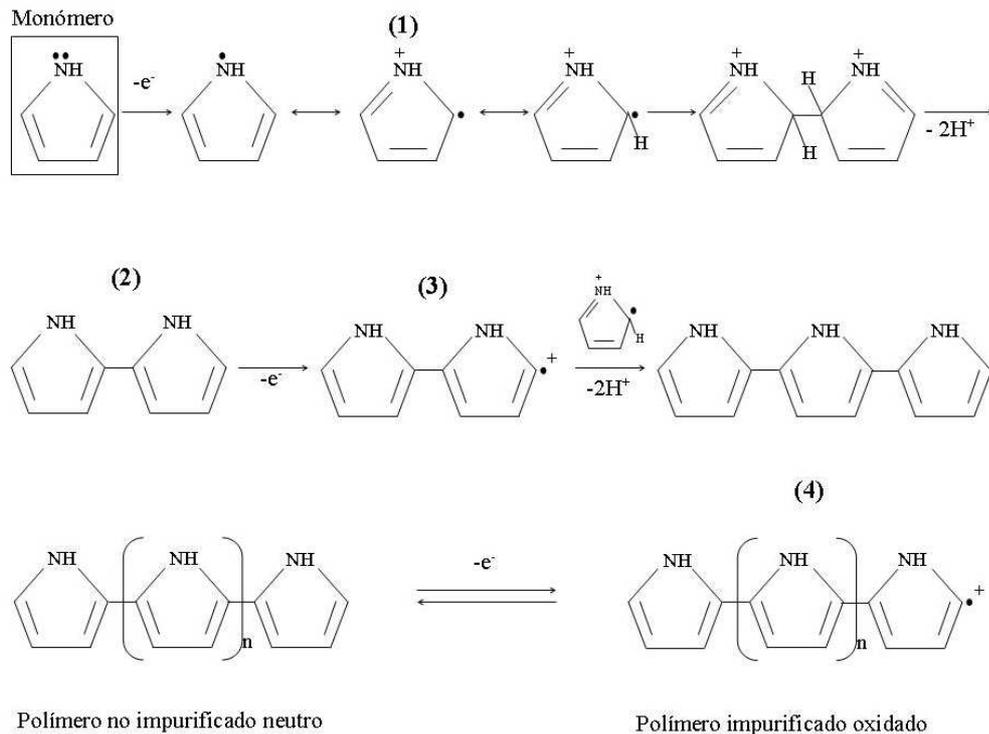


Figura 1.10: Mecanismo de polimerización electroquímica del polipirrol.

El mecanismo que describe la polimerización electroquímica del polipirrol se presenta en la Figura 1.10. El mecanismo comienza con la oxidación del monómero de pirrol pasando a un catión radical (1), posteriormente, dos cationes radicales se combinan para dar un dímero (2), el cual pierde dos protones para alcanzar su neutralidad eléctrica. Este dímero se oxida a un catión radical (3) que reacciona con otro catión radical. La repetición de este proceso incrementa la longitud de la cadena polimérica, obteniendo un polímero en el estado conductor oxidado (4).

Por otro lado, la conductividad del polipirrol, y en general de los polímeros, se puede incrementar mediante un proceso de impurificación. Este proceso consiste en la oxidación (pérdida de electrones) o reducción (ganancia de electrones) de la cadena polimérica acompañado de la intercalación simultánea de contraiones para compensar el exceso de carga (electroneutralidad). La oxidación parcial del polímero conjugado es conocida como impurificación *p* y la reducción parcial del polímero, como impurificación *n*. El polipirrol, puede ser ciclado entre el estado oxidado y reducido a través del impurificante ( $A^-$ ) como se muestra en la Figura 1.11. Las películas de polipirrol no impurificadas (estado neutro) presentan un color amarillo verdoso y son sensibles al ambiente y oxígeno. La conductividad del polipirrol en estado neutro está entre  $10^{-7}$ - $10^{-5}$  ( $Ohms - cm$ ) $^{-1}$ . Las películas de polipirrol impurificadas (estado oxidado) son oscuras y estables al ambiente. Cuando el polipirrol está en su estado oxidado forma una sal con el contraión del electrólito soporte utilizado ( $A^-$ ) y bajo esta condición es buen conductor de la electricidad. En estado oxidado, el polipirrol presenta una conductividad entre  $10$ - $10^4$  ( $Ohms - cm$ ) $^{-1}$ .

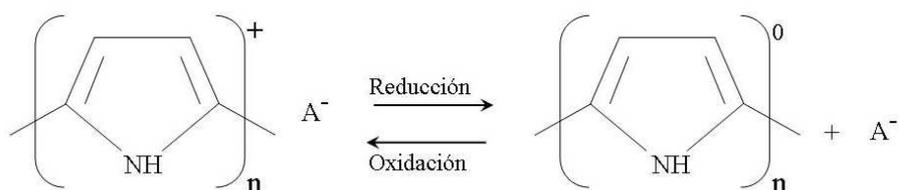


Figura 1.11: Proceso de reducción-oxidación del polipirrol.

La reacción que obedece la impurificación del polipirrol con perclorato de litio ( $LiClO_4$ ) via oxidación electroquímica es la siguiente:

En la reacción el ión impurificante es el perclorato (Figura 1.12). El perclorato acepta un electrón de 3 unidades monoméricas de pirrol para que sea un ión

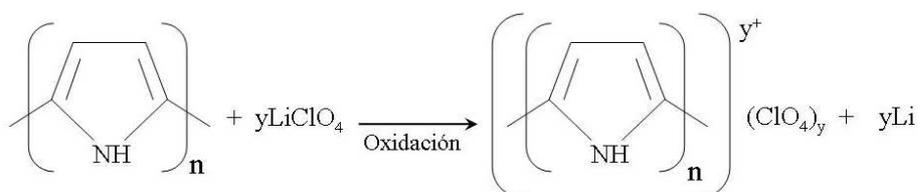


Figura 1.12: Proceso de oxidación electroquímica del polipirrol con perclorato de litio ( $LiClO_4$ ).

impurificante [45].

En los polímeros conductores, a diferencia de los semiconductores inorgánicos, las impurezas o agentes dopantes no se convierten en parte de la estructura del polímero, son insertadas dentro de polímero, pero pueden ser removidas fácilmente al aplicar una fuerza eléctrica en sentido contrario a la que se necesita para introducir las dentro del polímero. Por lo tanto, estos procesos son reversibles y pueden ser controlados mediante una polarización externa. También, al igual que los semiconductores, los polímeros conjugados, presentan una estructura de banda y una brecha de energía dada que determinan sus propiedades ópticas y eléctricas. El proceso de impurificación modifica esta estructura generando nuevos niveles electrónicos dentro de la brecha, llamados defectos, que son los responsables de la conducción. Los portadores de carga móviles generados en el proceso de impurificación de las cadenas poliméricas conjugadas son generalmente polarones o bipolarones que contribuyen a la conductividad por medio de tunelaje (hopping) [46]. La transferencia de carga del agente impurificante a la cadena polimérica, provoca una modificación (relajación) de la geometría local de la cadena y una modificación de la estructura electrónica apareciendo nuevos niveles electrónicos dentro de la brecha de energía. La remoción de un electrón conducido por la oxidación (impurificación) conlleva a la formación de dos niveles polarón (radicales catión) y la remoción de un segundo electrón mediante una oxidación adicional se forma un bipolarón. A niveles de impurificación altos, los bipolarones interactúan para formar bandas de energía bipolaron en la brecha de energía (Fig 1.13). En este trabajo de investigación, el polipirrol se sintetizó electroquímicamente a corriente constante (galvanostáticamente). El electrolito utilizado se compone de una sal de  $LiClO_4$  con una concentración 0.1 M en Acetonitrilo (ver detalles en el apéndice A). Las películas de polipirrol se obtienen en su estado oxidado con una conductividad entre 10 y 100  $(Ohms - cm)^{-1}$ . El espectro de absorbancia del polipirrol oxidado obtenido en

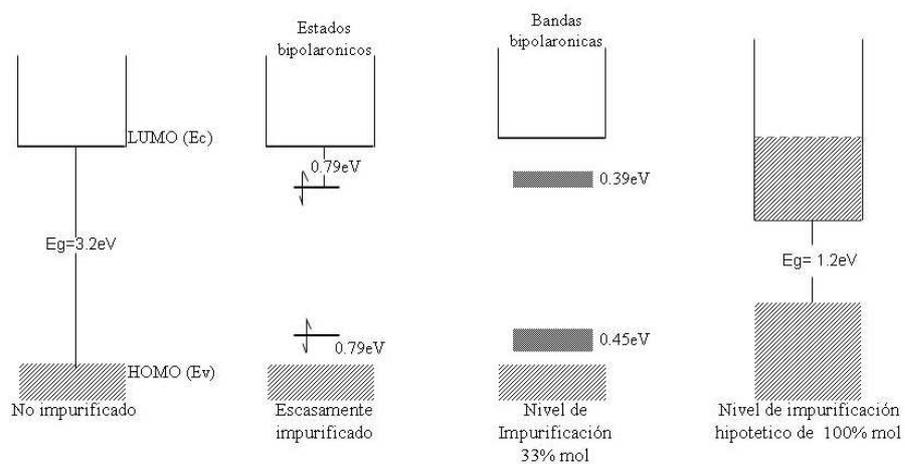


Figura 1.13: Diagramas de bandas de energía del polipirrol a diferentes niveles de impurificación.

este trabajo de investigación se presenta en la Figura 1.14.

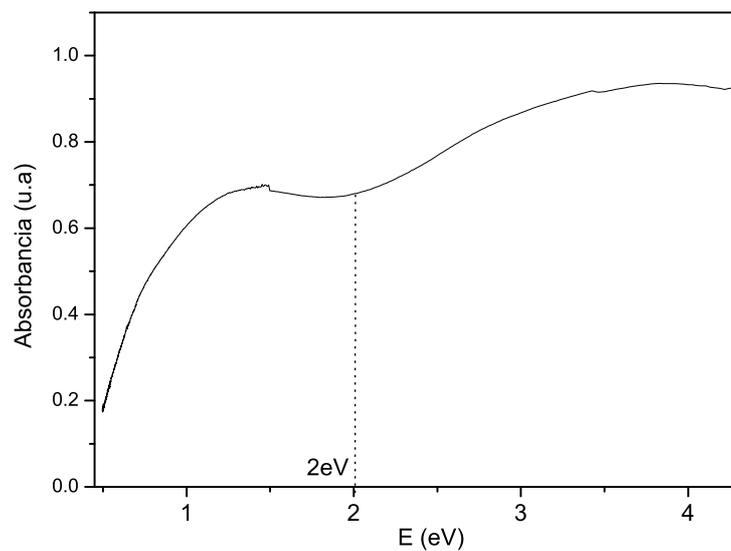


Figura 1.14: Espectro de absorción de una película de polipirrol utilizado en esta tesis.

## 1.4.2. Estructura molecular: Espectroscopía Infrarroja.

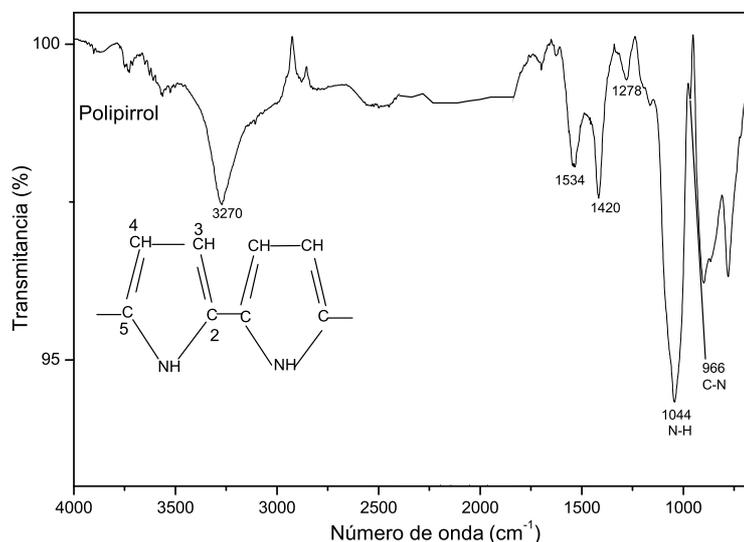


Figura 1.15: Espectro de Infrarrojo del polipirrol.

La estructura molecular del polipirrol corresponde al acoplamiento de las unidades monoméricas a través de sus posiciones 2,5 ( $\alpha, \alpha'$ ) lo cual conserva la aromaticidad en el polímero como se muestra en el esquema dentro de la Figura 1.15. De acuerdo a estudios de Espectroscopía Infrarroja, las bandas características del polipirrol se han observado en 1700, 1610 1562, 1510 1480, 1440, 1320, 1105, 935, 805, 750 y 690  $cm^{-1}$  [17]. En la Figura 1.15 se presenta el espectro de infrarrojo del polipirrol sintetizado electroquímicamente, utilizado en esta tesis. Las bandas que se presentan en el espectro del polipirrol a 1534, 1420 y 1278  $cm^{-1}$ , se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de anillos pirrol [47].

## 1.5. Objetivo de la tesis.

El objetivo principal de esta tesis es preparar y caracterizar heterouniones de silicio poroso con polipirrol para su posible aplicación en celdas fotovoltaicas y optoelectrónicas.

Para lograr el objetivo se establecieron las siguientes acciones.

- Preparar películas de silicio poroso *tipo - p* y *tipo - n* (*pSP* y *nSP*) mediante un ataque electroquímico al silicio cristalino *tipo - p* y *tipo - n*, respectivamente, (*pSi* y *nSi*).
- Depositar polipirrol dentro de las películas de silicio poroso *pSP* y *nSP* mediante técnicas electroquímicas.
- Determinar las propiedades ópticas del silicio poroso *pSP* y *nSP* y del polipirrol .
- Estudiar las propiedades morfológicas y estructurales del silicio poroso *pSP* y *nSP* y del polipirrol.
- Desarrollar dispositivos con heterouniones de silicio poroso *pSP* y *nSP* con polipirrol.
- Caracterizar eléctricamente los dispositivos con heterouniones de silicio poroso *pSP* y *nSP* con polipirrol.

En este capítulo se abordó los aspectos relacionados con el comportamiento eléctrico de una celda solar. También se presentaron los aspectos relacionados con la preparación del silicio poroso y del polipirrol. El siguiente capítulo está dedicado a las propiedades optoelectrónicas de las películas de silicio poroso, obtenidas con silicio cristalino *pSi* y *nSi*, que nos ayudarán a entender su comportamiento eléctrico.

---

## Capítulo 2

# Propiedades optoelectrónicas de películas de silicio poroso

---

Se ha encontrado que las propiedades optoelectrónicas y morfológicas del silicio poroso, dependen considerablemente de la resistividad eléctrica del sustrato de silicio a partir del cual es fabricado, también del tipo de impurificación del silicio (*tipo - p* o *tipo - n*), de la densidad de corriente y de la composición de electrolito. Por ejemplo, se ha encontrado que la absorción del silicio poroso de porosidades diferentes (diferentes condiciones de preparación) muestra un corrimiento hacia el azul conforme aumenta su porosidad [48]. Este corrimiento se refleja también en el valor de su brecha de energía la cual presenta un corrimiento a altas energías a mayor porosidad del silicio poroso. Estos corrimientos pueden relacionarse con los diferentes tamaños de nanoestructuras que forman parte del silicio poroso y debido al confinamiento cuántico de las nanoestructuras. Esto lo confirma la comparación del espectro de absorción de dos películas de silicio poroso preparadas con sustratos de silicio cristalino *tipo - p<sup>+</sup>* (0.01 Ohms-cm) y *p<sup>-</sup>* (1 Ohms-cm) con el mismo espesor e igual porosidad. La absorción de las muestras de silicio poroso *tipo - p<sup>+</sup>* ocurre a energías menores que las películas *p<sup>-</sup>* y la diferencia significativa entre ellas es sólo el promedio de la dimensión de los nanocristales, 10 y 3 nm respectivamente. Por otro lado, el índice de refracción del silicio poroso se ve influenciado con la porosidad de las muestras. Básicamente el silicio poroso es una mezcla de aire y silicio, los cuales presentan

un índice de refracción de 1.0 y 3.4, respectivamente. De manera que el valor del índice de refracción del silicio poroso debe ser mayor a 1 y menor a 3.4. Se ha encontrado un ligero decremento en el índice de refracción, determinado a partir de los máximos y mínimos del espectro de transmitancia, conforme la porosidad del silicio poroso *tipo - p<sup>+</sup>* (0.015 Ohms-cm) incrementa [49]. Esto se debe a que existe mayor concentración de poros (aire) en el silicio poroso.

Con base en esto, a continuación se presentan las propiedades optoelectrónicas de las películas de silicio poroso para entender su comportamiento en los dispositivos desarrollados en este trabajo de investigación. Para esto se prepararon películas de silicio poroso a partir de dos sustratos de silicio cristalino (*tipo-p* y *tipo-n*) de dos resistividades. En el sustrato de silicio *tipo-p*, las resistividades fueron 0.002 Ohms-cm ( $pSi^+$ ) y 10 Ohms-cm ( $pSi^-$ ) y, en el sustrato *tipo-n* fueron 0.0015 Ohms-cm ( $nSi^+$ ) y 10 Ohms-cm ( $nSi^-$ ). Las películas preparadas con sustratos de silicio menos resistivo,  $pSi^+$  (0.002 Ohms-cm) y  $nSi^+$  (0.0015 Ohms-cm), serán identificadas como  $pSP^+$  y  $nSP^+$ , respectivamente. Las películas obtenidas con sustratos de silicio más resistivo (10 Ohms-cm),  $pSi^-$  y  $nSi^-$ , se identificarán como  $pSP^-$  y  $nSP^-$ , respectivamente. En este capítulo se presenta la influencia de las condiciones de preparación y tipo de sustrato de silicio en la brecha de energía y el índice de refracción del silicio poroso. La brecha de energía se determinó a partir de sus espectros de transmisión de películas libres (sin sustrato de silicio cristalino). El índice de refracción se determinó mediante un modelo matemático desarrollado en este proyecto de investigación. Lo relevante del modelo es que sólo se necesita el espectro de reflectancia especular del silicio poroso sin desprenderlo del sustrato de silicio. La relación del índice de refracción con la porosidad del silicio poroso es discutida. Además se incluyen las características físicas del silicio poroso obtenido con los dos tipos de sustrato, haciendo uso de imágenes de *SEM* y *AFM* y su caracterización estructural por rayos-X.

## 2.1. Transmitancia y Reflectancia óptica.

En general, al incidir la luz en un material pueden ocurrir los siguientes procesos: transmisión, reflexión y absorción. Estos procesos son cuantificados por espectroscopía óptica, los cuales serán mostrados a continuación para entender el comportamiento del silicio poroso. Los espectros de transmitancia y reflectancia de silicio poroso se midieron en un espectrofotómetro UV-VIS-NIR (Shimadzu 3100PC) en el rango de longitud de onda de 250 a 2500 nm. Para las mediciones

Tabla 2.1: Condiciones de preparación de las películas de silicio poroso a partir de sustratos de silicio cristalino  $pSi$  y  $nSi$ .

Muestra	Silicio ( $\rho =$ Ohms-cm)	%HF [Eta- nol:HF:Gli- cerina]	J ( $mA/cm^2$ ) [tiempo, seg.]	Efecto de resistividad y concentración de HF
A	$pSi^+$ (0.002)	$\sim 14\%$ [7:3:1]	<b>2</b> [600]	$P_A \sim 60\%$ , $d_A \sim 2 \mu m$ , alambres gruesos, poros más grandes que en muestras B, baja concentración de HF: ataque rápido, baja corriente: ataque lento [10].
B	$pSi^-$ (10)	25 % [1:1:0]	<b>20</b> [240]	$P_B \sim 73\%$ , $d_B \sim 4.5 \mu m$ , alambres más delgados, estructuras finas, espacio entre poros y tamaño de poros de 1 a 5 nm [50], concentración alta de HF: ataque lento, corrientes altas: ataque rápido.
C1	$nSi^+$ (0.005)	25 % [1:1:0]	<b>20</b> [600]	concentración alta de HF: ataque lento, muestras con poca transmisión, porosidad baja.
C2	$nSi^+$ (0.005)	15 % [7:3:0]	<b>20</b> [240]	ataque más rápido
C3	$nSi^+$ (0.005)	15 % [7:3:0]	<b>2</b> [1200]	muestras transparentes.
C4	$nSi^+$ (0.005)	15 % [7:3:0]	<b>2</b> [480]	
D1	$nSi^-$ (10)	25 % [1:1:0]	<b>20</b> [600]	macroporos, muestras difícil de desprenderlas del sustrato de silicio cristalino, muestras opacas no luminiscentes.
D2	$nSi^-$ (10)	25 % [1:1:0]	<b>50</b> [1800]	muestras con apariencia polvosa luminiscentes con luz UV, macroporos.

de transmitancia y reflectancia se prepararon muestras de silicio poroso a partir sustratos de silicio  $pSi$  y  $nSi$ . En la tabla 2.1 se clasifican las películas de silicio poroso de acuerdo al tipo de sustrato de silicio cristalino y a las condiciones con las que fueron preparadas. Para determinar la concentración del  $HF$  en el electrolito, se tomó en cuenta el 50 % de agua que trae el  $HF$  en la botella original. En la tabla se presenta el efecto de la resistividad del sustrato de silicio cristalino y la concentración de  $HF$  en electrolito, en las características de las muestras, las cuales afectarán las propiedades ópticas. Las muestras obtenidas con sustratos de silicio cristalino de baja resistividad se desprendieron fácilmente del sustrato de silicio cristalino mediante un proceso de electropulido.

Primero mostraremos los resultados de transmitancia. Para las mediciones de transmitancia, es necesario desprender las películas de silicio poroso del sustrato de silicio cristalino. El desprendimiento de las películas se logró mediante el proceso de electropulido a una densidad de corriente de  $400 \text{ mA/cm}^2$ . Las películas libres (desprendidas) se colocaron entre dos sustratos de vidrio Corning. Las muestras  $D$  de la tabla 2.1 no se lograron desprender del sustrato de silicio  $nSi^+$  (10 Ohms-cm). Esto se debe a las características físicas y morfológicas del silicio poroso  $nSP^-$ , como se verá más adelante.

La Figura 2.1 presenta los espectros de transmitancia óptica de las muestras  $A$  ( $pSP^+$ ) y  $B$  ( $pSP^-$ ) (a) y de las muestras  $C$  ( $nSP^+$ ) (b). La porosidad y espesor de las muestras  $A$  y  $B$  son:  $P_A = 60\%$ ,  $d_A = 2 \mu\text{m}$  y  $P_B = 73\%$ ,  $d_B = 4.5 \mu\text{m}$ . La porosidad obtenida a diferentes condiciones de preparación de las muestras  $A$  y  $B$  no afectan su transmitancia óptica como se muestra en la Figura 2.1a. Ambas muestras presentan un 70 % de transmitancia constante en la región infrarroja y parte de la visible (2500 a 600  $\text{nm}$ ). A partir de 500  $\text{nm}$  (región visible), la transmitancia decrece de forma drástica lo cual se debe posiblemente a los procesos de absorción y reflexión en las películas. El espectro de transmitancia de la muestra  $A$  (menos porosa, pero con poros grandes) presenta oscilaciones (máximos y mínimos) ocasionadas por la interferencia de la luz en la película. En la región visible, las oscilaciones son más frecuentes debido a que la longitud de onda es pequeña comparada con el espesor de la muestra. Sin embargo, el espectro de la muestra  $B$  (más porosa, pero con poros más pequeños) no presenta dichas oscilaciones (no existe interferencias de luz). En general, se observa que las condiciones de preparación y la resistividad del sustrato de silicio  $pSi$  no afectan la transmitancia de las muestras  $A$  y  $B$ . Esto también se ve reflejado en el valor de la brecha óptica como se muestra más adelante.

En la figura 2.1b se presentan los espectros de transmitancia de las muestras  $C1$ ,  $C2$ ,  $C3$ ,  $C4$  de silicio poroso  $nSP^+$ . La muestra  $C1$  obtenida a una con-

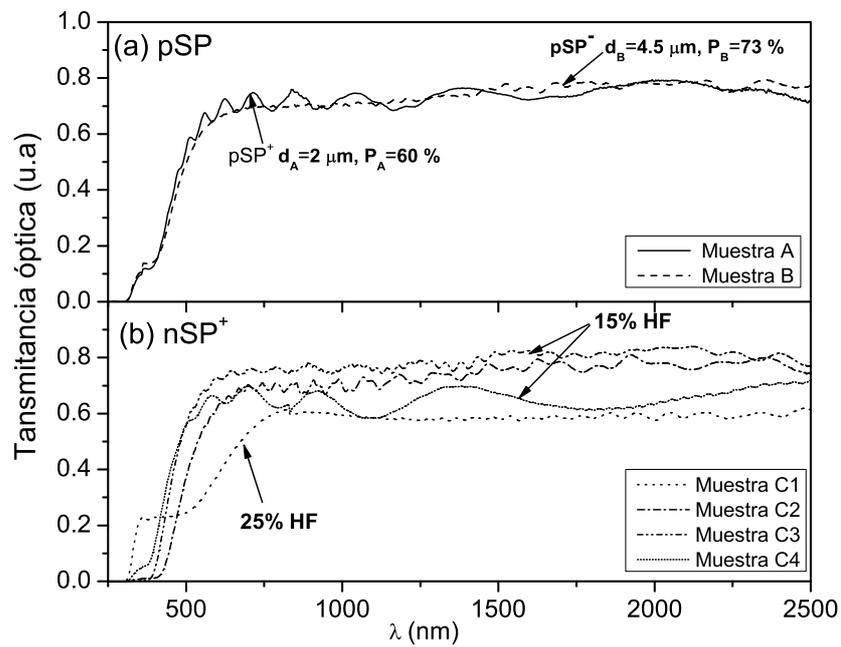


Figura 2.1: Transmitancia óptica de películas de silicio poroso obtenidas a partir de sustratos de silicio cristalino  $pSi^+$  y  $pSi^-$  (a) y  $nSi^+$  (b).

centración de  $HF$  de 25 % presenta un 60 % de transmitancia (película oscura) en el rango de 2500 a 750  $nm$  y ésta decrece considerablemente a partir de 700  $nm$ . Esta longitud de onda corresponde a una energía de 1.77  $eV$  ( $E = hc/\lambda$ ), energía a la cual podrían predominar los procesos de absorción y reflexión. Las muestras  $C2$ ,  $C3$ ,  $C4$  obtenidas a una misma concentración de 15 % presentan una transmitancia de 62 a 80 % (muestras más transparentes), en el rango de 2500 a 600  $nm$ . La baja concentración de  $HF$  acelera el ataque al silicio cristalino durante la formación de silicio poroso y por tanto, incrementa la porosidad de las muestras. Abajo de 500  $nm$ , la transmitancia decrece debido a la absorción de las películas.

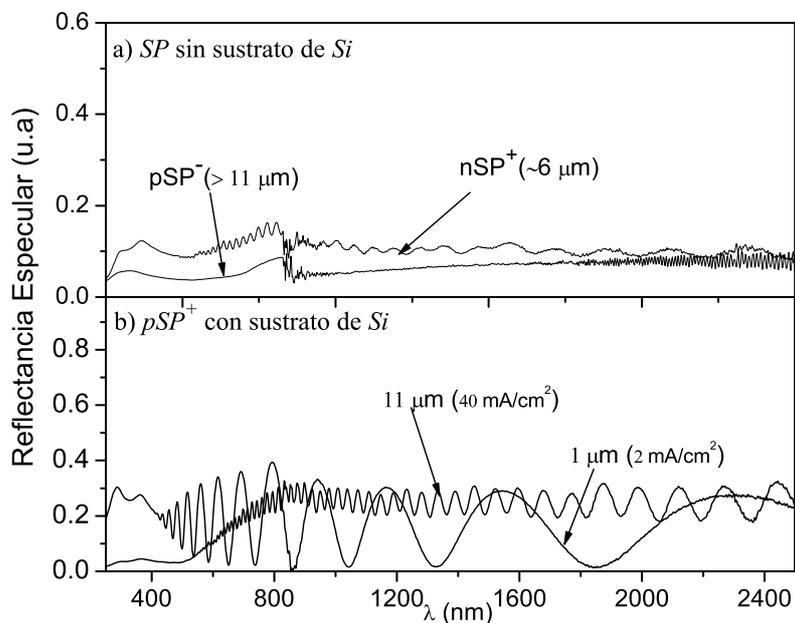


Figura 2.2: Reflectancia especular del silicio poroso sobre vidrio Corning (sin sustrato de silicio) (a) y soportado sobre sustrato de silicio (b).

Después de las mediciones de transmitancia, a las películas se les retiró un vidrio para medir su reflectancia especular. Sin embargo, las propiedades físicas, propias del silicio poroso, ocasionaban su rompimiento durante el retiro del vidrio Corning. Para evitar esto se prepararon muestras más gruesas, libres de sustrato de silicio, al incrementar el tiempo de ataque. Las mediciones de reflec-

tancia también se realizaron a películas de silicio poroso sobre sustratos de silicio cristalino.

En la Figura 2.2a se presentan los espectros de reflectancia especular representativos de las muestras  $B$  ( $pSP^-$ ) y  $C$  ( $nSP^+$ ) sin sustrato de silicio. Las muestras  $B$  de  $pSP^-$  y de espesor  $11 \mu m$  reflejan abajo del 10 %, mientras que, las muestras  $C$  de  $nSP^+$  de espesor de aproximadamente  $6 \mu m$  reflejan abajo del 20 %, en el rango de  $2500 nm$  a  $500 nm$ . Cabe mencionar que los espectros no están corregidos por la reflectancia de vidrio ( $\sim 8$  al 9 %) lo que indica que las muestras son poco reflectivas. En general, las muestras presenta poca reflexión cuando están soportadas en una superficie rugosa como la del vidrio Corning. Sin embargo, la reflectancia del silicio poroso sobre silicio cristalino es muy diferente.

En la Figura 2.2b se presentan los espectros de reflectancia de las películas de  $pSP^+$  sobre sustrato de silicio cristalino. En la figura se muestran dos espectros de películas preparadas con densidades de corriente de  $2 mA/cm^2$  y  $40 mA/cm^2$ . Las dos muestras presentan alrededor del 35 % de reflectancia. Los espectros de estas muestras presentan oscilaciones bien definidas ocasionadas por las interferencias de la luz en la película y por la superficie plana entre el sustrato de silicio y el silicio poroso. La frecuencia de las interferencias (oscilaciones) varían de acuerdo a la densidad de corriente de ataque, por ejemplo, la muestra preparada a una baja corriente (espesor pequeño) presenta pocas interferencias con amplitud grande, tanto en la zona visible como en la infrarroja. Sin embargo, la muestra obtenida a una densidad de corriente alta (espesor grande), muestra más interferencias con una amplitud pequeña.

En seguida mostraremos los espectros de reflectancia de películas de silicio poroso  $pSP^-$  (muestras tipo  $B$ ) y  $nSP^-$  (muestras tipo  $D$ ) de dos espesores obtenidos a dos tiempos de ataque. En la Figura 2.3a se presentan los espectros de reflectancia especular de películas de silicio poroso  $pSP^-$  de  $678 nm$  y  $8 \mu m$  de espesor. La película gruesa presenta mayor número de máximos y mínimos que la muestra delgada debido a que la interferencia de la luz dentro de la película es mayor. La reflectancia de las películas de silicio poroso  $nSP^-$  es muy diferente.

En la Figura 2.3b se presentan los espectros de reflectancia especular de películas de  $nSP^-$  (muestras tipo  $D$ ) con espesores de  $781$  y  $8 \mu m$ . La reflectancia de la muestra delgada ( $781 nm$ ) decrece gradualmente de 75 % a 50 % en el rango de  $2500$  a  $1250 nm$  (Infrarrojo cercano). De  $1200 nm$  a  $1000 nm$ , la reflectancia decrece de forma drástica de 50 % a 20 %. La muestra gruesa ( $8 \mu m$ ) presenta un reflectancia de 10 % en el rango de longitud de onda de  $2500$  a  $250 nm$ . Las características físicas de estas muestras en particular, varían de acuerdo al espesor de la película. Las muestras delgadas obtenidas a un tiempo

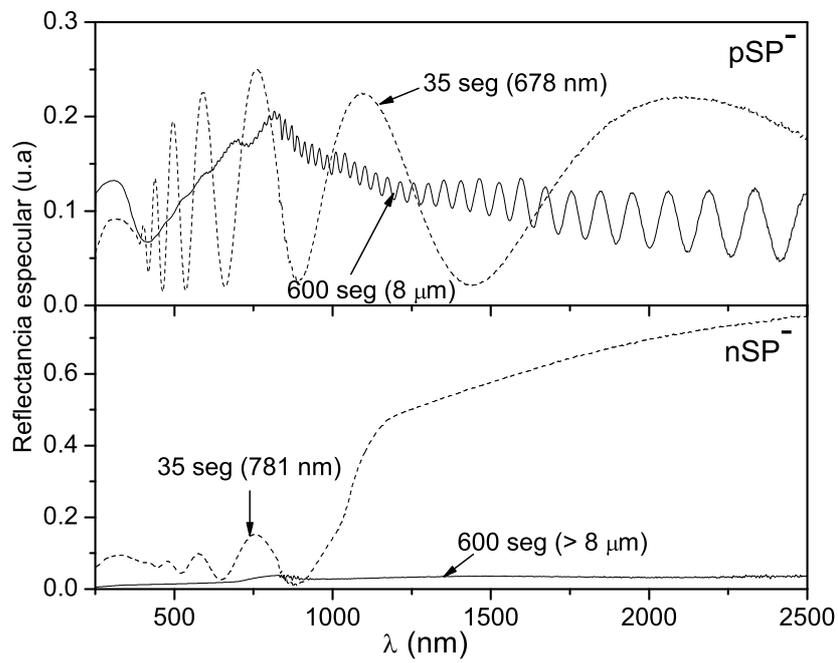


Figura 2.3: Reflectancia especular del silicio poroso  $pSP^-$  (a) y  $nSP^-$  (b). Condiciones de preparación  $20 mA/cm^2$ , 1:1 HF:Etanol [25% de HF], tiempo de ataque 35 seg y 600 seg.

menor a 60 segundos, presentan un color verde opaco. Conforme se incrementa el tiempo de ataque, y por lo tanto, el espesor, las películas toman un color oscuro (opacas) hasta llegar a tener una apariencia polvosa de color amarillo (espesor arriba de  $10 \mu\text{m}$ ). La poca reflectancia especular de la muestra gruesa puede deberse a la alta dispersión de la luz dentro del  $nSP^-$ . Esta dispersión puede medirse con la reflectancia difusa de la película la cual se explica con la teoría de Kabelka-Munk. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma tal que la radiación reflejada ( $R$ ) puede describirse en función de los coeficientes de absorción ( $\alpha$ ) y de dispersión ( $s$ ). Para una muestra opaca y espesor infinito comparada con la longitud de onda de la luz incidida sobre la muestra, la función Kabelka-Munk se define como:

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \quad (2.1)$$

En la Figura 2.4 se presentan el espectro de reflectancia difusa (línea sólida)

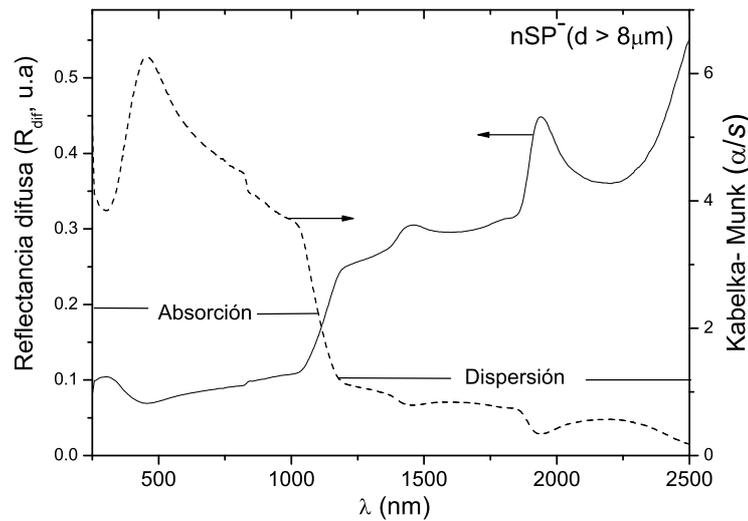


Figura 2.4: Reflectancia difusa (línea sólida) del silicio poroso  $nSP^-$  (10 Ohms-cm) obtenido a  $20 \text{ mA/cm}^2$ , 1:1 HF/Etanol, tiempo de ataque 600 seg. Se incluye la curva Kabelka-Munk (línea punteada) que relaciona el coeficiente de absorción con el coeficiente de dispersión ( $\alpha/s$ ) de la película.

y curva Kabelka-Munk (línea punteada) de la película gruesa ( $8 \mu\text{m}$ ) del silicio

poroso  $nSP^-$ . La muestra presenta un 50 % de reflectancia a una longitud de onda de 2500 nm y ésta decrece gradualmente a un 25 % en el rango de 2500 a 1200 nm. A partir de 1000 nm la reflectancia está abajo del 15 %. En el gráfico Kabelka-Munk se divide en dos partes: 1) de 2500 nm a 1200 nm y 2) de 1200 nm a 250 nm, los cuales están relacionados con dos procesos: absorción y dispersión. El proceso de dispersión se lleva a cabo a longitudes de onda arriba de 1200 nm y el proceso de absorción se presenta a longitudes menores de 1200 nm.

Con los espectros de reflectancia y transmitancia podemos determinar parámetros ópticos, tales como, la brecha de energía, el coeficiente de absorción, el índice de refracción y el coeficiente de extinción del material.

## 2.2. Brecha de Energía.

La ecuación simplificada que relaciona la transmitancia ( $T$ ) con el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) en un semiconductor de espesor  $d$  es [51]:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}. \quad (2.2)$$

Si la reflectancia es cero  $R \approx 0$ , la ecuación 2.2 se reduce a:

$$T = e^{-\alpha d}, \quad \alpha = -\frac{1}{d} \ln T. \quad (2.3)$$

Ahora bien, la ecuación que describe el coeficiente de absorción y la brecha de energía ( $Eg$ ) es [28]:

$$(\alpha h\nu)^\gamma = C(Eg - h\nu), \quad (2.4)$$

donde  $h\nu$  es la energía fotónica,  $C$  es una constante,  $\gamma$  es igual a 2 para transiciones electrónicas directas y 1/2 para transiciones electrónicas indirectas. El valor de la brecha se puede encontrar mediante la extrapolación del gráfico  $(\alpha h\nu)^\gamma$  vs.  $h\nu$  a  $\alpha=0$ .

Como se mostró en la sección anterior, las películas de silicio poroso sin sustrato de silicio presentan poca reflexión, por lo tanto, la brecha de energía del silicio poroso se determinó utilizando solamente los espectros de transmitancia óptica sin considerar las pérdidas por reflexión.

A continuación se presentan los resultados de la brecha de energía de las muestras  $A$  ( $pSP^+$ ),  $B$  ( $pSP^-$ ) y  $C$  ( $nSP^+$ ) de la tabla 2.1, ya que como se

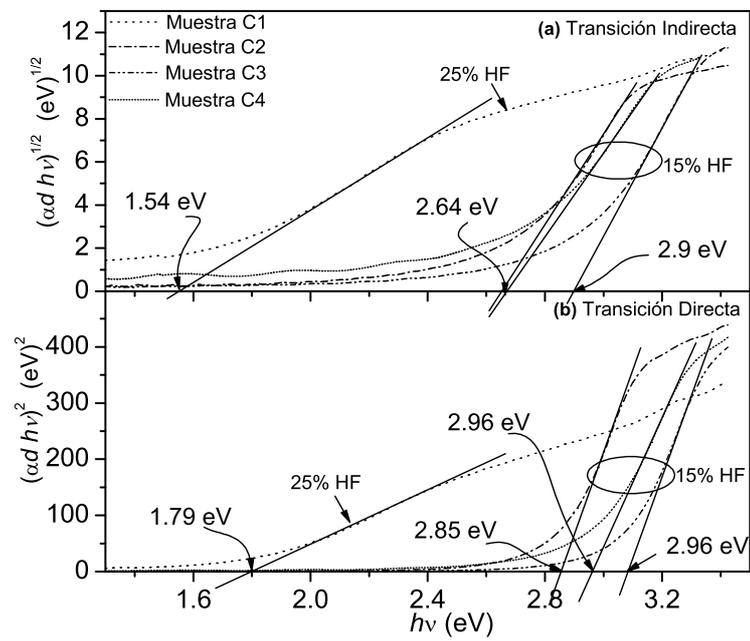


Figura 2.5: Brecha de energía del silicio poroso  $nSP^+$  para una transición electrónica directa e indirecta.

mencionó anteriormente las muestras  $D$  de silicio poroso  $nSP^-$  no se lograron desprender del sustrato silicio. En la Figura 2.5 se presentan los gráficos del coeficiente de absorción en función de la energía fotónica, tanto para transiciones electrónicas directas como indirectas, de las muestras  $C's$  ( $nSP^+$ ). Podemos observar que las muestras  $C2$ ,  $C3$  y  $C4$  preparadas con menor concentración de  $HF$  (15 %), presentan brechas de energía mayores a  $2.6 eV$ , tanto en transiciones electrónicas directas como para indirectas. Esto podría estar relacionado con una alta porosidad en las muestras debido un ataque rápido. La muestra  $C1$  preparada a una mayor concentración de  $HF$  (25 %) y por tanto un ataque lento, presenta una brecha óptica de  $1.54 eV$  para una transición indirecta y de  $1.79 eV$  para una transición directa. Esto sugiere que esta muestra es menos porosa comparada con las demás muestras ( $C2$ ,  $C3$  y  $C4$ ).

En la figura 2.6 se presentan las brechas de energía de las muestras  $A$  ( $SP^+$ ) y muestras  $B$  ( $pSP^-$ ) de la tabla 2.1. Se observa que ambas películas presentan casi la misma brecha de energía, tanto para transiciones directas, como indirectas. Por ejemplo, para una transición electrónica directa, la muestra  $A$  ( $pSP^+$ ) presenta una brecha de  $2.7 eV$  y la muestra  $B$  ( $pSP^-$ ), un valor de  $2.64 eV$ . Estos valores son cercanos al valor de  $E_g$  que se obtuvo en una película de silicio poroso polvo ( $3.3 eV$ ) reportada por Feng [52]. Por otro lado, para una transición electrónica indirecta valores de brecha óptica de  $2$  y  $1.88 eV$  fueron obtenidos para las muestras  $A$  ( $pSP^+$ ) y  $B$  ( $pSP^-$ ), respectivamente. Estos valores coinciden más con la  $E_g$  comúnmente reportada y utilizada para explicar el comportamiento eléctrico de dispositivos de silicio poroso  $pSP$ . Por ejemplo, Peng et al. [53], reportaron un dispositivo  $LED$  de silicio poroso de brecha óptica de  $1.7 eV$  y  $74\%$  de porosidad preparado con silicio  $pSi$  ( $1 \text{ Ohms-cm}$ ). La brecha fue determinada a través de su espectro de transmitancia. Con base en esto y los resultados podemos decir que las películas de silicio poroso que se obtuvieron en este trabajo tienen brecha de energía con transición indirecta, lo cual coincide con lo que reporta Sagnes et al. [48] y Lugo et al. [54].

Otro parámetro importante en el silicio poroso, que depende de las condiciones de ataque y de la porosidad de la capa porosa, es el índice de refracción, el cual se presenta a continuación.

### 2.3. Índice de refracción complejo.

Para determinar el índice de refracción complejo ( $n$ ) de las películas de silicio poroso se propuso un procedimiento matemático descrito en el apéndice B. El

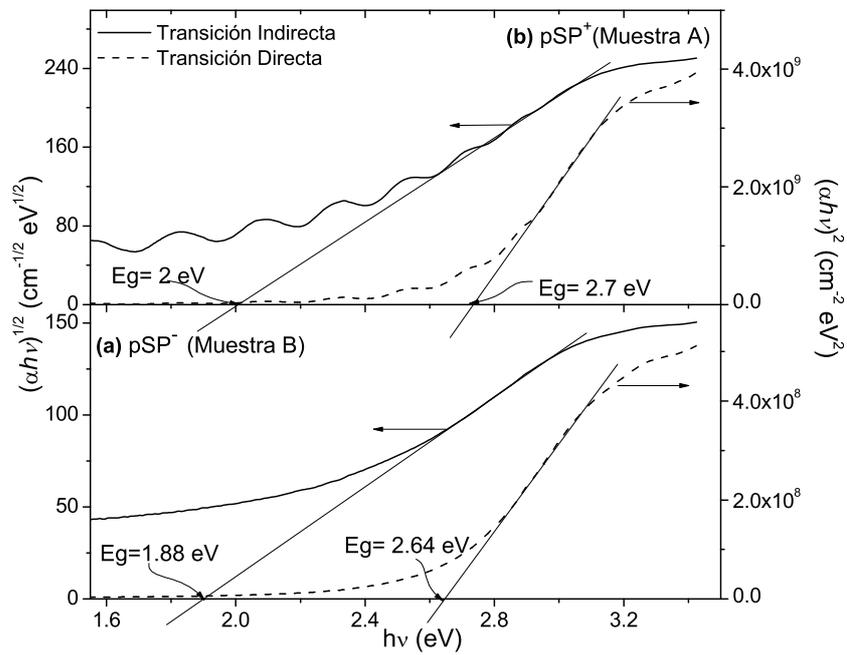


Figura 2.6: Brecha de energía del silicio poroso  $pSP^+$  y  $pSP^-$  para una transición electrónica directa e indirecta.

procedimiento parte de la ecuación general que considera la reflectancia normal de una película absorbidora sobre un sustrato absorbedor, en términos de los coeficientes de Fresnel [55] (Ec. B.3 del apéndice B):

$$R = \frac{(g_1^2 + h_1^2)x^{-1} + (g_2^2 + h_2^2)x + A \cos 2\gamma_1 + B \sin 2\gamma_1}{x^{-1} + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2)x + C \cos 2\gamma_1 + D \sin 2\gamma_1} \quad (2.5)$$

Al tomar en cuenta algunas consideraciones (ver apartado B.2 del apéndice B), para el caso particular del silicio poroso sobre silicio cristalino, la ecuación B.3 del apéndice B, se simplificó a:

$$\frac{1}{R_r} = \frac{4g_1g_2(1 - g_1^2 - g_2^2x^2 + g_1^2g_2^2x^2)x}{g_1^4 - 2g_1^2g_2^2x^2 + g_2^4x^4}. \quad (2.6)$$

Esta ecuación es válida para calcular  $n$  en la región de longitud de onda de 2500 a 1000  $nm$ : región de absorción constante. En la región de alta absorción (1000 a 300  $nm$ ), el índice de refracción se calculó de la siguiente manera: la región de 475 a 300  $nm$  se utilizó con el procedimiento usado por Torres-Costa et al. [56] y la región de 1000 a 475  $nm$  se usó la ecuación de extrapolación propuesta por Swanepoel [57]. Las ecuaciones y detalles del cálculo de  $n$  se presentan en el apéndice B. Cabe mencionar que sólo se presentarán los resultados de  $n$  en la región de absorción constante.

El modelo se aplicó a películas de silicio poroso  $pSP^+$  (muestras tipo A) ya que estas películas mostraron máximos y mínimos más definidos y homogéneos en la región de absorción constante. Las películas se prepararon a diferentes densidades de corriente e igual tiempo ataque (10 min) para obtener muestras con porosidades diferentes. En la Figura 2.7 se presenta el índice de refracción en función de la longitud de onda de las películas de silicio poroso  $pSP^+$  de 60, 70, 72 y 87 % de porosidad. La barra de error de las curvas es una desviación estandar de tres mediciones de  $n$  para cada  $\lambda$  en cada una de las muestras. En el gráfico se puede observar que estas barras son más grandes cuando la porosidad de la películas incrementa (altas densidades de corriente), lo que indica que las muestras con altas porosidades presentan mayor inhomogeneidad. Por otro lado,  $n$  incrementa cuando la porosidad del silicio poroso decrece, la misma tendencia se reporta en la Ref. [10], sin embargo, para el mismo valor de índice de refracción, la porosidad en nuestras muestras es más grande que las que se reportan en [10]. El valor de la alta porosidad de las muestras no se puede atribuir al posible error experimental debido a que los valores del espesor obtenido gravimétricamente, son cercanos a los que se obtuvieron por *SEM* como se muestra en la tabla 2.2.

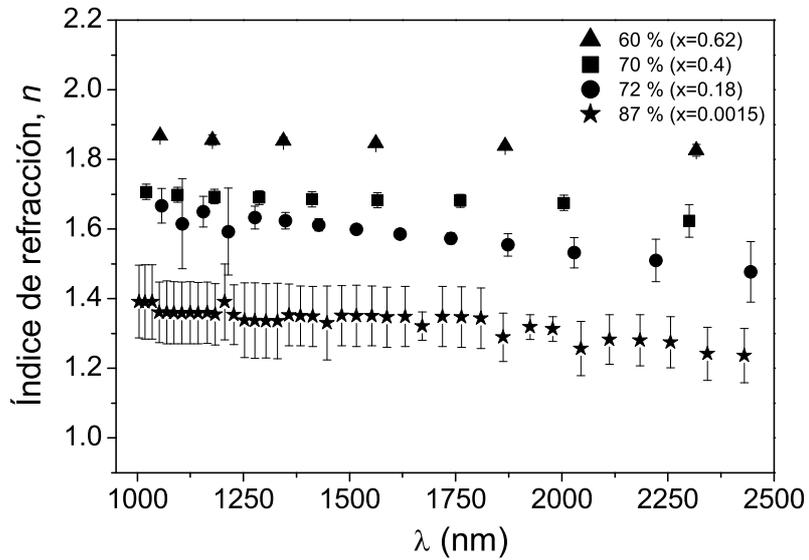


Figura 2.7: Índice de refracción del silicio poroso  $pSP^+$  de diferentes porosidades, en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ).

Tabla 2.2: Resumen de los parámetros ópticos del silicio poroso  $pSP^+$  (muestras tipo-A).

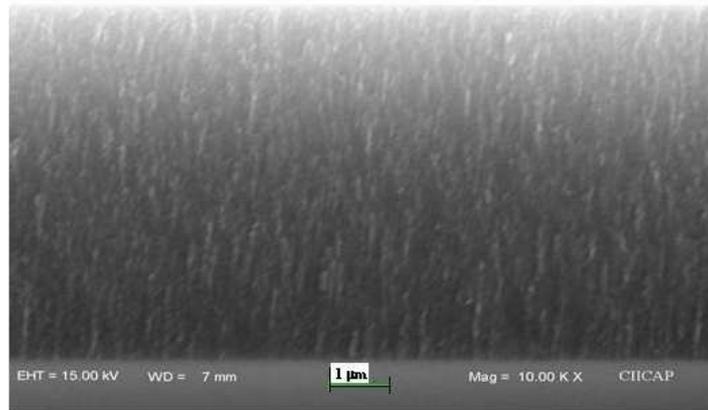
Muestra	$J_1$	$J_2$	$J_3$	$J_4$
Densidad de corriente, J ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	2.85	6.37	12.74	50.96
Porosidad, %P	60	70	72	87
$n$ ( $\lambda = 2500$ a $1000$ nm)	1.9	1.70	1.6	1.35
$d_{SEM}$ ( $\mu\text{m}$ )	1.259	2.032	3.920	12.10
$d_{gravimetrico}$ ( $\mu\text{m}$ )	1.25	1.991	3.629	11.26
$\Delta d = d_{SEM} - d_{gravimetrico}$ ( $\mu\text{m}$ )	0.009	0.041	0.291	0.84

En la tabla 2.2 se resumen los parámetros de las películas de  $pSP^+$  (porosidad, índice de refracción y espesor). Se especifica la densidad de corriente a la cual se obtuvo la porosidad y el espesor de las películas. Los espesores se determinaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y gravimétricamente. Se observa que a bajas densidades de corriente, el espesor gravimétrico difiere del valor de SEM,  $\Delta d$ , 0.009 y 0.041  $\mu m$  a 2 y 6  $mA/cm^2$ , respectivamente. A densidades de corriente de 12 y 50  $mA/cm^2$  la variación de espesor es mayor; 0.291 y 0.84  $\mu m$ , respectivamente. Esto significa que a mayores densidades de corriente de ataque, el espesor gravimétrico se va alejando del valor de SEM. Sin embargo, el nivel de confianza entre los dos métodos de mediciones es del 99%. También, se observa que la porosidad y el espesor de las películas de silicio poroso incrementa a mayores densidades de corriente. Este incremento es ocasionado debido a que existe una mayor remoción de silicio cristalino y por lo tanto, la cantidad de aire es mayor en las películas, lo cual es consistente con el valor de  $n$ .

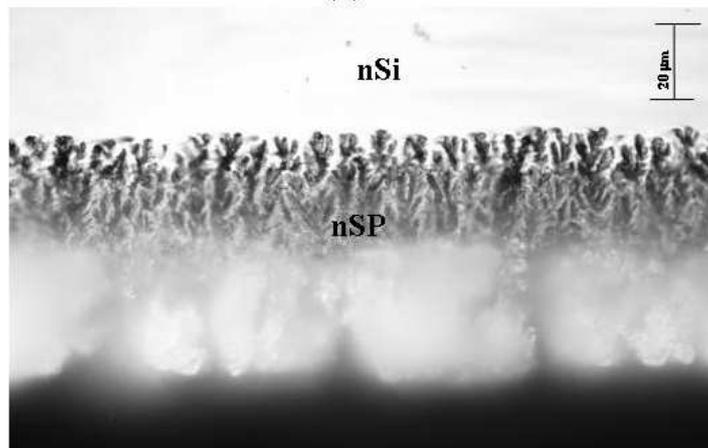
Después de presentar algunas propiedades ópticas del silicio poroso, ahora nos enfocaremos cómo cambia su morfología dependiendo del sustrato de silicio con el cual es preparado (silicio *tipo - p* o *tipo - n*).

## 2.4. Morfología por SEM y AFM.

La morfología de la sección transversal de las películas gruesas de silicio poroso  $pSP^+$  (muestra A) y de  $nSP^-$  (muestra D) se presenta en la Figura 2.8. La imagen del silicio poroso  $pSP^+$  se obtuvo de un Microscopio Electrónico de Barrido LEO 1450 VP (SEM) y la imagen del silicio poroso  $nSP^-$  de un Stereomicroscopio de Fluorecencia Leica MZ16F. De la imagen de la Figura 2.8a se observa que el silicio poroso  $pSP^+$ , preparado a 20  $mA/cm^2$ , 600 segundos y 3:7:1 de HF:Etanol:Glicerol, presenta un ordenamiento isotrópico y homogéneo de alambres de silicio de alrededor de 100  $nm$  de diámetro y una distancia entre ellos de alrededor de 100  $nm$  (mesoporos). Por otro lado, la imagen de la Figura 2.8b demuestra que el  $nSP^-$ , preparado a 50  $mA/cm^2$ , 1800 seg. y 1:1 HF:Etanol, presenta un ordenamiento anisotrópico con macroporos de 1.5 a 6  $\mu m$ . En esta imagen se observan dos zonas; en la primera de arriba hacia abajo, la estructura del  $nSP^-$  es ramificada con alambres de silicio de aproximadamente 1.5  $\mu m$  y en la segunda, la estructura es aún más porosa y da una apariencia polvosa en la superficie. Este tipo de morfología evitó desprender el silicio poroso  $nSP^-$  del sustrato de silicio y por tanto, no se logró calcular la brecha de energía de estas



(a)



(b)

Figura 2.8: Imágenes de la sección transversal de una película de silicio poroso  $pSP^+$  (a) y de una película de  $nSP^-$ . Las condiciones de preparación fueron para (a)  $20 \text{ mA/cm}^2$  por 600 segundos y 3:7:1 de HF:Etanol:Glicerol y para (b)  $50 \text{ mA/cm}^2$  por 1800 segundos y 1:1 HF:Etanol.

películas.

Para estimar la brecha de silicio poroso  $nSP^-$  (muestra *D*) se relacionaron las propiedades morfológicas y estructurales del silicio poroso  $nSP^-$  con la brecha óptica experimental de 1.8 eV de la película de silicio poroso  $pSP^-$  (muestra *B*) obtenida en este trabajo. Para esto, se llevó a cabo lo siguiente: se prepararon dos películas de silicio poroso con sustratos de silicio cristalino  $nSi^-$  y  $pSi^-$  y mismas condiciones de preparación. A ambas películas se les midió el diámetro de los alambres por Microscopía de Fuerza Atómica (*AFM*) y el diámetro de los granos que contiene cada alambre por rayos-X.

La Figura 2.9 muestran las imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (*AFM*) en 3D de la superficie de películas delgadas de silicio poroso  $pSP^-$  (a) y  $nSP^-$  (b). Las películas se prepararon a  $20 \text{ mA/cm}^2$ , 35 segundos, 1:1 HF/Etanol y las mediciones se realizaron en superficie de  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  sobre la muestra. En las imágenes se muestra que el silicio poroso  $nSP^-$  presenta alambres más finos que el  $pSP^-$ . El diámetro de los alambres en el silicio poroso  $pSP^-$  van desde 130 a 160 nm y en el silicio poroso  $nSP^-$  los alambres presentan un diámetro de 30-60 nm. Si consideramos el diámetro promedio, los alambres del silicio poroso  $nSP^-$  son tres veces más delgados que los alambres de silicio poroso  $pSP^-$ .

La imagen de fase de *AFM* en 2D (Figura 2.10a) del  $nSP^-$  muestra la variación del diámetro del poro entre 17 y 40 nm sobre una superficie de  $1 \times 1\mu\text{m}$ . La imagen en 3D (Figura 2.10b) de  $500 \times 500\text{nm}$  nos permite observar la irregularidad del tamaño del poro en la superficie de la película.

## 2.5. Estructura por rayos-X.

La estructura (cristalina o amorfa) de las muestras de silicio poroso  $nSP^-$  y  $pSP^-$  (Figura 2.11) se determinó mediante los difractogramas de rayos-X. Las mediciones se llevaron a cabo en un difractómetro Cu  $K\alpha$  (Rigaku DMAX-2200) en el modo de haz rasante. Esto con la finalidad de medir solamente la película de silicio poroso, sin la influencia del sustrato de silicio. Para esto, se prepararon muestras con un espesor de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  y se fijaron ángulos de incidencia ( $\Omega$ ) de 0.3 a 2.6 °. Para modos de comparación, el sustrato de silicio se midió en las mismas condiciones del silicio poroso. No se presenta el patrón de difracción del silicio debido a que no es el material principal en este trabajo, pero la descripción de su espectro se discute a continuación; a un ángulo de incidencia de  $\Omega = 0.3^\circ$ , el silicio monocristalino difracta en  $2\theta \sim 50.58^\circ$ . A un

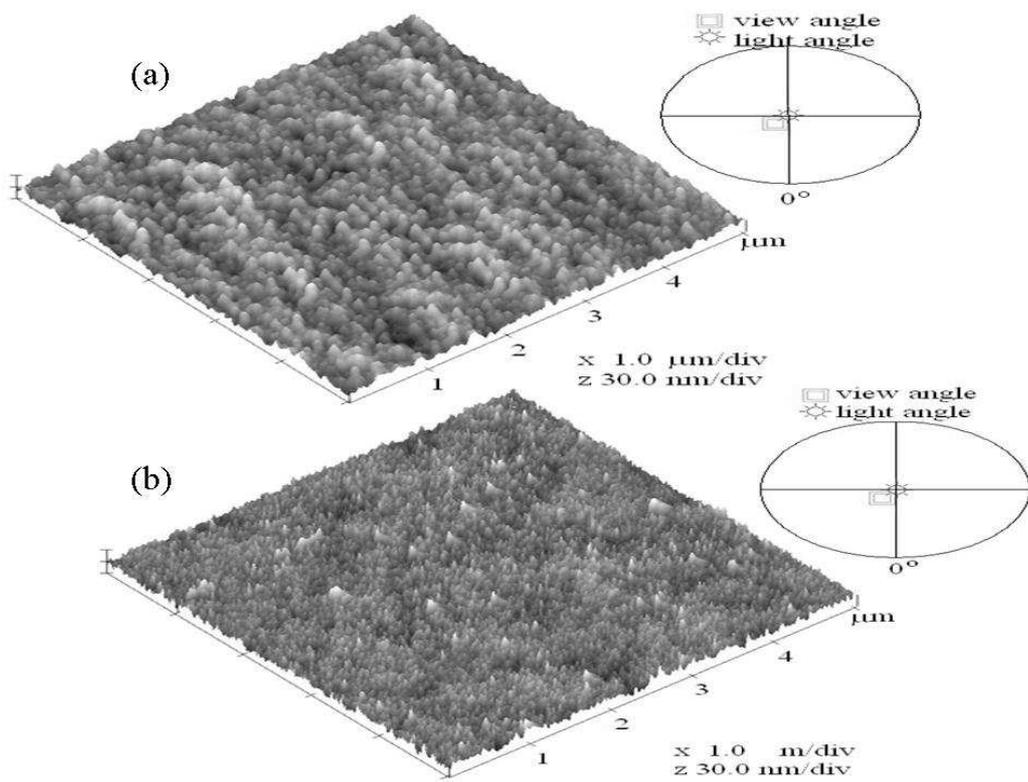


Figura 2.9: Imágenes de AFM en 3D de películas de silicio poroso  $pSP^-$  (a) y  $nSP^-$  (b). Condiciones de ataque:  $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  por 35 segundos, 1:1 HF/Etanol.

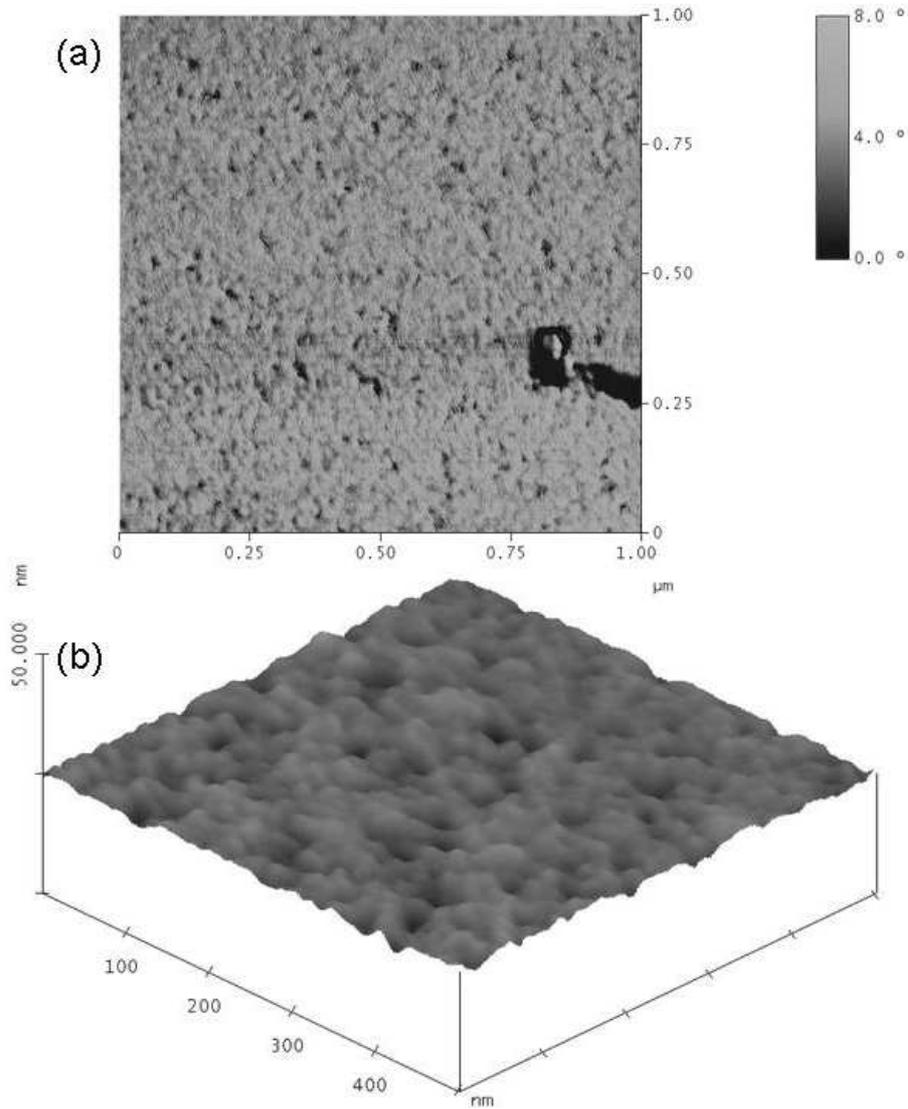


Figura 2.10: Imágenes de AFM del  $nSP^-$  en 2D de fase (a) y 3D (b). Condiciones de ataque:  $20 \text{ mA/cm}^2$  por 35 segundos, 1:1 HF/Etanol.

ángulo de incidencia de  $2.6^\circ$ , el pico difractado de silicio se localiza a  $2\theta \sim 55.68^\circ$  con un incremento en su intensidad de 40 veces. El pico difractado presenta un corrimiento hacia la derecha de  $4.44^\circ$  en el eje de  $2\theta$ , el cual es esperado para un monocristal. Los difractogramas del silicio poroso no presentan tal corrimiento como se verá a continuación.

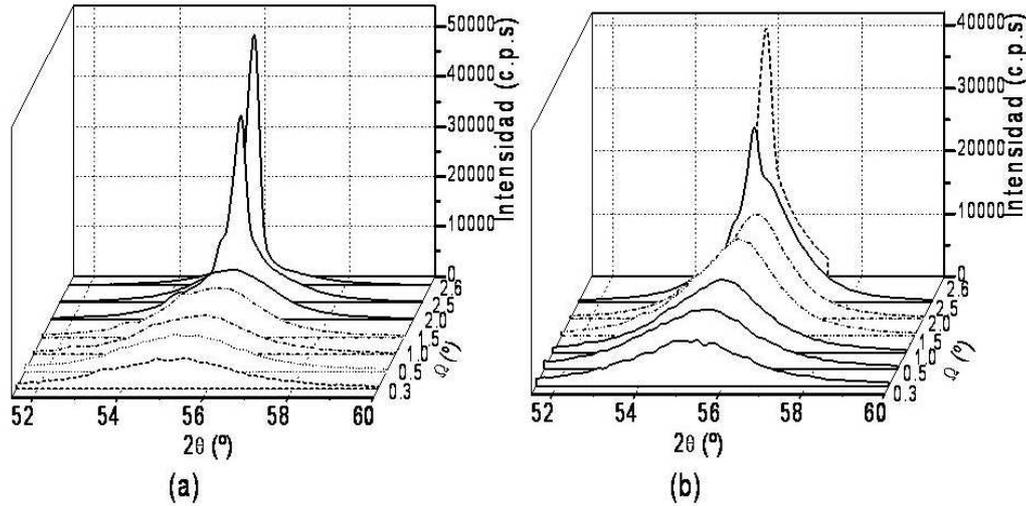


Figura 2.11: Patrones de difracción de rayos-X del silicio poroso  $nSP^-$  (a) y del  $pSP^-$  (b) a diferentes ángulos de incidencia ( $\Omega = 0.3$  a  $2.6^\circ$ ). Condiciones de preparación:  $20 \text{ mA/cm}^2$  por 1800 seg, 1:1 HF/Etanol. Espesor de la muestra  $10 \mu\text{m}$ .

En la figura 2.11a se muestran los difractogramas correspondientes al silicio poroso  $nSP^-$ . En el intervalo de  $\Omega$  de  $0.3^\circ$  a  $2.4^\circ$ , se aprecia un pico ancho que corresponde solamente al silicio poroso. En el eje de  $2\theta$ , el máximo del pico de difracción presenta un ligero corrimiento hacia la derecha de  $0.64^\circ$ . Cuando  $\Omega = 2.5^\circ$ , se aprecia la difracción del pico correspondiente al silicio en  $2\theta \approx 55.12^\circ$ . Cuando el ángulo de incidencia se fija en  $2.6^\circ$  el pico de silicio difracta con mayor intensidad en  $2\theta \approx 55.2^\circ$ .

En la figura 2.11b se presentan los patrones de difracción del silicio poroso  $pSP^-$ . Se observa que la difracción del  $pSP^-$  está bien definido cuando  $\Omega$  está en  $0.3^\circ$  a  $2.4^\circ$ . A partir de  $\Omega = 2.5^\circ$  se observa un doble pico, el pico ancho corresponde a la difracción del silicio poroso  $pSP^-$  y el más agudo corresponde a la difracción del monocristal de silicio. Cuando  $\Omega$  es igual  $2.6^\circ$ , el pico de difracción del silicio difracta con mayor intensidad en  $2\theta \approx 55.16^\circ$ . El máximo del pico de  $pSP^-$  muestra un desplazamiento a la derecha de  $0.84^\circ$  en el eje de

$2\theta$ , es decir,  $0.2^\circ$  más que en el  $nSP^-$ . El corrimiento que presenta el máximo del pico en los difractogramas del  $pSP^-$  y del  $nSP^-$  se debe a las microtensiones dentro de las nanocolumnas del silicio poroso.

A partir de los difractogramas de Rayos-X se determinó el tamaño de grano del silicio poroso, al usar la ecuación de Scherrer ( $D=0.9\lambda/\beta\cos\theta$ ), donde  $\lambda=0.15406$  nm,  $\beta$  es el ancho del pico máximo a la mitad de su altura en radianes y  $\theta$  es el ángulo al que difracta el pico en grados.

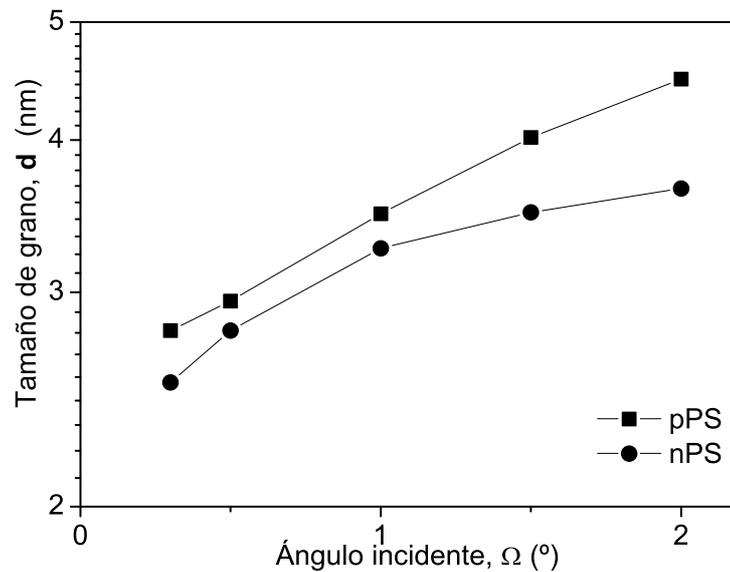


Figura 2.12: Tamaño de grano en función del ángulo de incidencia.

En la Figura 2.12 se presenta la distribución del diámetro de grano de cristal,  $D$ , del silicio poroso  $pSP^-$  y  $nSP^-$  en función del ángulo de incidencia. El tamaño de grano se determinó con los difractogramas tomados a los ángulos de incidencia de  $0.3$  a  $2.4^\circ$ , rango en el cual no aparece la difracción del silicio. En el gráfico se observa que el diámetro de cristales en los alambres del silicio poroso  $pSP^-$  y  $nSP^-$  incrementa a un ángulo de incidencia ( $\Omega$ ) mayor. Este incremento es coherente debido a que los nanoalambres de silicio poroso están crecidos en dirección perpendicular a la superficie del sustrato de silicio y el haz de rayos-X forma un ángulo incidente de  $0.3^\circ$  a  $2.6^\circ$  con la superficie. De acuerdo con la gráfica, el silicio poroso  $nSP^-$  presenta cristales con diámetros ligeramente me-

nores a los del  $pSP^-$ . Esto concuerda con el tamaño de los alambres encontrados en las imágenes de *AFM* (Figura 2.9). La relación que se ha encontrado entre el tamaño de grano ( $D$ ) y la brecha de energía del material ( $E_g$ ) [58] es; a mayor tamaño de grano menor es la brecha de energía del material. Al tomar en cuenta esta relación podemos asumir que el silicio poroso  $nSP^-$  presenta una brecha de energía mayor a la del  $pSP^-$ .

Ahora bien, con los valores de los diámetros de grano obtenidos a partir de los difractogramas, podemos estimar la cantidad de granos que tiene cada alambre, al dividir el volumen del alambre entre el volumen del grano. Para esto se tomaron las siguientes consideraciones: 1) los granos cristalinos cilíndricos están acomodados en la dirección del alambre cilíndrico resultante del ataque al silicio, 2) los alambres están acomodados en la orientación preferencial (100) del sustrato de silicio, 3) la longitud del alambre y del grano es la misma. Para el cálculo del volumen del grano se tomó el promedio del diámetro de cristal obtenido por rayos-X (3.1 nm para el  $nSP^-$  y 3.5 nm para  $pSP^-$ ). Para el cálculo del volumen del alambre se tomó en cuenta el valor promedio del diámetro del alambre obtenido de las imágenes de *AFM* en 3D (45 nm para  $nSP^-$  y 145 nm para el  $pSP^-$ ). Los resultados obtenidos fueron: los alambres de silicio poroso  $nSP^-$  contiene alrededor de 210 granos, mientras que, los alambres de silicio poroso  $pSP^-$  están compuestos por 1710 granos. Esto es consistente con el tamaño de los alambres del silicio poroso; los alambres finos del  $nSP^-$  contienen menor cantidad de granos comparados con alambres gruesos del  $nSP^-$ .

Después de presentar las propiedades optoelectrónicas del silicio poroso preparado con diferentes sustrato de silicio; en el siguiente capítulo nos enfocaremos en las propiedades eléctricas de las películas de silicio poroso y polipirrol.

---

## Capítulo 3

# Propiedades eléctricas de las películas de silicio poroso y de polipirrol y sus contactos metálicos

---

En el desarrollo de cualquier dispositivo optoelectrónico es necesario conocer el comportamiento eléctrico de cada uno de los materiales que lo componen. En este trabajo de investigación, los dispositivos desarrollados están compuestos por silicio cristalino, silicio poroso y polipirrol. Es por eso que este capítulo está dedicado a las propiedades eléctricas de las películas individuales que nos serán de utilidad para la fabricación de los dispositivos. Partiremos con el análisis de las propiedades fotoconductoras de las películas de silicio poroso y polipirrol. Posteriormente, nos enfocaremos en los contactos metálicos que serán utilizados para la colección de portadores en los dispositivos. Para esto se llevó a cabo el análisis de la unión metal semiconductor de las películas de silicio cristalino, silicio poroso y polipirrol con los siguientes metales oro, aluminio y cobre. La caracterización eléctrica de los contactos metálicos que se presenta en este apartado consiste en mediciones de corriente en función del potencial eléctrico aplicado ( $J$  vs.  $V$ ) en condiciones de oscuridad. Diagramas energéticos de las uniones metal-semiconductor son utilizadas para entender su comportamiento eléctrico.

### 3.1. Propiedades fotoconductoras de las películas de silicio poroso y polipirrol.

En general las propiedades fotoconductoras de los materiales dependen de su estado de impurificado (envenenamiento). Cuando el material es altamente conductor, la contribución de los electrones proveniente de la excitación fotónica es mucho menor en comparación con los electrones en las bandas de conducción. Si el material es aislante o intrínseco, la fotogeneración es mayor y depende del ancho de banda del material y de la longitud de onda de la fuente luminosa. En este trabajo de investigación, las películas de polipirrol se obtienen en su estado oxidado (conductor) por lo que son estables al ambiente y las películas de silicio poroso son casi intrínsecas.

Para determinar las propiedades fotoconductoras del silicio poroso y del polipirrol se prepararon películas con espesores de 3 y 5  $\mu m$ , respectivamente, soportadas sobre vidrio Corning (vidrio no conductor). Sobre las películas a estudiar se pintaron dos contactos de plata con una longitud de 0.5 cm y una separación entre ellos de 0.5 cm. Las curvas de fotoconductividad de las películas se obtuvieron en un tiempo de 60 segundos: 20 en oscuridad, 20 en iluminación y nuevamente 20 en oscuridad. La iluminación se realizó con una lámpara de halógeno de 35.5  $mW/cm^2$  por la parte frontal de las películas y el potencial eléctrico aplicado en las muestras fue de 1V. En la Figura 3.1 se presentan las curvas de fotoconductividad de las películas de silicio poroso y de polipirrol. En la película de silicio poroso (Figura 3.1a), la corriente eléctrica inicial en oscuridad es de  $9 \times 10^{-10}$  Amperes y la corriente eléctrica en iluminación es del orden de  $1.15 \times 10^{-9}$  Amperes. Este pequeño incremento de corriente eléctrica se debe principalmente a la fotogeneración de portadores (electrón-hueco) debido a la excitación fotónica. La desviación de la corriente eléctrica segundos después de que la muestra es iluminada, está relacionada con una baja movilidad de los portadores. La curva de la corriente eléctrica en oscuridad decrece paulatinamente lo cual se asigna a una recombinación lenta de los portadores de carga.

En el caso del polipirrol (Figura 3.1b), la corriente eléctrica en oscuridad es  $7.9 \times 10^{-3}$  A y la de iluminación es  $8.0 \times 10^{-3}$  A. El incremento de corriente eléctrica en iluminación es muy pequeño lo que indica que la película es poco sensitiva a la luz. La fotosensitividad de la películas se puede cuantificar con la siguiente expresión matemática [59]:

$$S = \frac{I_{ilum} - I_{osc}}{I_{osc}}, \quad (3.1)$$

### 3.1 Propiedades fotoconductoras de las películas de silicio poroso y polipirrol. 52

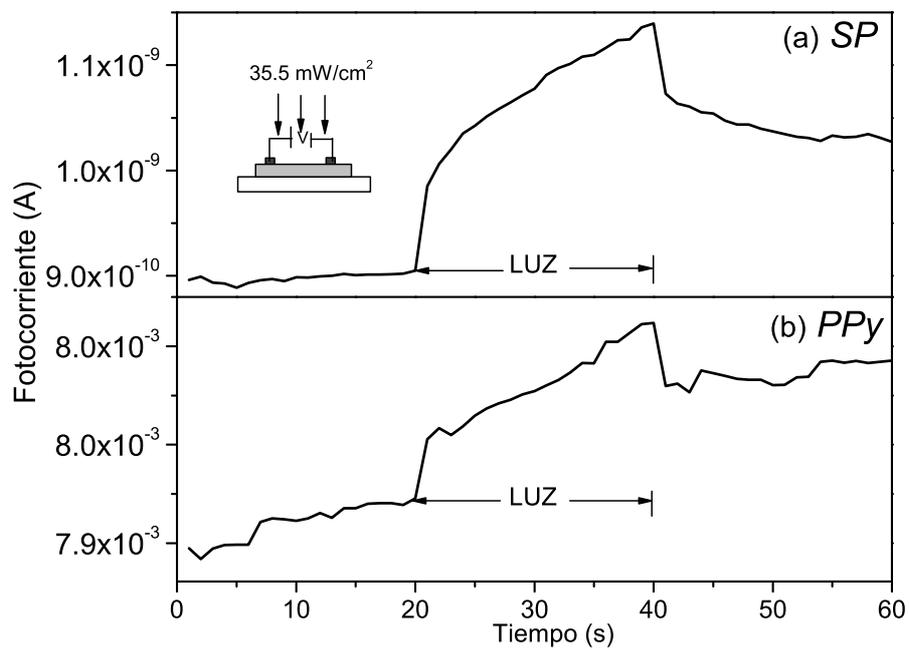


Figura 3.1: Curvas de fotoconductividad de las películas de silicio poroso (a) y polipirrol (b). Área de medición  $a = 0.25 \text{ cm}^2$ , potencial eléctrico aplicado 1V.

donde  $I_{ilum}$  y  $I_{osc}$  son las corrientes eléctricas en iluminación y en oscuridad, respectivamente. De acuerdo con la ecuación, la fotosensitividad del silicio poroso es  $S \sim 0.25$  y la del polipirrol es casi nula  $S \sim 0.01$ . De la corriente eléctrica en oscuridad y el espesor de las películas se estimó su resistividad ( $\rho = Va/Id$ ,  $a=0.25cm^2$ ). La resistividad del silicio poroso es del orden de  $10^{11}$  Ohms-cm y la del polipirrol es del orden de  $10^4$  Ohms-cm. Esto indica que el polipirrol es siete órdenes de magnitud más conductoro comparado con el silicio poroso, lo cual es consistente con el estado oxidado (conductor) del polipirrol. Como era de esperarse, las propiedades fotoconductoras del polipirrol son menores a las del silicio poroso debido a su estado conductor (de impurificado).

Después de presentar las propiedades fotoconductoras de películas de silicio poroso y de polipirrol presentaremos los contactos metálicos desarrollados que formarán parte de los dispositivos.

## 3.2. Contactos metálicos.

Antes de presentar los resultados eléctricos de los contactos metálicos desarrollados mostraremos las ecuaciones fundamentales que describen el comportamiento eléctrico de una unión metal-semiconductor.

### 3.2.1. Unión metal-semiconductor: Ecuaciones fundamentales.

La unión metalúrgica de un metal con un semiconductor da origen a dos tipos de contacto ya sea, óhmico o rectificante. Estos tipos de contactos en dispositivos sólidos y componentes de circuitos integrados son muy importantes para aplicaciones prácticas. De acuerdo con las funciones de trabajo del metal ( $\Phi_{metal}$ ) y del semiconductor ( $\Phi_{s/c}$ ) se puede predecir el tipo de contacto. Por ejemplo, los contactos óhmicos se pueden formar si la función de trabajo del metal es mayor que la función de trabajo de un semiconductor *tipo - p* ( $\Phi_{metal} > \Phi_{s/c-p}$ ), o bien, si la función de trabajo del metal es menor que la función de trabajo de un semiconductor *tipo - n* ( $\Phi_{metal} < \Phi_{s/c-n}$ ). En este tipo de contactos existe una resistencia muy baja que permite el flujo de corriente eléctrica en ambos sentidos de la unión (del metal al semiconductor y del semiconductor al metal). La forma de la curva  $I$  vs.  $V$  en este tipo de contactos está determinada por la resistividad del semiconductor o por el comportamiento del dispositivo del cual el contacto forma parte.

Por otro lado, un contacto rectificante o unión Schottky se obtiene si la función de trabajo del metal es menor que la función de trabajo de un semiconductor *tipo - p* ( $\Phi_{metal} < \Phi_{s/c-p}$ ), o bien, si la función de trabajo del metal es mayor que la función de trabajo de un semiconductor *tipo - n* ( $\Phi_{metal} > \Phi_{s/c-n}$ ). En semiconductores altamente impurificados (degenerados) esta regla no suele funcionar y lo que se forma es un contacto óhmico, el cual ha sido ampliamente explicado [60].

Al unir un metal con una función de trabajo menor que la del semiconductor ( $\Phi_{metal} < \Phi_{s/c-p}$ ), los electrones que están en la superficie del metal caen a la superficie del semiconductor *tipo - p* hasta que el nivel de Fermi de ambos llegan a un equilibrio. El exceso de electrones en la superficie del semiconductor ocasiona un doblamiento en las bandas de energía y se genera una barrera para huecos que permite el flujo de corriente eléctrica en un solo sentido. Si la unión es ideal (sin estados en la superficie del semiconductor), la barrera se puede determinar al considerar la brecha de energía ( $E_g$ ) y la afinidad electrónica del semiconductor *tipo - p* ( $\chi$ ) así como, la función de trabajo del metal [61]:

$$\phi_b = E_g - (\Phi_{metal} - \chi_{s/c-p}). \quad (3.2)$$

De forma análoga ocurre cuando  $\Phi_{metal}$  es mayor que  $\Phi_{s/c-n}$  y en este caso se forma una barrera para electrones, la cual se puede calcular con la siguiente ecuación [62]:

$$\phi_b = \Phi_{metal} - \chi_{s/c-n}. \quad (3.3)$$

Después de presentar los tipos de contactos describiremos las ecuaciones que rigen el comportamiento de la corriente eléctrica en las uniones Schottky.

Las características de la curva  $I$  vs.  $V$  de una unión Schottky pueden describirse con la siguiente ecuación [62]:

$$I = I_O \left[ \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right], \quad (3.4)$$

donde  $I_O$  es la corriente eléctrica de saturación inversa que puede ser determinada experimentalmente. Si el mecanismo de transporte de la corriente eléctrica está dada por la teoría de emisión termiónica, la altura de la barrera ( $\phi_b$ ) de la unión se puede determinar mediante las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} I_O &= aA^{**}T^2 \exp \left( -\frac{q\phi_b}{kT} \right), \\ \phi_b &= -\frac{kT}{q} \ln \left( \frac{I_O}{aA^{**}T^2} \right). \end{aligned} \quad (3.5)$$

donde  $A^{**}$  es la constante de Richardson modificada que depende de la masa efectiva de electrones en el semiconductor [62],  $T$  es la temperatura absoluta,  $a$  es el área del contacto y  $k$  es la constante de Boltzman.

En la práctica, estas uniones difícilmente cumplen con la ecuación 3.4, lo cual se pueden describir con la ecuación modificada:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)\right], \quad (3.6)$$

donde el factor de idealidad del diodo,  $n$ , es casi independiente del potencial eléctrico ( $V$ ) y es mayor que la unidad. La ecuación se puede simplificar a:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad \text{cuando } V > 3kT/q, \quad (3.7)$$

De esta última ecuación se pueden obtener los parámetros  $I_0$  y  $n$  a partir de la intersección y la pendiente de la línea recta del gráfico  $\ln I$  vs.  $V$ . Sin embargo, se recomienda obtener  $I_0$  y  $n$  del gráfico  $\ln I/[1 - \exp(-\frac{qV}{kT})]$  vs.  $V$  de la ecuación 3.6, porque la línea recta abarca todos los valores de  $V$  y no sólo la región de  $V$  mayor que  $3kT/q$ , lo cual permite encontrar el valor  $I_0$  con mayor precisión. La desviación de la linealidad debido a otros mecanismos de transporte se observan mejor cuando se grafica  $\ln I/[1 - \exp(-\frac{qV}{kT})]$  vs.  $V$ . Por tanto, en este trabajo se toma en cuenta estas recomendaciones para el manejo de los datos experimentales de las uniones desarrolladas.

Las ecuaciones que se presentaron en este apartado nos servirán como herramientas para caracterizar los contactos metálicos presentados a continuación.

### 3.2.2. Desarrollo de contactos metálicos.

Los contactos metálicos se formaron con silicio cristalino, silicio poroso y polipirrol como se muestra en la Figura 3.2. Los metales que se utilizaron fueron: aluminio ( $Al$ ), cobre ( $Cu$ ) y oro ( $Au$ ) con una función de trabajo  $\Phi_{Al}=4.3$  eV [4],  $\Phi_{Cu}= 4.6-4.7$  eV [62] y  $\Phi_{Au}=5.1$  eV [4], respectivamente. Los metales de oro y aluminio se depositaron por sputtering y evaporación, respectivamente. Estos metales se depositaron sobre la superficie limpia del silicio cristalino y sobre las películas de polipirrol. En el texto, a los contactos formados con los metales oro y aluminio se les llamará contacto químicos, este tipo de contactos pueden formar lo que se conoce en la literatura como contactos íntimos [62]. La estructura

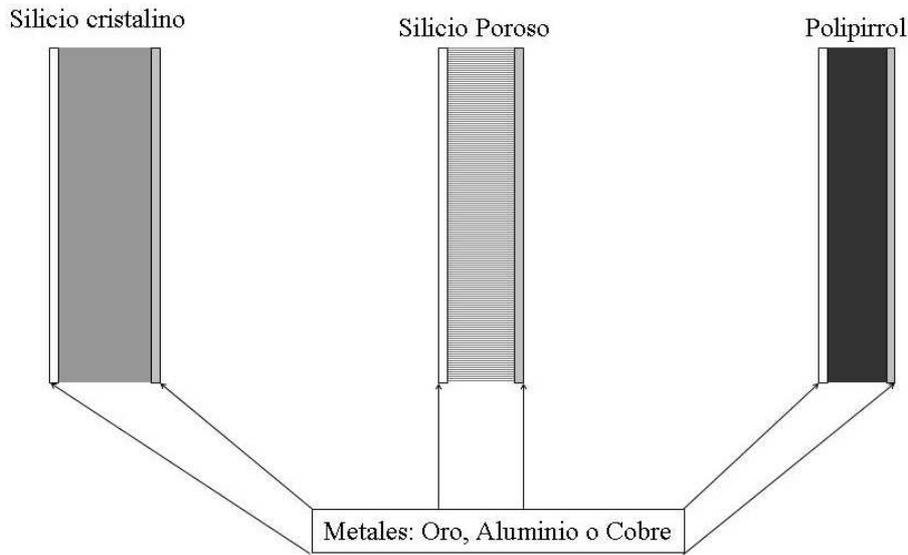


Figura 3.2: Esquema de los contactos metálicos de silicio cristalino, silicio poroso y polipirrol.

propia del silicio poroso no permitió evaporar una capa metálica sobre el, ya que esto causaba un corto circuito con el silicio cristalino. Para lograr el contacto metálico, se utilizó la superficie plana de un alambre de cobre de manera que se formara un contacto físico con la película. Por consiguiente, todos los contactos metálicos con cobre se llevaron a cabo por contacto físico para evitar variaciones en sus respuestas eléctricas.

Para formar los contactos de silicio cristalino se utilizaron silicio  $pSi^-$  (10 Ohms-cm) con una concentración de aceptores de  $10^{15} cm^{-3} = 10^{21} m^{-3}$  y  $nSi^-$  (10 Ohms-cm) con una concentración de donadores de  $10^{14} cm^{-3} = 10^{20} m^{-3}$ . Con silicio cristalino  $pSi^-$  se formaron los contactos siguientes:  $Al:pSi^-:Al$ ,  $Au:pSi^-:Au$ ,  $Al:pSi^-:Au$  y  $Al:pSi^-:Cu$ . Con silicio cristalino  $nSi^-$  (10 Ohms-cm) se formaron contactos de:  $Al:nSi^-:Al$ ,  $Cu:nSi^-:Cu$ ,  $Al:nSi^-:Au$ ,  $Au:nSi^-:Au$ ,  $Al:nSi^-:Cu$ . En la Figura 3.3a se presentan los diagramas energéticos de las uniones de silicio *tipo-p* y *tipo-n* con cobre para representar la transferencia electrónica al entrar en contacto. Esta transferencia hace que la unión se equilibre, energéticamente hablando. Al llegar al equilibrio se produce un campo eléctrico, el cual tiene la misma dirección que la de la transferencia electrónica. También se muestra cómo se forma la barrera para huecos en el *tipo-p* y, para los electrones en el *tipo-n*. Al tomar en cuenta la afinidad electrónica del silicio de  $4.05 eV$  y su brecha de energía de  $1.12 eV$  [28], las barreras para huecos y electrones

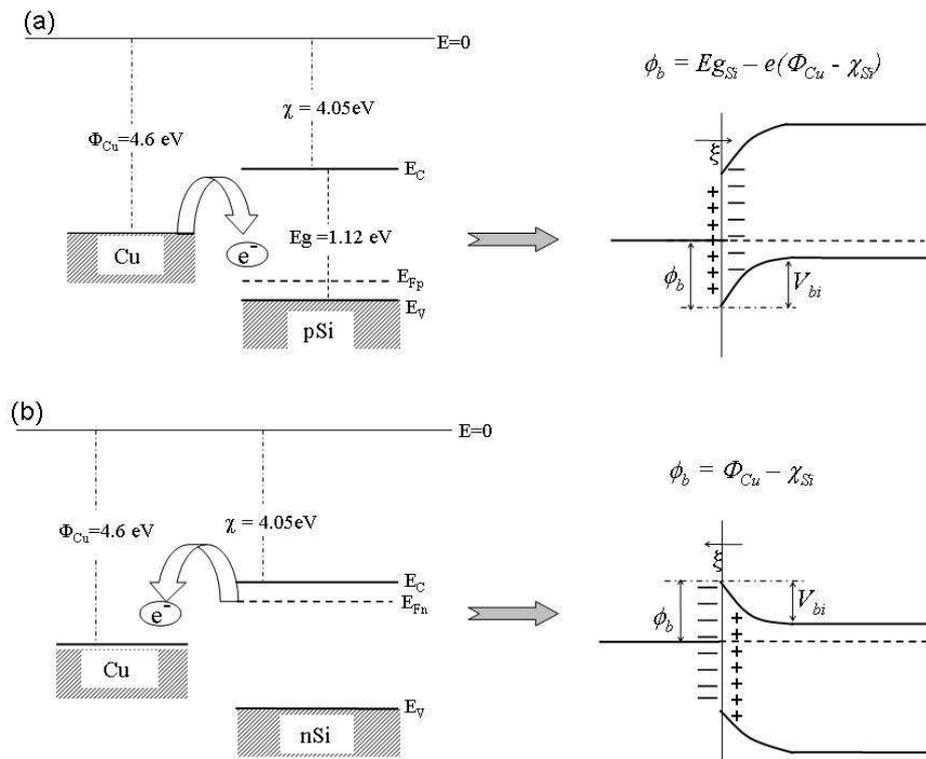


Figura 3.3: Diagramas energéticos de las uniones de silicio cristalino *tipo - p* (a) y *tipo - n* (b) con cobre.

estimadas con las ecuaciones 3.2 y 3.3 fueron  $\phi_b=1.12-(4.6-4.05)=0.57\text{ eV}$  y  $\phi_b=(4.6-4.05)=0.55\text{ eV}$ , sucesivamente. Estos valores corresponden a una unión ideal, libre de cualquier tipo de imperfecciones en la interface de los materiales. Sin embargo, el valor de la barrera experimental, determinada a partir de las curvas de corriente eléctrica contra potencial eléctrico, es diferente como se verá a continuación.

En la Figura 3.4 se presentan las curvas  $J$  vs.  $V$  (izquierda) y las curvas  $I/[1 - \exp(-qV/kT)]$  vs.  $V$  (derecha) de la unión  $\text{Cu:pSi}^-:\text{Al}$  en un intervalo de potencial eléctrico de -1 a 1 Volt. Todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y condiciones ambientales no controladas. En el gráfico  $J$  vs.  $V$  se observa que la corriente eléctrica presenta un comportamiento exponencial a potenciales arriba de 0.1 Volt (potencial eléctrico aplicado por el lado del aluminio) y a potenciales negativos la corriente eléctrica tiende a saturarse. El factor de rectificación de la unión ( $F_R = I_{max}/I_{min}$  a  $\pm V$ ) es de  $1 \times 10^2$  a  $\pm 1V$ . La curva  $J$  vs.  $V$  experimental de la unión  $\text{Al:pSi}$  es completamente lineal, lo que sugiere que la rectificación dada en la unión  $\text{Cu:pSi}^-:\text{Al}$  se debe al contacto físico del cobre con el silicio.

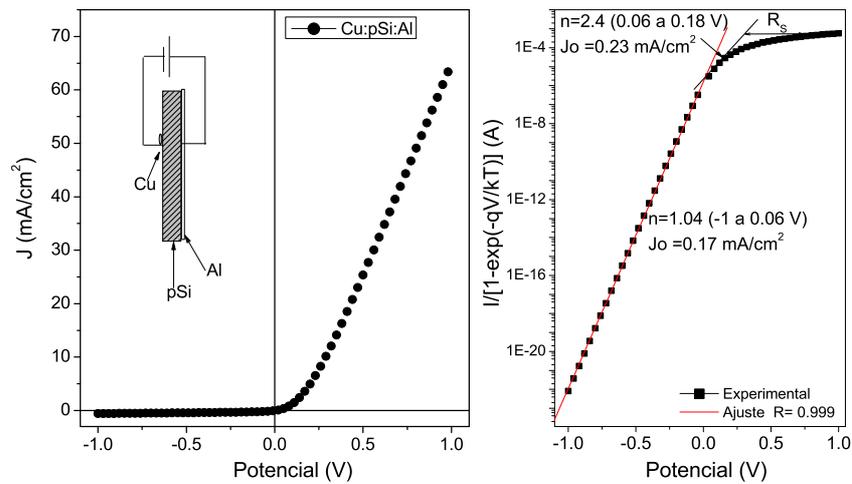


Figura 3.4: Curvas  $J$  vs.  $V$  (izquierda) y  $I/[1 - \exp(-qV/kT)]$  vs.  $V$  (derecha) del contacto  $(-)\text{Cu:pSi}^-:\text{Al}(+)$ .

Del gráfico  $I/[1 - \exp(-qV/kT)]$  vs.  $V$  se observan tres pendientes, las cuales se analizan a continuación. En el intervalo de potencial eléctrico de -1V a

0.04 V, la corriente presenta un comportamiento lineal con valores de  $J_0$  y  $n$  de  $0.17 \text{ mA/cm}^2$  y 1.04. En el intervalo de 0.06 A a 0.18V (polarización directa), la corriente eléctrica está dada por  $J_0=0.23 \text{ mA/cm}^2$  y  $n=2.4$ . El valor de  $n$  es mayor al de un contacto ideal ( $n=1$ ) probablemente debido a la presencia de una capa interfacial o a la recombinación en la región de agotamiento. A potenciales arriba de 0.18V la corriente eléctrica presenta una desviación que puede deberse a la resistencia en serie de la unión. La resistencia de la unión, calculada mediante el procedimiento descrito en la referencia [60] fue de  $1.239 \times 10^3 \text{ Ohms}$ . La resistencia del silicio cristalino  $pSi^-$ , determinada a partir de su resistividad ( $10 \text{ Ohms-cm}$ ) y de su espesor ( $535 \times 10^{-4} \text{ cm}$ ), es de  $1.86 \times 10^{-6} \text{ Ohms}$ . De manera que la alta resistencia que presenta la unión  $Cu:pSi^-:Al$  se debe principalmente al contacto físico del cobre con el silicio que da una resistencia de 1239 Ohms.

En la Figura 3.5 se presentan los gráficos de  $J \text{ vs. } V$  (izquierda) y las curvas  $I/[1 - \exp(-qV/kT)] \text{ vs. } V$  (derecha) de la unión  $Cu:nSi^-:Al$  en un intervalo de potencial eléctrico de -1 a 1 Volt (potencial eléctrico aplicado por la parte del cobre). El gráfico  $J \text{ vs. } V$  muestra que la corriente eléctrica crece exponencialmente a bajos potencial positivos, comportamiento similar a la de la unión  $Cu:pSi^-:Al$ , pero con una factor de rectificación más bajo, 18 a  $\pm 1V$ . A potenciales negativos la corriente eléctrica tiende a incrementar linealmente lo que indica una dependencia con el potencial eléctrico aplicado. Es decir, la no saturación de la corriente eléctrica a potenciales negativos (potencial eléctrico inverso), pudiera estar relacionado con el decremento de la altura de la barrera cuando el potencial eléctrico incrementa debido a una capa interfacial del orden de Angstroms. En si, la superficie del silicio tiende a oxidarse debido a los enlaces sueltos en la superficie. Aún después de una rigurosa limpieza con HF ya que las mediciones se realizaron bajo condiciones ambientales no controladas.

El gráfico  $I/[1 - \exp(-qV/kT)] \text{ vs. } V$  (derecha) muestra que la corriente eléctrica tiene tres comportamientos. El primero en el intervalo de potencial eléctrico de -1 a 0.05V, la densidad de corriente eléctrica está dada por  $J_0=0.15 \text{ mA/cm}^2$  y  $n=1.09$ , por tanto, la densidad de corriente eléctrica obedece la siguiente ecuación  $I = 0.15A/cm^2 \exp(qV/(1.09kT))$ . En la segunda, la corriente eléctrica está dada por  $J_0=0.089 \text{ mA/cm}^2$  y  $n=2.0$  y la corriente eléctrica está dada por  $I = 0.089A/cm^2 \exp(qV/(2.0kT))$  en el intervalo de potencial eléctrico de 0.04 a 0.14 V. El valor de  $n$  sugiere que la corriente eléctrica puede estar limitada por la recombinación en la región de agotamiento, la cual

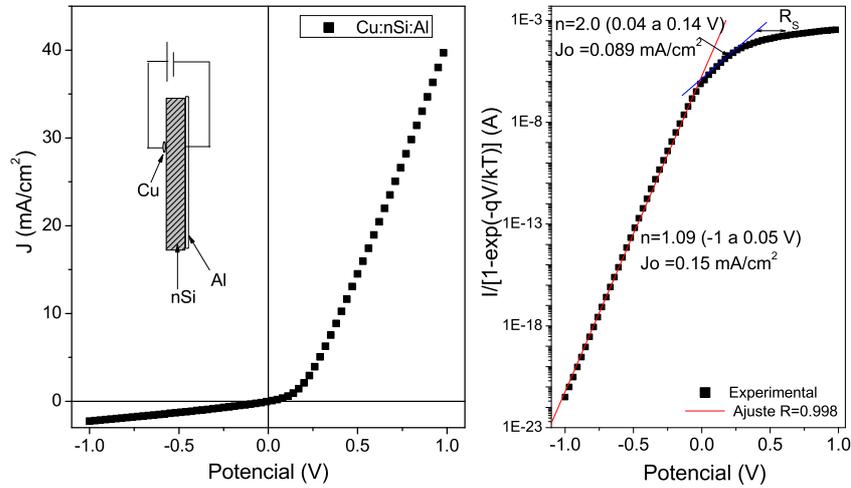


Figura 3.5: Curvas  $J$  vs.  $V$  (izquierda) y  $I/[1 - \exp(-qV/kT)]$  vs.  $V$  (derecha) del contacto (+)Cu:nSi<sup>-</sup>:Al(-).

está descrita por la siguiente ecuación:

$$I_r = I_{r0} \exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)\right], \quad (3.8)$$

donde  $I_{r0}$  depende directamente del ancho de la región de agotamiento. A altos potenciales de inyección la resistencia en serie de la unión es de 1799 Ohms, mismo orden que en la unión Cu:pSi<sup>-</sup>:Al. Los resultados de estas dos uniones nos permite concluir que la resistencia en serie se debe al contacto físico de cobre con el silicio (1799 Ohms).

Por otro lado, el contacto químico de silicio nSi<sup>-</sup> con oro y aluminio (Au:nSi<sup>-</sup>:Al), presenta una resistencia en serie de 760 Ohms. A pesar de que este contacto muestra una menor resistencia en serie en las uniones con silicio cristalino, para los dispositivos preparados con silicio poroso el oro no fue utilizado porque ocasiona corto circuito.

En la Figura 3.6 se muestra la distribución de la barrera de los contactos de pSi<sup>-</sup> y nSi<sup>-</sup> con cobre y con oro. Para la determinación de la barrera se consideró que la corriente eléctrica está regida por el mecanismo de emisión termoiónica (ecuación 3.5). Para esto se consideraron los valores de  $J_0$  obtenidos a partir de las curvas  $J$  vs.  $V$ , y de la constante de Richardson  $A^{**}$  para cada

tipo de silicio ( $32 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$  para el  $pSi^-$  y  $112 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$  para el silicio  $nSi^-$ ) [62].

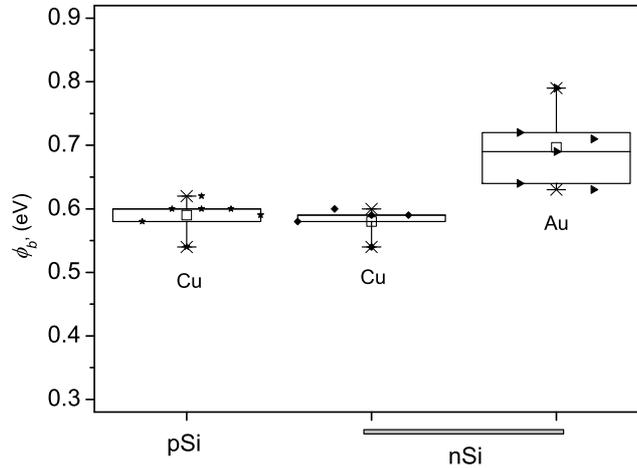


Figura 3.6: Distribución de la altura de la barrera de los contactos de silicio  $pSi^-$  y  $nSi^-$  con cobre y con oro.

Se observa que los contactos físicos de cobre presentan una pequeña distribución con una barrera promedio de  $0.59 \text{ eV}$  en el silicio  $pSi^-$  y  $0.58 \text{ eV}$  en el  $nSi^-$ . Estos valores difieren de aquellos que se obtuvieron para una unión ideal, lo cual indica que la corriente eléctrica no está regida por el mecanismo de emisión termiónica. Cabe recordar que los contactos físicos de cobre pueden estar causando una variación en la altura en la barrera debido a defectos en la interfaz. El contacto de oro con silicio cristalino  $nSi^-$  presenta una distribución mayor de la barrera comparada con los contactos físicos de cobre. En este caso la barrera promedio es  $0.7 \text{ eV}$ , este valor es muy cercano a los reportados en [62]. Por ejemplo, Thanailakis y Rasul encontraron experimentalmente, a partir de las curva  $I \text{ vs. } V$ , un valor de  $0.73 \text{ eV}$ .

La Figura 3.7 muestra el gráfico  $J \text{ vs. } V$  de las películas de silicio poroso y de polipirrol soportados sobre un vidrio no conductor. El contacto metálico se llevó acabo de forma física sobre las películas (esquema insertado en la gráfica). Podemos observar que en ambos casos, la corriente eléctrica se incrementa linealmente con el potencial eléctrico aplicado. La resistencia ( $R=V/I$ ) de la película del silicio poroso es del orden de  $10^8 \text{ Ohms}$  y del polipirrol es de  $125 \text{ Ohms}$ .

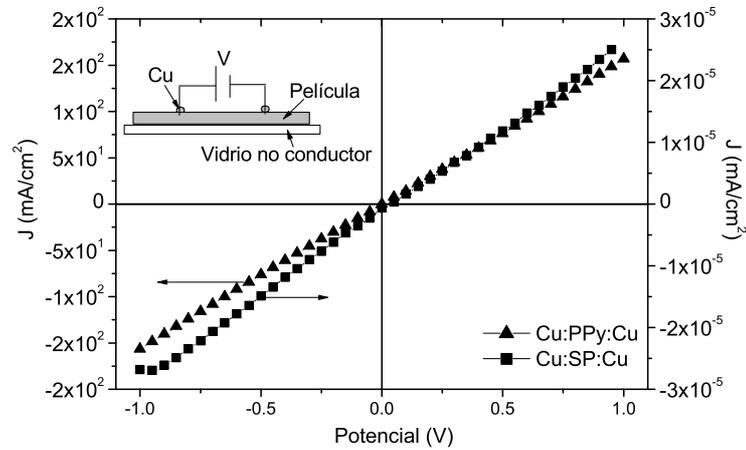


Figura 3.7: Curvas  $J$  vs.  $V$  en oscuridad de una película de silicio poroso y de polipirrol con contactos de cobre.

En la tabla 3.1 se resumen los parámetros eléctricos de los contactos metálicos desarrollados y presentados previamente. La tabla está dividida en cuatro secciones, la primera corresponde a los contactos de silicio *tipo - p*, la segunda a los de silicio *tipo - n*, la tercera al silicio poroso y la cuarta al polipirrol. Los parámetros  $R_S$ ,  $J_O$  y  $\phi$  están dados en Ohms, mA/cm<sup>2</sup> y electron-Volt (eV), respectivamente. El factor de rectificación ( $F_R$ ) se determinó a  $\pm 1$  V. De la tabla se puede observar que las uniones de silicio *tipo - p* con oro y con aluminio presentaron un contacto óhmico, mientras que la unión con cobre presenta rectificación como se describió previamente. En el caso de las uniones de silicio *tipo - n* con oro y con cobre presentan un comportamiento rectificador con un orden de rectificación pequeño, sin embargo, en las curvas  $J$  vs.  $V$  el comportamiento está bien definido como se mostró previamente.

En general los contactos metálicos en los dispositivos de Schottky están formados por dos metales distintos para garantizar la colección de portadores ya que la diferencia de funciones de trabajo permite que los portadores de carga sean colectados en el contacto apropiado. De los contactos analizados en esta sección utilizaremos el aluminio y el cobre en los extremos de las heterouniones de silicio poroso con polipirrol. El aluminio evaporado por la parte del silicio cristalino mejora el contacto eléctrico para la formación del silicio poroso y muestra una barrera que impida el paso de corriente eléctrica. El cobre se llevó a cabo por

Tabla 3.1: Parámetros eléctricos las uniones metal-semiconductor desarrolladas. (O) y (R) se refieren a un comportamiento óhmico y rectificante en la unión, respectivamente.

Unión (comportamiento)	$R_S$ (Ohms)	$J_O$ ( $mA/cm^2$ )	$F_R$ a $\pm$ 1V	$n$ (intervalo de potencial eléctrico)	$\phi$ (eV)
$Al:pSi^-:Al(O)$	—	—	—	—	—
$Au:pSi^-:Au(O)$	—	—	—	—	—
$Al:pSi^-:Au(O)$	—	—	—	—	—
$Al:pSi^-:Cu(R)$	1239	0.17	$1 \times 10^2$	1.04 (-1 a 0.15 V)	0.60
$Au:nSi^-:Au(R)$	$5 \times 10^4$	0.021	40	1.11 (-1 a 0.115 V)	0.71
$Al:nSi^-:Au(R)$	760	0.26	45	1.07 (-1 a -0.5V)	0.64
$Al:nSi^-:Cu(R)$	1799	0.15	18	1.09 (-1 a 0.05 V)	0.64
$Cu:pSi^-:Cu(O)$	$7 \times 10^8$	—	—	—	—
$Au:PPy:Au(O)$	90	—	—	—	—
$Cu:PPy:Cu(O)$	125	—	—	—	—

contacto físico por el lado del silicio poroso y/o del polipirrol porque forma un contacto óhmico con los dos materiales, lo cual permitirá una buena colección de portadores. En el próximo capítulo se presentan los resultados eléctricos de los dispositivos desarrollados.

---

# Capítulo 4

## Dispositivos fotovoltaicos

---

Este capítulo está enfocado tanto al desarrollo de los dispositivos fotovoltaicos así como de los resultados de su funcionamiento eléctrico. Estos dispositivos fueron desarrollados con diferentes estructuras de las cuales se presenta su morfología topográfica con imágenes de *AFM*. Los parámetros eléctricos en oscuridad y bajo iluminación de los dispositivos fueron evaluados con las curvas de corriente contra potencial (*J vs. V*) y con la ecuación general del diodo. A todos los dispositivos se les midió su respuesta espectral de fotovoltaje y fotocorriente. Mediante los espectros de fotocorriente se determinó la eficiencia cuántica de los dispositivos. También se presentan los diagramas energéticos de los dispositivos para ilustrar el transporte eléctrico.

### 4.1. Desarrollo de dispositivos.

Los dispositivos desarrollados en este trabajo de investigación están compuestos por las estructuras (heterouniones) presentadas en la Figura 4.1. Las estructuras están clasificadas en cuatro tipos. Las tipo-I están formadas de silicio poroso obtenido a partir de silicio cristalino  $pSi^-$  (10 Ohms-cm) y  $nSi^-$  (10 Ohms-cm) en las mismas condiciones de preparación. Las tipo-II son de polipirrol electrodepositado sobre silicio  $nSi^-$  (10 Ohms-cm). Las tipo-III están formadas por silicio poroso obtenido de silicio  $nSi^-$  con polipirrol y las tipo-IV de silicio poroso en polvo con polipirrol sobre silicio  $nSi^-$ . Los detalles de la preparación

de las estructuras se presentan en el apéndice A. Sin embargo, en esta sección mostraremos y discutiremos algunos aspectos importantes acerca de la formación de las estructuras de silicio poroso con polipirrol, tales como, el electrodeposición del polipirrol dentro del silicio poroso.

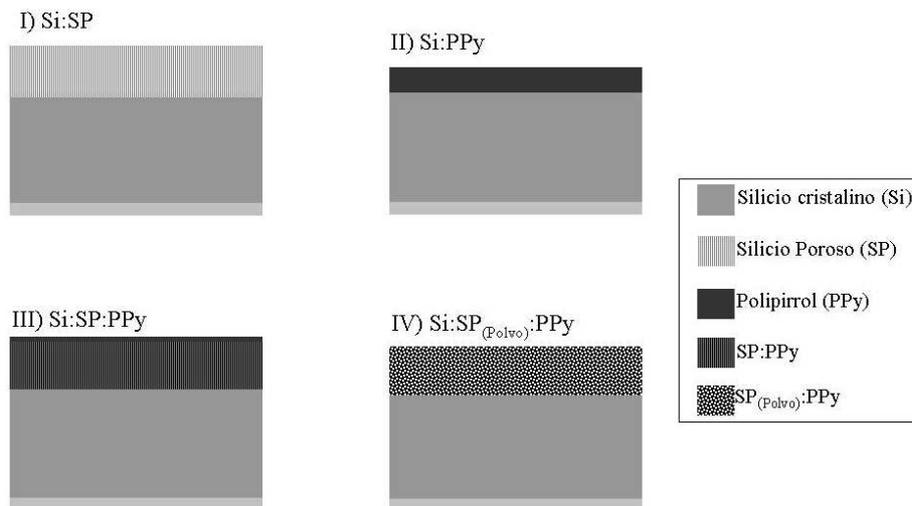


Figura 4.1: Estructuras formadas con silicio poroso y polipirrol.

En la Figura 4.2 se presenta la imagen *SEM* de la sección transversal de la heterounión de silicio poroso con polipirrol soportado sobre silicio cristalino (estructura III). En esta imagen el polipirrol se electrodepositó sólo a la mitad del espesor del silicio poroso para diferenciar la estructura de silicio poroso con y sin polipirrol. Para obtener esta imagen se preparó una película gruesa de silicio poroso ( $45 \mu m$ ) y posteriormente se electrodepositó polipirrol con un espesor de  $19 \mu m$ . El espesor del polipirrol se redujo intencionalmente con el tiempo de electrodeposición para marcar las zonas. En la imagen se muestra que el silicio poroso no está completamente cubierto de polipirrol. La imagen presenta tres zonas las cuales se describen a continuación; la primera de abajo hacia arriba, corresponde al sustrato de silicio cristalino, la segunda (zona más oscura) es el silicio poroso relleno con polipirrol y la tercera es el silicio poroso sin crecimiento de polipirrol. Es notable que el crecimiento del polipirrol dentro de los poros (desde el cristal) y se propaga hacia la superficie del silicio poroso. Mediante espectroscopía infrarroja, se mostraron las bandas características del polipirrol dentro de los poros (ver Figura A.1 del apéndice A), lo que corrobora que la zona dos sí corresponde al polipirrol con silicio poroso.

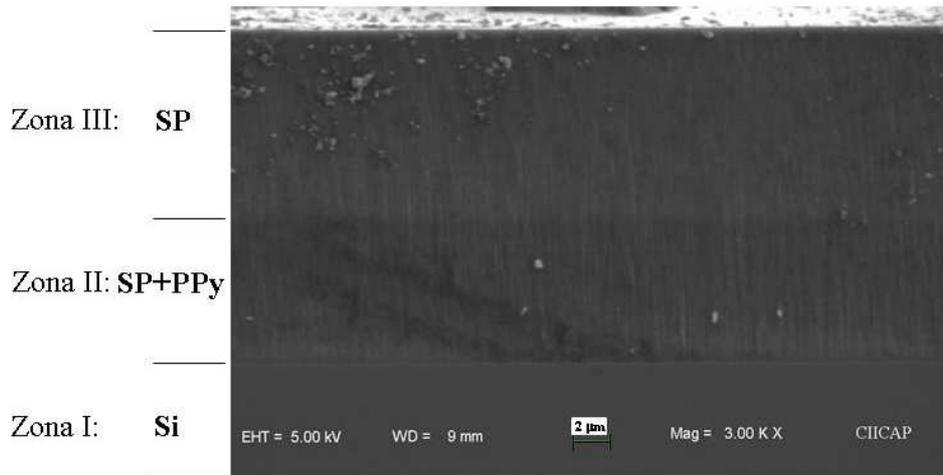


Figura 4.2: Imagen SEM de la sección transversal de la heterounión de  $pSi^+ : SP : PPy$ . Condiciones de preparación:  $SP$ ,  $20 \text{ mA/cm}^2$  por 60 min. y  $PPy$   $10 \text{ mA/cm}^2$  por 3 min. Las tres zonas de la imagen mostradas de abajo hacia arriba corresponden a; silicio cristalino, silicio poroso con polipirrol y silicio poroso sin polipirrol.

La imagen de *SEM* nos permitió identificar en la heterounión, la fase del polipirrol dentro del silicio poroso. Sin embargo, un aspecto importante para entender el comportamiento eléctrico de las estructuras es la morfología de su superficie, la cual es analizada por Microscopía de Fuerza Atómica (*AFM*).

## 4.2. Morfología topográfica de las estructuras.

Esta sección se dividió en tres subsecciones en las cuales se presenta la morfología topográfica con imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (*AFM*), de las estructuras desarrolladas.

### 4.2.1. Estructuras tipo-I.

Las estructuras tipo-I están formadas por silicio poroso  $pSP^-$  y  $nSP^-$  preparado con  $20 \text{ mA/cm}^2$ , 1:1 de HF/etanol por 35 segundos. La morfología y propiedades ópticas de estas estructuras fueron presentadas en el capítulo 2, y se resumen a continuación. La estructura de silicio poroso  $pSP^-$  presenta una superficie con alambres 130 a 160  $\text{nm}$  de diámetro los cuales corresponden a una

brecha de energía experimental de  $1.8 \text{ eV}$ . La estructura de silicio poroso  $nSP^-$  presenta una superficie con alambres de  $30\text{-}60 \text{ nm}$  y una brecha de energía mayor a  $1.8 \text{ eV}$ .

#### 4.2.2. Estructuras tipo-II.

De las estructuras II se prepararon tres muestras de polipirrol sobre silicio cristalino  $nSi^-$  ( $10 \text{ ohm-cm}$ ). En la Figura 4.3 se presentan las imágenes de *AFM* de la topografía de estas tres estructuras con diferentes condiciones de preparación. La concentración de monómero y la densidad de corriente para el electrodeposito del polipirrol fueron variadas. De las imágenes se puede observar que la morfología de las películas de polipirrol dependen de las condiciones de electrodeposito. Por ejemplo, el electrodeposito (crecimiento) del polipirrol es lento debido a corrientes bajas ( $1 \text{ mA/cm}^2$ ). Debido a esto, pequeños aglomerados están presentes en una superficie poco rugosa (Figura 4.3a). El crecimiento del polipirrol es más rápido (acelerado) a corrientes altas ( $10 \text{ mA/cm}^2$ ). Debido a esto, se obtienen películas más rugosas con grandes aglomerados de polipirrol crecidos con una orientación definida (Figura 4.3b). También, el crecimiento de polipirrol es lento por las bajas concentraciones de monómero ( $0.05 \text{ M}$  de Py) con el que se obtienen películas lisas y compactas atribuido a poca cantidad de polipirrol (Figura 4.3c).

#### 4.2.3. Estructuras tipo-III y IV.

En la Figura 4.4 se presentan las imágenes de *AFM* de dos estructuras tipo-III (a y b) y una tipo IV (c). En las muestras tipo III, el polipirrol se electrodepositó de manera que cubriera toda la capa porosa. Es por eso que las dos primeras imágenes muestran sólo la superficie del polipirrol ya que éste cubre completamente los poros de silicio poroso. En la tercera imagen se muestran los dos componentes (silicio poroso polvo y polipirrol). La Figura 4.4a corresponde a una estructura tipo-III preparada con las condiciones siguientes: el polipirrol se electrodepositó a  $1 \text{ mA/cm}^2$  por  $120 \text{ seg.}$  sobre una película de silicio poroso obtenida con  $20 \text{ mA/cm}^2$  por  $35 \text{ seg.}$  De la imagen en 3D, se puede observar una superficie con aglomerados de polipirrol en una área de  $1 \times 1 \mu\text{m}$ . Por otro lado, la imagen en 2D muestra que los aglomerados de polipirrol presentan un tamaño de  $50$  a  $110 \text{ nm}$  en la misma área de medición.

La Figura 4.4b corresponde a la superficie de la estructura tipo-III preparada con las condiciones siguientes: el polipirrol se electrodepositó a  $10 \text{ mA/cm}^2$  por

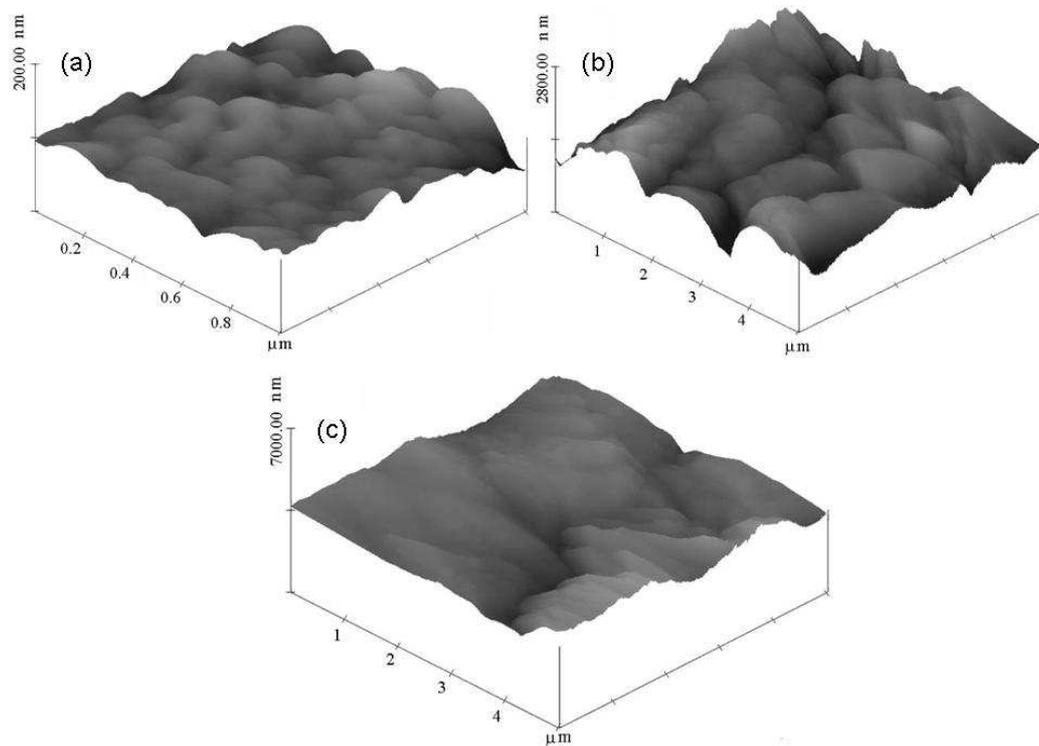


Figura 4.3: Imágenes de *AFM* del *PPy* sobre un sustrato de *nSi*. Condiciones de electrodeposición: a)  $1 \text{ mA/cm}^2$  por 100 seg. y 0.1 M de pirrol (*Py*), b)  $10 \text{ mA/cm}^2$  por 35 seg. y 0.1M de *Py*, c)  $10 \text{ mA/cm}^2$  por 35 seg. y 0.05M de *Py*. Superficie de medición: a)  $1 \times 1 \mu\text{m}$ , b) y c)  $5 \times 5 \mu\text{m}$ .

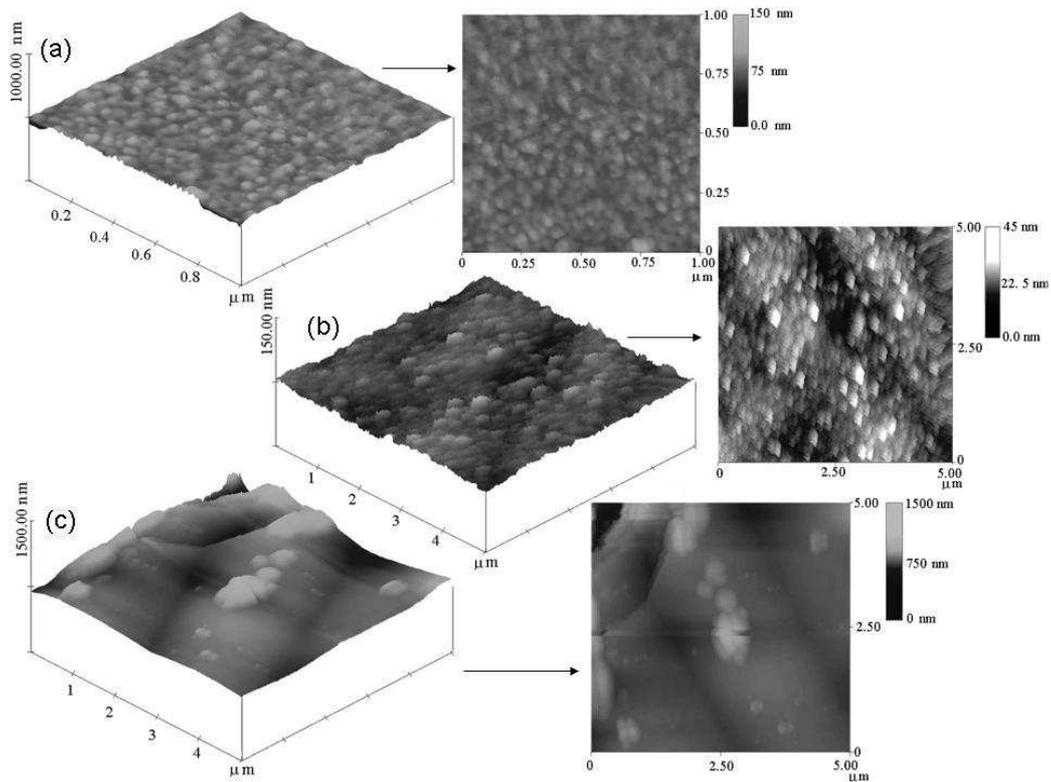


Figura 4.4: Imágenes de *AFM* de la superficie de tres heterouniones de silicio poroso con polipirrol. Condiciones de preparación: a) *SP*;  $20 \text{ mA/cm}^2$  por 35 seg, 1:1 HF/Etanol, *PPy*;  $1 \text{ mA/cm}^2$  por 120 seg, 0.05 M de *Py*, b) *SP*;  $50 \text{ mA/cm}^2$  por 90 seg, 1:1 HF/Etanol, *PPy*;  $10 \text{ mA/cm}^2$  por 35 seg, 0.1 M de *Py* y c) *SP*<sub>Polvo</sub>;  $50 \text{ mA/cm}^2$  por 1800 seg, 1:1 HF/Etanol, *PPy*;  $10 \text{ mA/cm}^2$  por 35 seg, 0.1 M de *Py*.

35 segundos sobre una película de silicio poroso obtenida a  $50 \text{ mA/cm}^2$  por 90 seg. En la imagen en 3D se muestra una superficie con pequeños cúmulos de polipirrol de  $\sim 660 \text{ nm}$  en una área de  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . En la imagen en 2D muestra con mayor claridad que la morfología del polipirrol es en forma de agujas con un diámetro de  $\sim 163 \text{ nm}$ .

La Figura 4.4c presenta la imagen de la heterounión tipo-IV. Esta estructura fue preparada de la siguiente manera: 1) se preparó una muestra de silicio poroso  $nSP^-$  a  $50 \text{ mA/cm}^2$  por 1800 segundos, 2) el silicio poroso fue retirado del sustrato de silicio mediante un proceso de raspado con ayuda de la punta de un cortador de vidrio, 3) el polvo de silicio poroso obtenido, se colocó sobre otro sustrato de silicio cristalino  $nSi^-$  limpio para posteriormente electrodepositar el polipirrol. Las condiciones de electrodeposición fueron:  $10 \text{ mA/cm}^2$  por 35 seg. En la imagen en 3D se muestra una superficie con aglomerados de polipirrol y partículas de polvo de silicio poroso que varían del orden de nanómetros a micras en una área  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . En la imagen en 2D muestra que el silicio poroso polvo ( $SP_{Polvo}$ ) está distribuido de forma irregular en la superficie del polipirrol.

A continuación se presentan los resultados eléctricos de los dispositivos fotovoltaicos desarrollados con las estructuras mencionadas arriba. De las estructuras tipo-I se obtuvieron dos dispositivos; Cu:pSP:pSi<sup>-</sup>:Al y Cu:nSP:nSi<sup>-</sup>:Al. De las estructuras tipo-II sólo se obtuvo un dispositivo formado por Cu:PPy:nSi<sup>-</sup>:Al. De las estructuras tipo-III se obtuvieron dos dispositivos de Cu:PPy:pSP:pSi<sup>-</sup>:Al y de la estructura tipo-IV se formó un dispositivo de Cu:PPy:nSP<sub>Polvo</sub>:nSi<sup>-</sup>:Al.

### 4.3. Cu:pSP:pSi<sup>-</sup>:Al.

#### 4.3.1. Curvas $J$ vs. $V$ .

En la Figura 4.5a se presenta la curva  $J$  vs.  $V$  en oscuridad del dispositivo Cu:pSP:pSi<sup>-</sup>:Al. El silicio poroso se preparó con silicio  $pSi^-$  (10 Ohms-cm) y una densidad de corriente de  $20 \text{ mA/cm}^2$  por 35 segundos, el espesor de la película de silicio poroso es de  $678 \text{ nm}$ . La curva  $J$  vs.  $V$  muestra que la corriente presenta un comportamiento exponencial en polarización directa bajo un potencial aplicado de -1 a 1 Volt. Este comportamiento exponencial está bien definido cuando el potencial se aplica por el lado del silicio  $pSi^-$  ( $pSi^-$  positivo con respecto al  $pSP$ ). El orden de rectificación del dispositivo es de  $10^3$  a  $\pm 1$  Volt. Es importante mencionar que los contactos metálicos de una película delgada de silicio poroso  $pSP$  con cobre, y de silicio  $pSi^-$  con aluminio, presentan un contacto óhmico, es

decir, que no existe ninguna barrera que evite el flujo de portadores tal como se presentó en la tabla 3.1 del capítulo 3. Por lo tanto, la rectificación que muestra el dispositivo  $Cu:pSP:pSi^-:Al$  se debe solamente a la barrera que produce la interfaz silicio poroso:silicio cristalino.

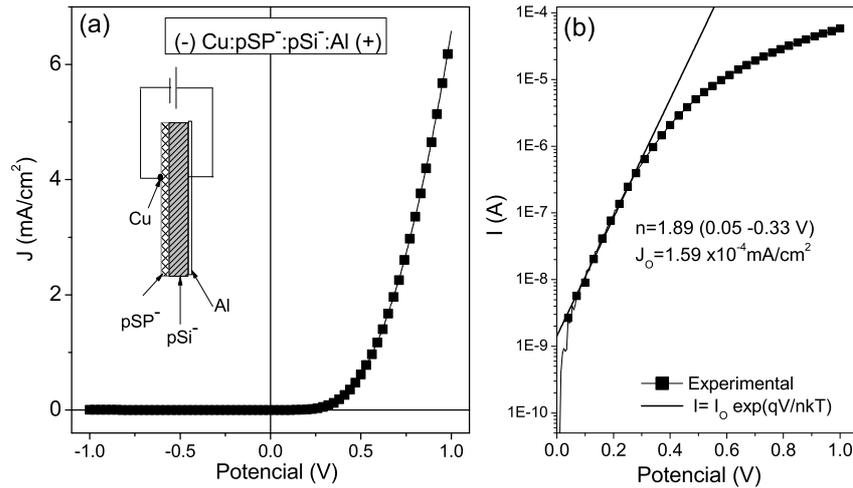


Figura 4.5: Curvas  $J$  vs.  $V$  en oscuridad del dispositivo  $(- )Cu:pSP:pSi^-:Al(+)$ . Área  $0.0089 \text{ cm}^2$ . La notación  $(-)$  significa que por esa parte fue aplicado el potencial.

En la Figura 4.5b se presenta el ajuste de la ecuación general del diodo (Ec. 1.2 del capítulo 1) con los datos experimentales. De la intersección y pendiente de la recta originada al graficar  $\ln I$  vs.  $V$ , se obtuvieron los parámetros  $J_0 = 1.59 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$  y  $n \approx 1.89$  en el intervalo de potencial de 0.05 a 0.33 Volts. En el ajuste se puede observar que a altos niveles de inyección (arriba de 0.33V), la corriente presenta una desviación respecto a la curva teórica, la cual es atribuida a la resistencia en serie ( $R_s$ ) del bulto del  $pSi^-$  y de la capa de silicio  $pSP$ . Por otro lado, el dispositivo de silicio  $pSi^-$  con cobre y con aluminio ( $Cu:pSi^-:Al$ ) también se comporta como un diodo rectificador, pero con un orden menor de rectificación ( $10^2$  a  $\pm 1V$ ). En la tabla 4.1 se presentan los parámetros eléctricos de ambos dispositivos para facilitar su comparación. La resistencia en serie y en paralelo de la heterounión se evaluaron con la ecuación del diodo modificada (Ec. 1.3 del capítulo 1). En la tabla 4.1 se muestra que los dos dispositivos presentan un factor de idealidad mayor a la unidad, lo que sugiere que el transporte de la corriente puede estar limitado por la recombinación en la

Tabla 4.1: Parámetros eléctricos de los dispositivos Cu:pSi<sup>-</sup>:Al y Cu:pSP:pSi<sup>-</sup>:Al.

Dispositivo	(-)Cu:pSi <sup>-</sup> :Al(+)	(-)Cu:pSP:pSi <sup>-</sup> :Al(+)
$J_O$ (mA/cm <sup>2</sup> )	0.17	$1.59 \times 10^{-4}$
$F_R$ a $\pm 1V$	$1 \times 10^2$	$2 \times 10^3$
$n$ (intervalo de potencial)	2.03(0.04-0.17 V)	1.89 (0.05-0.33 V)
$R_S$ (Ohms)	1239	8557
$R_P$ (Ohms)	—	$5.8 \times 10^5$

región de agotamiento. También se observa que la resistencia en serie del dispositivo Cu:pSP:pSi<sup>-</sup>:Al es 8 veces más grande que la resistencia del dispositivo Cu:pSi<sup>-</sup>:Al. Esto indica que la capa porosa tiene una resistencia en serie más grande comparada a la del bulto de silicio pSi<sup>-</sup> y a la del contacto físico del cobre. En el capítulo 3 se mostró que las resistencias del silicio cristalino pSi<sup>-</sup> es de  $1.86 \times 10^{-6}$  Ohms y del contacto físico de cobre es de 1239 Ohms, por tanto, la resistencia del silicio poroso es de 7318 Ohms.

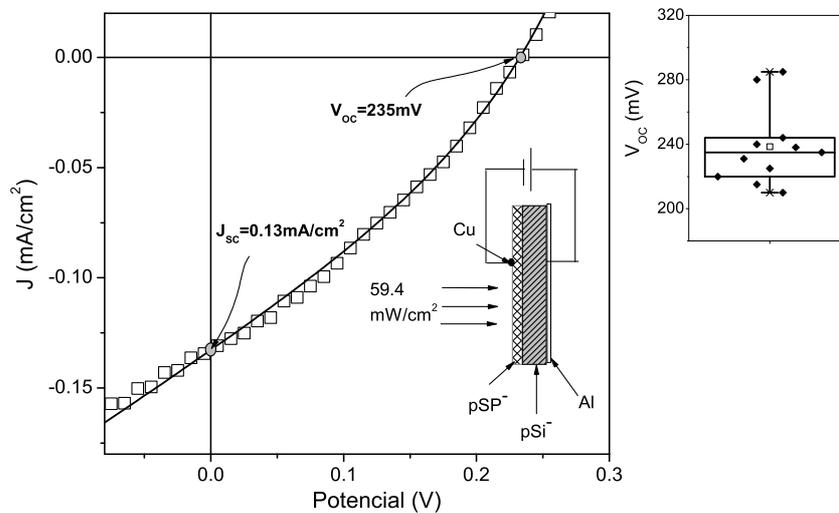


Figura 4.6: Curvas  $J$  vs.  $V$  bajo iluminación del dispositivo (-)Cu:pSP:pSi<sup>-</sup>:Al(+) (Izquierda). Distribución de datos experimentales de  $V_{OC}$  (Derecha).

Por otro lado, bajo iluminación el dispositivo (-)Cu:pSi<sup>-</sup>:Al(+) no presenta algún efecto fotovoltaico significativo. Sin embargo, el dispositivo formado por (-)Cu:pSP:pSi<sup>-</sup>:Al(+) muestra un voltaje a circuito abierto ( $V_{OC}$ ) de 235 mV y 0.13 mA/cm<sup>2</sup> de corriente a corto circuito ( $J_{SC}$ ) bajo una irradiación de 59.4mW/cm<sup>2</sup> sobre el lado del pSP (Figura 4.6). El factor de rectificación en iluminación es de 60 a  $\pm 1V$ ; dos órdenes de magnitud menor comparado con el factor de rectificación en oscuridad.

En el gráfico de la derecha de la Figura 4.6 se presenta la distribución del  $V_{OC}$  de varias mediciones en una sola muestra. La mayoría de los datos experimentales caen dentro de la distribución con un promedio de  $V_{OC}$  de 238 mV. Los parámetros eléctricos en iluminación del dispositivo fotovoltaico tales como, el factor de llenado y la eficiencia de conversión se determinaron con la ecuación 1.8 y 1.9 del capítulo 1, de tal manera que FF es igual a 0.33 y la eficiencia de  $\eta=0.016\%$ . El valor de FF es pequeño comparado con el ideal (FF=1), esto puede deberse a la alta resistencia en serie que presenta la heterounión, debido a la capa porosa, la cual impacta directamente en el funcionamiento del dispositivo.

Después de presentar la respuesta eléctrica mediante las curvas  $J$  vs.  $V$  mostraremos en que región de longitud de onda (intervalo de energía), el dispositivo genera mayor cantidad de portadores de carga. Esto se llevó a cabo mediante la respuesta espectral.

#### 4.3.2. Respuesta espectral.

En la Figura 4.7 se presenta la respuesta de fotocorriente (a) y fotovoltaje del dispositivo Cu:pSP:pSi<sup>-</sup>:Al (b) en función de la energía fotónica. Dentro de la Figura 4.7 se insertó el espectro del dispositivo Cu:pSi<sup>-</sup>:Al para modos de comparación. Las mediciones de fotocorriente y de fotovoltaje se realizaron a diferentes excitaciones de luz con energías de 1 a 4.0 eV. El espectro de fotocorriente del dispositivo Cu:pSi<sup>-</sup>:Al (sin silicio poroso) presenta un sólo pico que abarca de 1.0 a 1.5 eV. La fotogeneración en este rango de energía puede estar relacionado con la absorción del bulto del silicio con una brecha de energía de 1.12 eV. El espectro de fotocorriente del dispositivo Cu:pSP:pSi<sup>-</sup>:Al (con silicio poroso) es muy diferente al del dispositivo Cu:pSi<sup>-</sup>:Al. El espectro abarca el rango de energía de 1 a 3.25 eV, el cual lo dividimos en dos zonas: 1) región infraroja (1-1.47 eV) y, 2) región visible (1.47 eV - 3.25 eV). La característica de la primera región es muy parecida a la del espectro de silicio cristalino solo, lo cual indica que en esta región, la fotocorriente del dispositivo Cu:pSP:pSi<sup>-</sup>:Al se genera debido a la absorción del bulto de silicio pSi<sup>-</sup>. La segunda región,

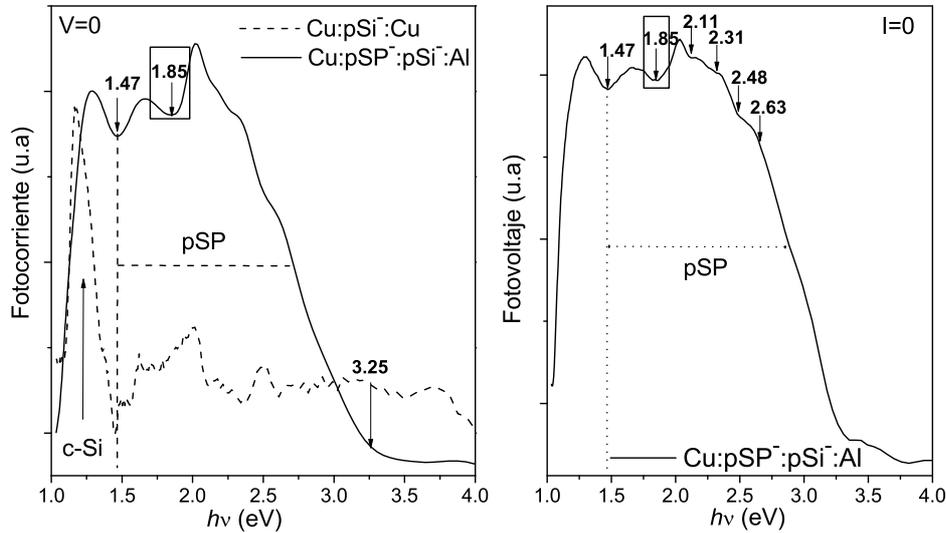


Figura 4.7: Respuesta de fotocorriente (a) y fotovoltaje (b) del dispositivo  $Cu:pSP:pSi^-:Al$ . El espectro insertado en (a) es del dispositivo  $Cu:pSi^-:Al$ .

localizada a altas energías, puede estar relacionada con la absorción óptica del  $pSP$ . En la Figura 4.7b se presenta el espectro de fotovoltaje, el cual abarca el mismo rango de energía que el espectro de fotocorriente. Sin embargo, el espectro muestra una serie de cuatro pasos (pequeñas excitaciones) en el rango de 2.11 a 2.63 eV. El promedio entre estos cuatro pasos es aproximadamente  $0.17 \text{ eV} \pm 0.02$ . Una serie de 7 pasos fue reportada por Yan et al. [63] para un dispositivo de silicio poroso preparado con condiciones similares a las nuestras, pero con contactos metálicos de aluminio. Ellos obtuvieron un promedio de  $0.143 \text{ eV}$ , el cual lo atribuyeron a la variación de los diámetros de los átomos de silicio. Esta serie de pasos han sido relacionados con la distribución de alambres de silicio en la capa de silicio poroso  $pSP$  [63]. Al comparar los espectros de fotovoltaje con el de fotocorriente podemos observar que son muy similares con un ensanchamiento de la banda de  $2.25 \text{ eV}$ . Este ensanchamiento ha sido relacionado con la distribución del diámetro de los alambres en la capa porosa. La imagen de  $AFM$  de la superficie de esta película muestra una variación de diámetro de 130 a 160 nm (ver Figura 2.9a del capítulo 2) y presenta un ancho de banda indirecta de  $1.88 \text{ eV}$  obtenida experimentalmente (Figura 2.6a del capítulo 2). Sin embargo, la

imagen *SEM* de la sección transversal de una capa porosa obtenida de *pSi*<sup>+</sup> muestra cierta irregularidad de diámetro a lo largo de los alambres (Figura 2.8a del capítulo 2). La variación de diámetro de los alambres en el silicio poroso no afecta el valor de la brecha óptica, pero sí en su respuesta espectral como se verá a continuación. Los espectros de fotocorriente y fotovoltaje presentan dos decrementos (mínimos): uno a 1.47 eV y otro a 1.85 eV. El primero es el punto donde termina la contribución (fotogeneración de portadores) del bulto de silicio *pSi*<sup>-</sup> y empieza fotogenerar el silicio poroso. El decremento a 1.85 eV coincide con el pico de fotoluminiscencia del silicio poroso [64, 65], esto implica que la recombinación radiativa (fotoluminiscencia) predomina más en esta región.

Por otro lado, el rendimiento cuántico (número de par electrón-hueco fotogenerado por fotón incidente) está dado por la siguiente ecuación:

$$\eta_C = \frac{1240 * I_{SC}(mA/cm^2)}{\lambda(nm) * I_{in}(mW/cm^2)}, \quad (4.1)$$

donde  $I_{in}$  y  $I_{SC}$  son la irradiancia de la fuente luminosa y la fotocorriente a corto circuito del dispositivo en función de la longitud de onda, respectivamente.

En la Figura 4.8 se presenta la curva de rendimiento cuántico del dispositivo Cu:pSP:pSi<sup>-</sup>:Al. La curva de la eficiencia cuántica muestra la fotogeneración de portadores debido a las absorciones del silicio *pSi*<sup>-</sup> y del silicio poroso. El rendimiento cuántico en este dispositivo es menor al 1%.

### 4.3.3. Diagrama de bandas de energía planas.

En la Figura 4.9 se presenta un diagrama de bandas de energía del dispositivo formado por Cu:pSP:pSi<sup>-</sup>:Al. En el diagrama no se consideraron los contactos de aluminio y cobre debido a que no influyeron en el efecto fotovoltaico del dispositivo como se demostró en la primera parte de esta sección. El diagrama de bandas de energía planas antes de que los materiales entren en contacto (Figura 4.9a), se realizó al tomar en cuenta el resultado de la absorción óptica experimental del silicio poroso *pSP*<sup>-</sup> ( $E_g \approx 1.88$  eV) y su afinidad electrónica reportada por Peng ( $\chi \approx 3.6$  eV [53]). También se consideró la brecha de energía de silicio (1.12 eV) y el nivel de Fermi de  $E_F \approx 4.99$  eV [28] calculado para el silicio *pSi*<sup>-</sup> (10 Ohms-cm) con una concentración de portadores de  $10^{15} cm^{-3}$ . Al entrar en contacto (Figura 4.9b) y bajo oscuridad, se produce una barrera de potencial y un campo eléctrico interno  $\xi$  en la interfaz *pSP* : *pSi*<sup>-</sup> que ayudará al transporte de portadores. La dirección del campo interno va del silicio poroso al

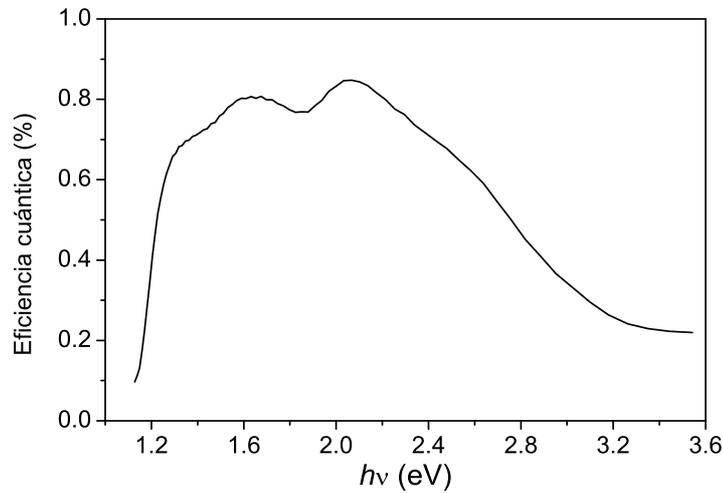


Figura 4.8: Eficiencia cuántica del dispositivo Cu:pSP:pSi<sup>-</sup>:Al.

silicio cristalino por lo que los portadores fluirán hacia los respectivos contactos. Es decir, los electrones atraviesan el silicio poroso *pSP* hasta llegar al contacto de cobre y los huecos atraviesan el silicio *pSi<sup>-</sup>* hasta llegar al contacto de aluminio. La diferencia de afinidades provoca distorsiones en las bandas de valencia ( $E_V$ ) y de conducción ( $E_C$ ) que funcionan como trampas (barreras). Bajo iluminación (Figura 4.9c) la fotocorriente es producida por la fotogeneración de portadores de electrones y huecos en el silicio *pSi<sup>-</sup>*, para energías mayores de 1.12 eV y en el silicio poroso *pSP* para energías mayores de 1.8 eV. Por otro lado, el fotovoltaje generado en una homounión *n-p* se debe a la diferencia de potencial entre los niveles de Fermi [28]. Por consiguiente, al considerar el fotovoltaje experimental ( $V_{OC} = 0.235 V$ ) y el nivel de Fermi del silicio cristalino *pSi<sup>-</sup>* (4.99 eV) se estima que el nivel de Fermi del silicio poroso está aproximadamente en 4.75 eV desde el nivel de vacío.

#### 4.4. Cu:nSP:nSi<sup>-</sup>:Al.

En esta subsección mostraremos los resultados de dos dispositivos de silicio cristalino *nSi<sup>-</sup>* (10 Ohms-cm) formados por: Cu:nSi<sup>-</sup>:Al y Cu:nSP:nSi<sup>-</sup>:Al. El silicio poroso se preparó con silicio *nSi<sup>-</sup>* (10 Ohms-cm) y una densidad de

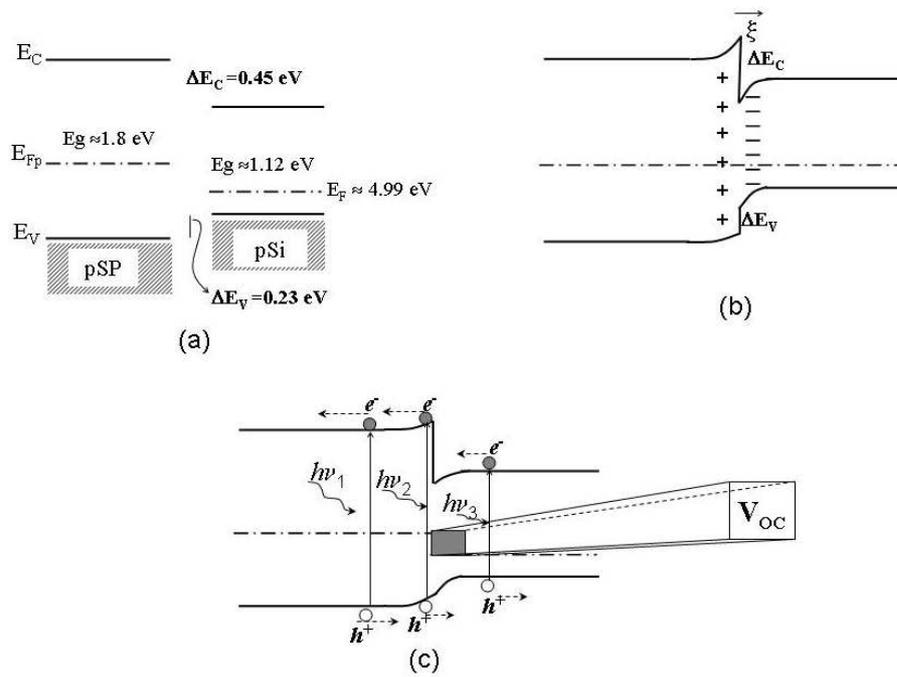


Figura 4.9: Diagrama de bandas de energía planas del dispositivo  $Cu:pSP:pSi^-:Al$  sin considerar los contactos de aluminio y de cobre. Diagramas antes y después de entrar en contacto en oscuridad (a) y (b) y, bajo iluminación (c).

corriente de  $20 \text{ mA/cm}^2$  por 35 segundos, el espesor de la película de silicio poroso es de  $781 \text{ nm}$ . Las curvas  $J$  vs.  $V$  que se muestran en esta sección son representativas de cuatro muestras en cada dispositivo.

#### 4.4.1. Curvas $J$ vs. $V$ .

En la Figura 4.10 se presenta la curva  $J$  vs.  $V$  lineal (a) y en escala logarítmica (b) en oscuridad del dispositivo Cu:nSP:nSi<sup>-</sup>:Al. La curva  $J$  vs.  $V$  muestra que la corriente presenta un comportamiento exponencial cuando el potencial se aplica por la parte del silicio poroso (silicio poroso positivo con respecto al silicio nSi<sup>-</sup>). La rectificación más alta encontrada en el dispositivo es de  $1 \times 10^3$  a  $\pm 1 \text{ V}$ . En el gráfico logarítmico se observa que la curva de corriente presenta dos desviaciones abajo de  $0.5 \text{ V}$ . A partir de la ecuación general del diodo se determinaron los parámetros  $J_0$  y  $n$  de cada pendiente. A potenciales abajo de  $0.2 \text{ V}$  los parámetros son;  $J_0 = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$  y  $n = 2.7$  en el intervalo de  $0.09$  a  $0.18 \text{ V}$ . A potenciales arriba de  $0.2 \text{ V}$  los parámetros  $J_0$  y  $n$  son:  $5.39 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$  y  $1.76$  en el intervalo de  $0.18$  a  $0.47 \text{ V}$ . En las dos pendientes, el factor de idealidad del dispositivo es mayor que la unidad lo que sugiere que la corriente puede estar limitada por la recombinación en la región de agotamiento.

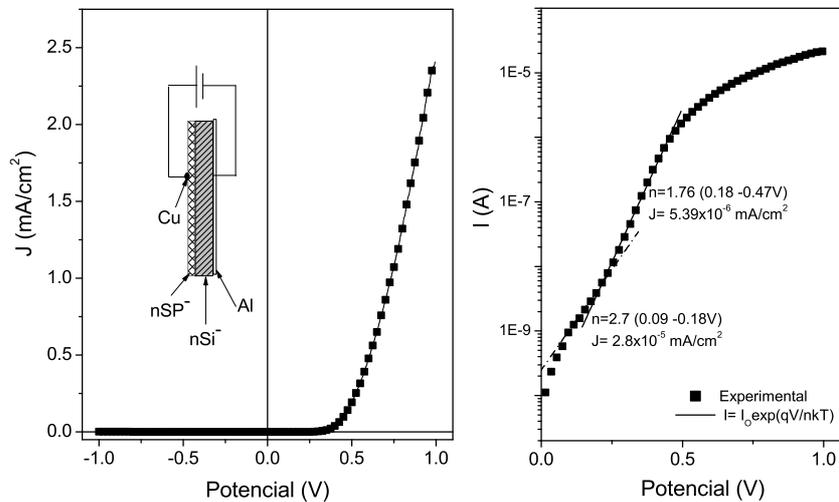


Figura 4.10: Curvas  $J$  vs.  $V$  lineal (a) y en escala logarítmica (b) en oscuridad del dispositivo (+)Cu:nSP:nSi<sup>-</sup>:Al(-).

Tabla 4.2: Parámetros eléctricos de los dispositivos Cu:nSi<sup>-</sup>:Al y Cu:pSP:nSi<sup>-</sup>:Al.

Dispositivo	(+)Cu:nSi <sup>-</sup> :Al(-)	(+)Cu:nSP:nSi <sup>-</sup> :Al(-)
$J_O$ (mA/cm <sup>2</sup> )	0.15	$2.8 \times 10^{-5}$
$F_R$ a $\pm 1V$	18	$1 \times 10^3$
$n$ (intervalo de potencial)	3.04 (0.07-0.29 V )	2.7 (0.09 - 0.18 V )
$R_S$ (Ohms)	1799	18441

Los parámetros eléctricos en oscuridad del dispositivo que no contiene silicio poroso (Cu:nSi<sup>-</sup>:Al) se presentaron en el capítulo 3. Sin embargo, se los resumen en la tabla 4.2 para compararlos con los parámetros del dispositivo Cu:nSP:nSi<sup>-</sup>:Al. El dispositivo con silicio poroso presenta mayor rectificación ( $10^3$ ) y una mayor resistencia en serie (18441 Ohms) comparado con el dispositivo de silicio Cu:nSi<sup>-</sup>:Al. En este caso la resistencia del silicio poroso es de 16642 Ohms. Este dispositivo muestra una superficie con alambres de 30-60 nm observados por AFM. La imagen transversal de SEM de este tipo de silicio poroso muestra que los alambres están desordenados (Figura 2.8 del capítulo 2) lo que puede estar provocando una alta resistencia y por lo tanto una baja densidad de corriente en el dispositivo. En la Figura 4.11 se presenta las curvas  $J$  vs.  $V$  en iluminación de los dispositivos Cu:nSi<sup>-</sup>:Al y Cu:nSP:nSi<sup>-</sup>:Al. Los dispositivos fueron expuestos a una iluminación de  $57.9 W/cm^2$  por el lado del contacto de cobre a una distancia de 8 a 10 cm. El dispositivo sin silicio poroso ((-)Cu:nSi<sup>-</sup>:Al(+)) presenta un corrimiento de 355 mV a voltajes positivos ( $V_{OC}$ ) cuando el potencial aplicado es por la parte del silicio nSi<sup>-</sup>. La densidad de corriente a corto circuito ( $J_{SC}$ ) en el dispositivo es de  $0.32 mA/cm^2$ .

Por otro lado, el dispositivo con silicio poroso ((-)Cu:nSP:nSi<sup>-</sup>:Al(+)) presenta un  $V_{OC}$  330 mV y  $0.2 mA/cm^2$  de  $J_{SC}$ . En ambos dispositivos el comportamiento de la corriente en las curvas  $J$  vs.  $V$  es muy similar con parámetros casi iguales. Esto puede explicarse de la siguiente manera: como la capa del silicio poroso es muy delgada (781 nm) en comparación con el espesor del silicio cristalino ( $535 \mu m$ ), la corriente a través del silicio poroso, puede llevarse a cabo por efecto tunel de manera que predomina la respuesta de la interfaz silicio:cobre y no a la interfaz silicio:silicio poroso. Esto puede ser debido a que campo eléctrico es mayor en la interfaz silicio:cobre que en la interfaz silicio:silicio poroso.

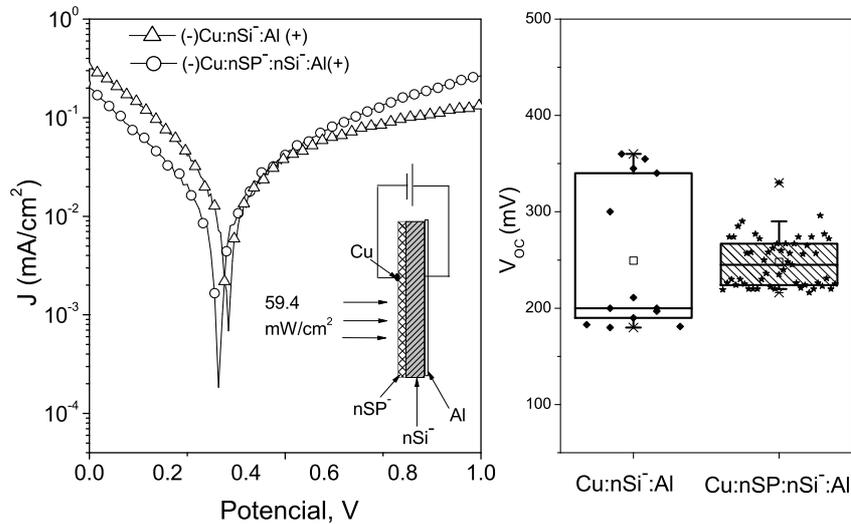


Figura 4.11: Curvas  $J$  vs.  $V$  en iluminación de los dispositivos de silicio cristalino sin silicio poroso,  $(-)\text{Cu:nSi}^{-}:\text{Al}(+)$  (triángulos) y con silicio poroso,  $(-)\text{Cu:nSP:nSi}^{-}:\text{Al}(+)$  (círculos).

#### 4.4.2. Respuesta espectral.

En la Figura 4.12 se presenta las curvas de fotocorriente (a) y fotovoltaje (b) de los dispositivos  $(-)\text{Cu:nSi}^{-}:\text{Al}(+)$  y  $(-)\text{Cu:nSP:nSi}^{-}:\text{Al}(+)$  en función de la energía fotónica. Al igual que en las curvas  $J$  vs.  $V$ , el comportamiento de la fotocorriente y del fotovoltaje en los dos dispositivos es muy similar. Los espectros de fotocorriente y fotovoltaje del dispositivo  $(-)\text{Cu:nSi}^{-}:\text{Al}(+)$  muestran un pico ancho que inicia a  $1\text{ eV}$  y decae hasta  $1.5\text{ eV}$ , el máximo de este pico se presenta a  $1.2\text{ eV}$  el cual puede estar relacionado con la absorción óptica del silicio ( $1.12\text{ eV}$ ). Por otro lado, los espectros de fotocorriente y fotovoltaje del dispositivo  $(-)\text{Cu:nSP:nSi}^{-}:\text{Al}(+)$  presenta un ligero corrimiento del pico máximo a energías grandes, pero no es suficiente para generar un cambio significativo en las curvas  $J$  vs.  $V$ . Observamos que el espesor de la capa de  $nSP$  no afecta a la respuesta de fotocorriente ya que una película con un espesor de  $50\text{ }\mu\text{m}$  muestra los mismos espectros de fotocorriente y fotovoltaje. En general, sólo la absorción del silicio cristalino  $nSi^{-}$  predomina en los espectros. Esto puede deberse a que la diferencia de potencial entre el silicio poroso y el silicio  $nSi^{-}$  no es significativa y por tanto no contribuye en la generación de fotovoltaje y fotocorriente.

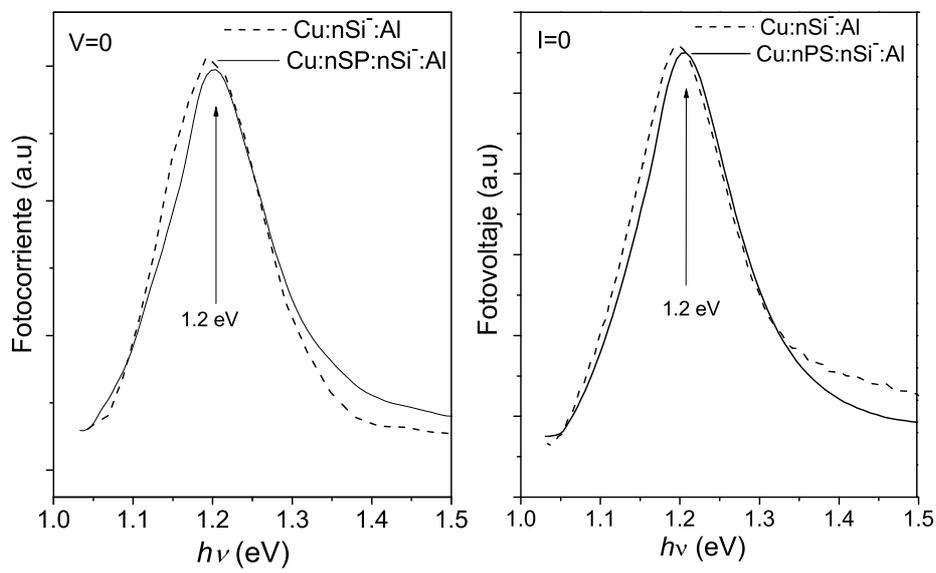


Figura 4.12: Respuesta de fotocorriente (a) y fotovoltaje (b) en función de la energía fotónica de los dispositivos (-)Al:nSi<sup>-</sup>:Cu(+) y (-)Cu:nSP<sup>-</sup>:nSi<sup>-</sup>:Al(+).

### 4.4.3. Diagrama de bandas de energía planas.

En la Figura 4.13 se presenta el diagrama de bandas de energías de los dispositivos  $Al:nSi^-:Cu$  y  $Al:nSi:nSP^-:Cu$ . En los diagramas sólo se presenta el contacto de cobre debido a que influyó en la respuesta eléctrica de los dispositivos. Los diagramas se contruyeron al considerar la función de trabajo del cobre ( $\Phi \approx 4.6 eV$ ), el ancho de banda del silicio cristalino ( $E_g \approx 1.12 eV$ ) y el nivel de Fermi de  $E_F \approx 4.36 eV$  para el silicio  $nSi^-$  (10 Ohms-cm) con una concentración de portadores de  $10^4 cm^{-3}$  [28]. La brecha de energía del silicio poroso  $nSP^-$  no se pudo determinar experimentalmente mediante su espectro de absorción óptica debido a la dificultad para desprenderlo del sustrato de silicio. En los resultados de rayos-X y *AFM* se mostró que el silicio poroso  $nSP^-$  presenta granos y alambres con diámetros ligeramente más pequeños que los del silicio poroso  $pSP^-$ , el cual presenta un ancho de banda de  $1.88 eV$ . Al tomar en cuenta la relación del ancho de banda con el diámetro de grano nosotros consideramos que el ancho de banda del silicio poroso  $nSP^-$  es ligeramente mayor a  $1.88 eV$ . En el diagrama del dispositivo de silicio  $nSi^-$  sin silicio poroso en oscuridad (Figura 4.13a), la diferencia de potencial entre el cobre y el silicio  $nSi^-$  forma un campo eléctrico interno ( $\xi$ ) en la interfaz a favor del sentido del flujo del par electron-hueco. Los electrones viajarán a través del bulto de silicio  $nSi^-$  y los huecos a través del metal cobre. Cuando el dispositivo se ilumina se genera un fotovoltaje ( $V_{OC}$ ) de 330 mV. Cuando la unión de un semiconductor con un metal producen un fotovoltaje se les conoce como celdas Schottky. El fotovoltaje en este tipo de celdas está relacionado con el potencial entre el nivel de Fermi del metal ( $E_{F_{metal}} = \Phi \approx 4.6-4.7 eV$ ) y el del silicio  $nSi^-$  (10 Ohms-cm), ( $E_F \approx 4.36 eV$ ). Esta diferencia es de 290 mV cercano al valor de  $V_{OC}$  experimental (330 mV).

En la Figura 4.13b se presenta el diagrama de bandas de energía planas del dispositivo con silicio poroso  $Cu:nSP:nSi^-:Al$ . Como se mostró en las curvas  $J$  vs.  $V$  este dispositivo no muestra ningún cambio significativo en el fotovoltaje. Esto nos permite sugerir que no existe una diferencia de potencial en la interfaz silicio:silicio poroso para que se observe un fotovoltaje. Es decir, que tal vez el nivel de Fermi del silicio poroso y del silicio  $nSi^-$  se encuentran casi en la misma posición (Figura 4.13b).

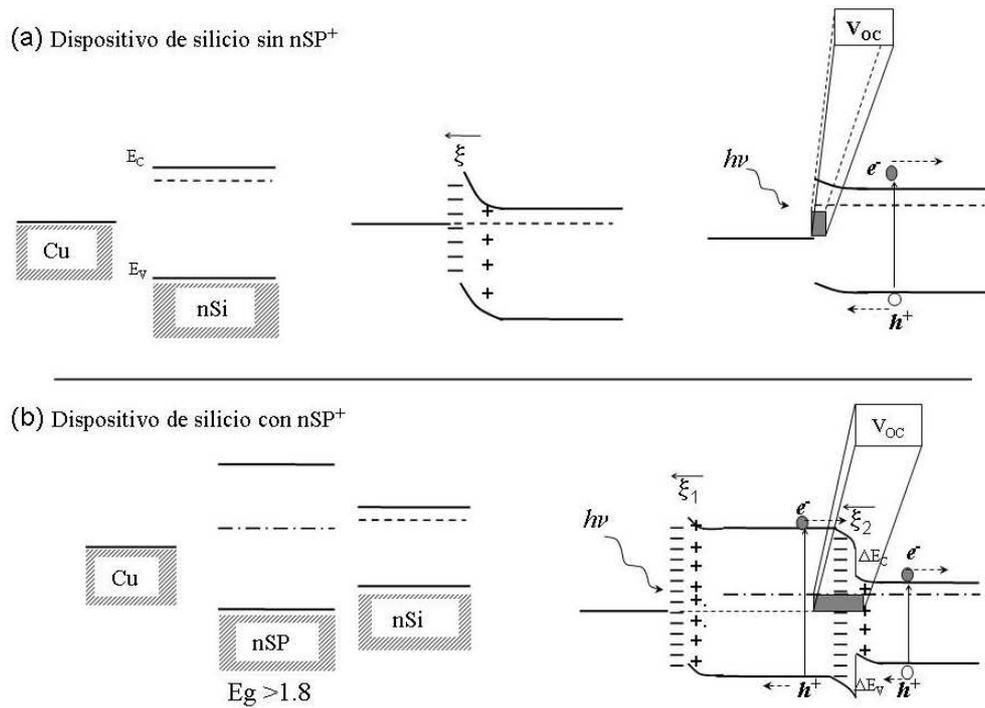


Figura 4.13: Diagrama de bandas de energía planas de los dispositivos Al:nSi<sup>-</sup>:Cu (a) y Al:nSi:nSP<sup>-</sup>:Cu (b).

## 4.5. Cu:PPy:nSP:nSi<sup>-</sup>:Al.

### 4.5.1. Curvas $J$ vs $V$ .

En este apartado mostraremos la respuesta eléctrica de los dispositivos formados por  $Cu:PPy:nSi^-:Al$  y  $Cu:PPy:nSP:nSi^-:Al$ . Primero mostraremos los resultados del dispositivo de polipirrol sobre el cristal de silicio  $nSi^-$  (estructura tipo-II). Posteriormente presentaremos los dos dispositivos de  $Cu:PPy:nSP:nSi^-:Al$  con condiciones de electrodeposición y morfologías diferentes.

Las condiciones de electrodeposición del polipirrol fueron  $10 \text{ mA/cm}^2$  por 35 segundos y una concentración de monómero de pirrol de 0.1 M en el electrolito  $LiClO_4$ . El silicio poroso se preparó con  $50 \text{ mA/cm}^2$  por 90 seg.

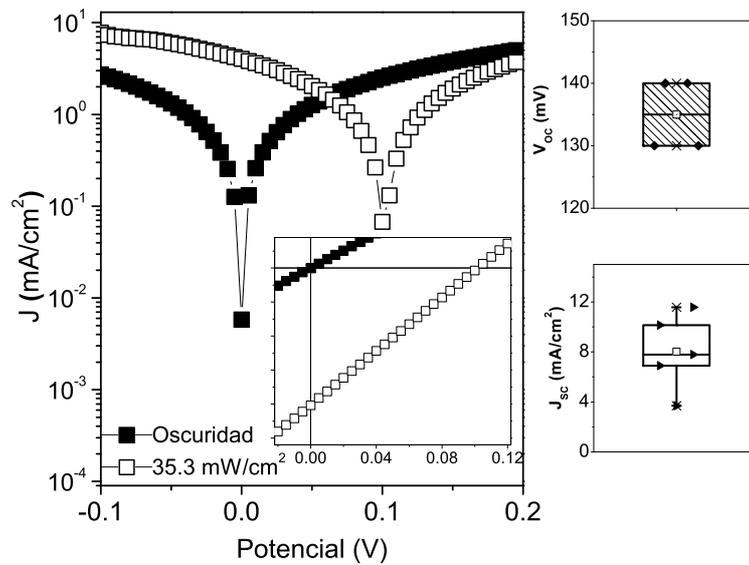


Figura 4.14: Curva  $J$  vs.  $V$  en oscuridad y bajo iluminación del dispositivo formado por  $(+)Cu:PPy:nSi^-:Al$   $(-)$ . Las distribuciones del  $V_{OC}$  y de la  $J_{SC}$  son presentadas a la derecha del gráfico  $J$  vs.  $V$ . Condiciones de electrodeposición  $10 \text{ mA/cm}^2$ , 35 segundos y 0.1M de pirrol.

En la Figura 4.14 se muestran las curvas de  $J$  vs.  $V$  en condiciones de oscuridad y bajo iluminación del dispositivo  $(+)Cu:PPy:nSi^-:Al$   $(-)$ . En la configuración eléctrica del dispositivo, el polipirrol es positivo (*tipo - p*) con respecto

al silicio  $nSi^-$ . El comportamiento de la corriente en oscuridad y bajo iluminación es casi lineal, es decir, que el comportamiento rectificante no está bien definido debido a la resistencia del dispositivo. A pesar de esta resistencia, el dispositivo expuesto a una iluminación de  $30.1 \text{ mW/cm}^2$  presentó un  $V_{OC}$  de  $135 \text{ mV}$  y una  $J_{SC}$  de  $8.58 \text{ mA/cm}^2$ . La iluminación se llevó a cabo por el lado del polipirrol con un potencial aplicado de  $-1$  a  $1 \text{ V}$ . De igual manera, la corriente presenta un comportamiento lineal en función del potencial aplicado, esto impactó en el factor de llenado del dispositivo, el cual es de  $0.25$ . La resistencia en serie de este dispositivo es del orden de  $10^4$ . Con los parámetros en iluminación se obtuvo una eficiencia de conversión de  $0.96\%$ . En la figura 4.14 se presenta la distribución del  $V_{OC}$  y de la  $J_{SC}$  del dispositivo. Esta gráfica se realizó con los datos experimentales de cuatro muestras. El  $V_{OC}$  muestra una pequeña distribución entre  $130$  y  $140 \text{ mV}$ , mientras que la distribución de la  $J_{SC}$  es mayor, ya que varía de  $4$  a  $12 \text{ mA/cm}^2$ . Estas características eléctricas corresponden a un dispositivo que presenta una superficie rugosa y aglomerados del orden de  $2 \text{ micras}$  tal como lo muestra su imagen de *AFM* (ver Figura 4.3c).

En la Figura 4.15 se presenta las curvas  $J$  vs.  $V$  en oscuridad y bajo iluminación del dispositivo de polipirrol con silicio poroso  $(-)Cu:PPy:nSP:nSi^-:Al(+)$ . Los parámetros eléctricos en iluminación son;  $V_{OC}$  de  $60 \text{ mV}$ ,  $J_{SC}$  de  $9.7 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$  y factor de llenado de  $0.20$ . La irradiancia sobre el lado del polipirrol fue de  $57.9 \text{ mW/cm}^2$ . La eficiencia de conversión es de  $2 \times 10^{-4}$ , tres órdenes de magnitud menor comparado con el dispositivo  $(+)Cu:PPy:nSi^-:Al(-)$ .

La película de polipirrol en su estado conductor (oxidado) es de color oscuro y su coeficiente de absorción está en el orden de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Es decir, que la mayor parte de la irradiancia incidente es absorbida sólo en el polipirrol y no permite que llegue a la interfaz  $PPy : nSi^-$ , por tanto los excitones fotogenerados en el polipirrol difícilmente llegan a la interfaz  $nSi:PPy$ .

En la Figura 4.16 se muestra la respuesta eléctrica de otro dispositivo formado por  $(-)Cu:PPy:nSP:nSi^-:Al(+)$ . Las condiciones de electrodeposición fueron:  $20 \text{ mA/cm}^2$  por  $35$  segundos para el silicio poroso y,  $1 \text{ mA/cm}^2$  por  $120$  seg. y  $0.05 \text{ M}$  de pirrol para el polipirrol. Las características de las curvas  $J$  vs.  $V$  en oscuridad y bajo iluminación son muy similares a las mostradas en la Figura 4.15. Los parámetros eléctricos en iluminación de este dispositivo son:  $V_{OC}=95 \text{ mV}$ ,  $J_{SC}=0.13 \text{ mA/cm}^2$ . El valor del  $V_{OC}$  es muy cercano al dispositivo presentado previamente, pero, la corriente a corto circuito es dos órdenes mayor al valor obtenido en el dispositivo anterior. La diferencia de la  $J_{SC}$  puede deberse a la morfología de la superficie de los dispositivos. Las imágenes de *AFM* de estas películas presentan morfologías diferentes. Por ejemplo, el dispositivo que

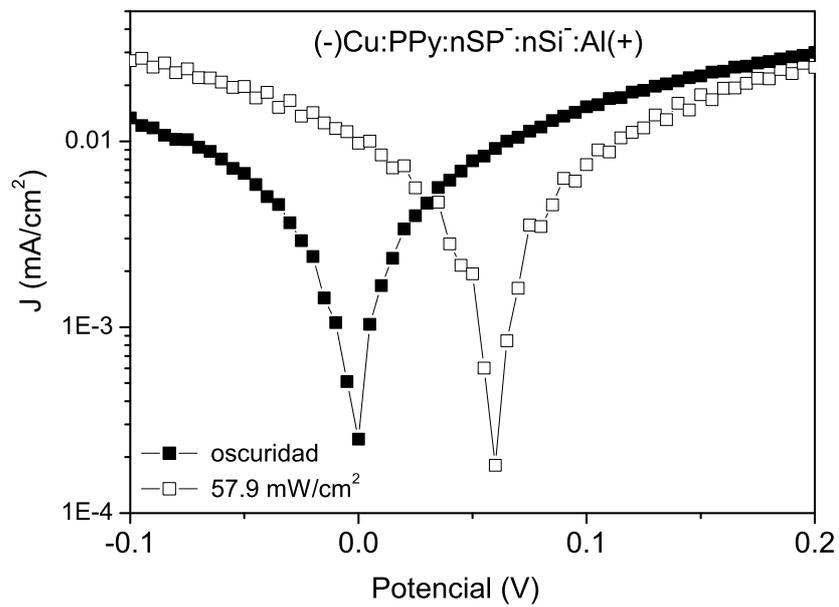


Figura 4.15: Curvas  $J$  vs.  $V$  en oscuridad y bajo iluminación del dispositivo formado por (-)Cu:PPy:nSP<sup>-</sup>:nSi<sup>-</sup>:Al(+). Silicio poroso: 50 mA/cm<sup>2</sup> por 90 seg. polipirrol: 10 mA/cm<sup>2</sup> por 35 seg y 0.1M de pirrol.

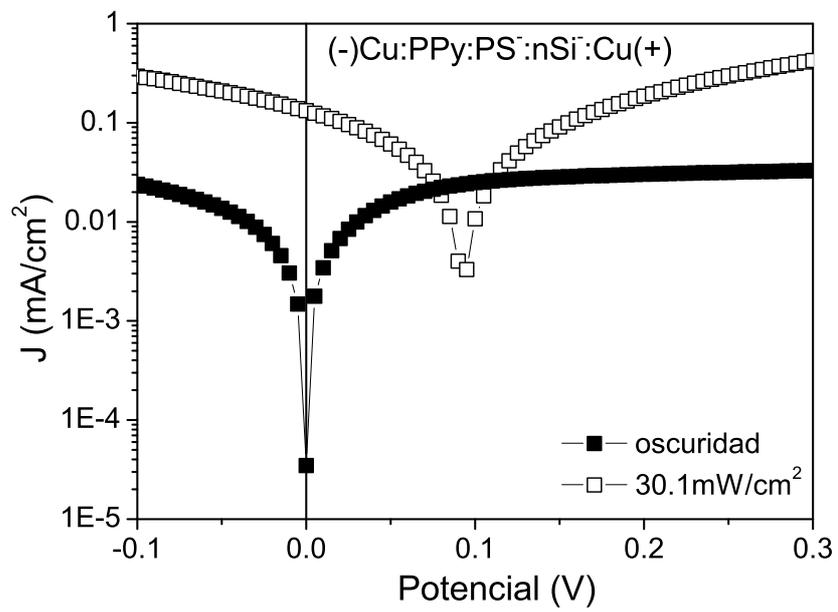


Figura 4.16: Curvas  $J$  vs.  $V$  en oscuridad y bajo iluminación del dispositivo formado por (-)Cu:PPy:nSP:nSi<sup>-</sup>:Al(+). Silicio poroso: 20mA/cm<sup>2</sup> por 35 seg. polipirrol: 1 mA/cm<sup>2</sup> por 120 seg y 0.05 M de pirrol.

presenta un valor de  $J_{SC}$  mayor ( $0.13 \text{ mA/cm}^2$ ) presenta una superficie poco rugosa y homogénea con aglomerados de polipirrol que varían de 50 a 110  $\text{nm}$  de diámetro (ver Figura 4.4a). El dispositivo con una  $J_{SC} = 9.7 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ , presenta una superficie un poco más rugosa con cierta inhomogeneidad del polipirrol, el cual presenta una morfología en forma de agujas con un diámetro de 163  $\text{nm}$  (ver Figura 4.4b). El cambio morfológico del polipirrol en los dos dispositivos está en función de la morfología y porosidad de la matriz porosa. De esta manera se confirma que la morfología del silicio poroso y del polipirrol, influyen en las propiedades eléctricas de los dispositivos.

#### 4.5.2. Respuesta espectral.

En la Figura 4.17 se muestran las curvas de fotocorriente (a) y fotovoltaje (b) de los dispositivos (+)Cu:PPy:nSi<sup>-</sup>:Al(-) y (-)Cu:PPy:nSP:nSi<sup>-</sup>:Al(+). La característica de los espectros de fotocorriente y fotovoltaje de los dos dispositivos son muy similares. Los dos picos agudos que predominan entre 2 y

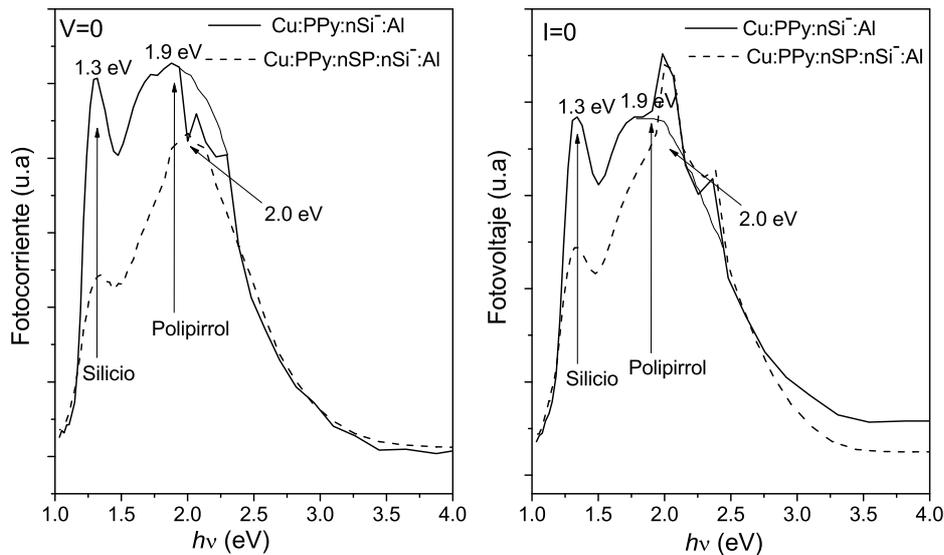


Figura 4.17: Fotocorriente (a) y fotovoltaje (b) en función de la energía fotónica de los dispositivos (+)Cu:PPy:nSi<sup>-</sup>:Al(-) y (-)Cu:PPy:nSP:nSi<sup>-</sup>:Al(+).

2.5  $\text{eV}$  corresponden a la influencia de la lámpara con la cual se iluminaron los

dispositivos no serán tomados en cuenta. Tanto las curvas de fotovoltaje como la fotocorriente inician en 1 y finalizan en 3 eV. Los espectros del dispositivo (+)Cu:PPy:nSi<sup>-</sup>:Al(-) presentan dos picos de igual intensidad: un pico agudo a 1.3 eV y un pico más ancho a 1.9 eV. El primero corresponde al espectro de fotocorriente del silicio nSi<sup>-</sup>, el cual aparece entre 1 eV a 1.47 eV, tal como se mostró en la sección anterior. El segundo inicia en 1.47 eV y termina en 3 eV. El máximo de este pico está bien definido por la absorción del polipirrol, el cual está muy cercano a su brecha de energía. Esto indica que ambos materiales contribuyen en la fotogeneración de voltaje y corriente del dispositivo. Por otro lado, los espectros de fotocorriente y fotovoltaje del dispositivo

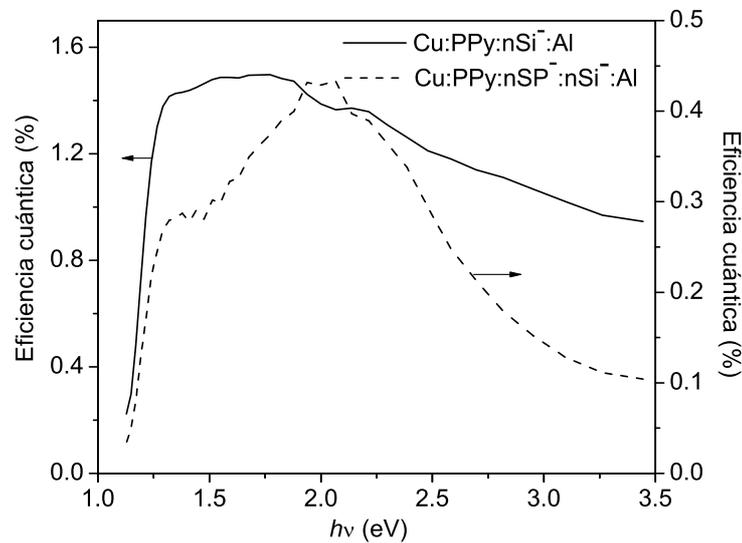


Figura 4.18: Eficiencia cuántica de los dispositivos Cu:PPy:nSi<sup>-</sup>:Al y Cu:PPy:nSP<sup>-</sup>:nSi<sup>-</sup>:Al.

Cu:PPy:nSP<sup>-</sup>:nSi<sup>-</sup>:Al presentan los mismos máximos que en los espectros del dispositivo Cu:PPy:nSi<sup>-</sup>:Al, pero con diferentes intensidades. Además, al igual que en el espectro del dispositivo de silicio poroso sin polipirrol, no se observa la contribución del silicio poroso.

Esto hace que la contribución de silicio nSi<sup>-</sup> sea menor debido a que decrece la absorción de fotones, y por lo tanto, la fotogeneración de portadores en el bulbo de silicio. Esto se refleja en la intensidad del pico de silicio en los espectros de fotocorriente y fotovoltaje ya que es de menor intensidad que el del polipirrol.

En la Figura 4.18 se presenta la eficiencia cuántica de los dispositivos de silicio  $nSi^-$  sin y con silicio poroso. En la gráfica se muestra que el dispositivo con silicio poroso  $(-)Cu:PPy:nSP:nSi^-:Al(+)$  tiene menor eficiencia que el dispositivo sin silicio poroso  $(+)Cu:PPy:nSi^-:Al(-)$ . Esto va de acuerdo con lo que se observó en las respuestas de fotovoltaje y fotocorriente.

### 4.5.3. Diagrama de bandas de energía planas.

En la Figura 4.19 se presentan los diagramas de energía planas de los dispositivos  $(+)Cu:PPy:nSi^-:Al(-)$  (a) y  $(-)Cu:PPy:nSP:nSi^-:Al(+)$ . Los diagramas se construyeron utilizando el potencial de ionización del polipirrol ( $4.5 eV$  [12, 14]), el cual determina el orbital molecular más alto ocupado (HOMO o BV). También la brecha de energía de  $2 eV$  del polipirrol fue utilizada.

Al considerar las propiedades del polipirrol y las del silicio  $nSi^-$  ya descritas, el diagrama de bandas de energía planas del dispositivo sin silicio poroso demuestra que la posición de los niveles energéticos y la dirección del campo interno producido en la interfaz polipirrol:silicio facilitan el flujo de portadores hacia los respectivos contactos. Los fotones absorbidos en el polipirrol producen un excitones (pares electron-hueco) que se disocian/separan por la influencia del campo eléctrico interno en la interfaz enviando los electrones hacia el silicio  $nSi^-$  para ser colectados en el contacto de aluminio y, los huecos a través del polipirrol para colectarse en el contacto de cobre. El fotovoltaje generado en este dispositivo ( $V_{OC}=130-140 mV$ ) coincide con la diferencia entre el nivel de Fermi del silicio  $nSi^-$  ( $E_F=4.36 eV$ ) y el potencial de ionización del polipirrol.

Por otro lado, en la Figura 4.19b se presenta el diagrama de energía propuesto para el dispositivo con silicio poroso. En el diagrama se muestra que también se produce un campo eléctrico en la interfaz silicio poroso:polipirrol. El sistema es muy parecido al diagrama del dispositivo sin silicio poroso, sin embargo, el silicio poroso decrece las propiedades eléctricas y fotovoltaicas del dispositivo.

## 4.6. Cu:PPy:nSP<sub>Polvo</sub>:nSi<sup>-</sup>:Al.

### 4.6.1. Curvas $J$ vs $V$ .

En la Figura 4.20 se muestran las curvas  $J$  vs.  $V$  en oscuridad y bajo iluminación del dispositivo  $Cu:PPy:nSP(Polvo):nSi^-:Al$ . El dispositivo se realizó de la siguiente manera: 1) se prepararon cuatro muestras de silicio poroso  $nSP^-$

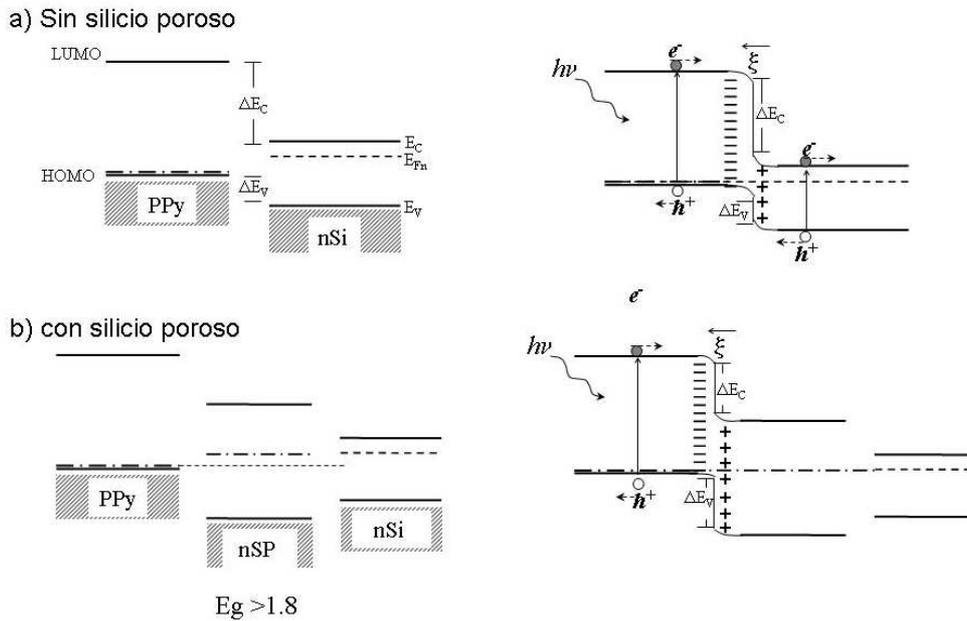


Figura 4.19: Diagrama de bandas de energía planas de los dispositivos  $Cu:PPy:nSi^-:Al$  (a) y  $Cu:PPy:nSP:nSi^-:Al$ .

a  $50 \text{ mA/cm}^2$  por 1800 seg, 2) el silicio poroso de las películas fue retirado de los sustratos de silicio mediante un proceso de raspado con ayuda de la punta de un cortador de vidrio, 3) el polvo de silicio poroso obtenido de cada película, se colocaron sobre otros sustratos de silicio cristalino  $nSi^-$  limpio para posteriormente electrodepositarles el polipirrol a  $10 \text{ mA/cm}^2$  por 35 seg. También, se realizaron cuatro dispositivos de polipirrol en las mismas condiciones pero sin silicio poroso en polvo. Se realizaron más de cuatro mediciones en cada muestra al día de la preparación y después cada semana durante aproximadamente dos meses. Los resultados que se presentan continuación son de un solo dispositivo que presentó los mejores parámetros eléctricos.

El comportamiento de la corriente en oscuridad y en iluminación de los dispositivos con y sin silicio poroso polvo, es completamente lineal. En general, en iluminación, los dispositivos que tienen silicio poroso polvo presentan un voltaje mayor a los dispositivos que no lo tienen. En la Figura 4.20 se presentan los resultados de las curvas  $J \text{ vs. } V$  (izquierda) del dispositivo que presentó mejores parámetros fotovoltaicos ( $V_{OC}$  y  $J_{SC}$ ). Los parámetros eléctricos de este dispositivo son;  $V_{OC}=255 \text{ mV}$  y  $J_{SC}=54.4 \text{ mA/cm}^2$ .

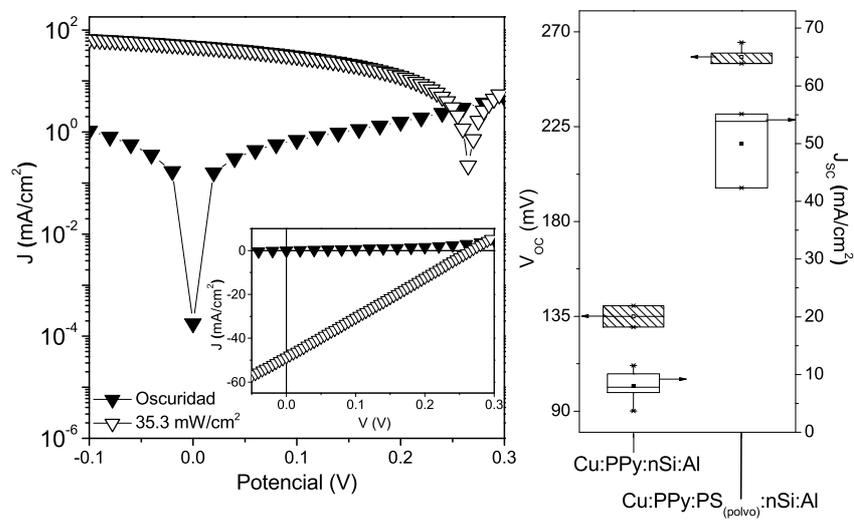


Figura 4.20: Curvas  $J$  vs.  $V$  es oscuridad y bajo iluminación del dispositivo (+)Cu:PPy:nSP(Polvo):nSi<sup>-</sup>:Al(-) (Izquierda) y distribución del  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  de los dispositivos (+)Cu:PPy:nSi<sup>-</sup>:Al(-) y (+)Cu:PPy:nSP(Polvo):nSi<sup>-</sup>:Al(-) (derecha).

En el gráfico de la derecha se hace una comparación de las distribuciones del  $V_{OC}$  y de la  $J_{SC}$  de los dispositivos sin y con silicio poroso  $nSP_{polvo}$ . En él se muestra que tanto el  $V_{OC}$  como la  $J_{SC}$  incrementan su valor cuando el silicio poroso está en forma de polvo. La morfología de la superficie de este dispositivo se presentó en la Figura 4.4c. Este dispositivo se caracteriza por tener una superficie casi plana con grandes aglomerados de polipirrol. La distribución no homogénea de las partículas de silicio poroso polvo puede estar influyendo en el crecimiento del polipirrol y por tanto en su morfología. Los dispositivos de polipirrol que no contienen silicio poroso presentan una morfología rugosa con aglomerados del orden de 1 a 2  $\mu m$  (ver Figura 4.3c).

Por otro lado, el espectro de fotovoltaje de los dispositivos formados por Cu:PPy:nSP(Polvo):nSi<sup>-</sup>:Al es muy similar a los presentados en los dispositivos Cu:PPy:nSP:nSi<sup>-</sup>:Al. Lo que sugiere que el fotovoltaje generado se debe principalmente a la contribución de la interfase de silicio:polipirrol. De manera que los parámetros eléctricos de los dispositivos podrían depender principalmente, de la morfología del polipirrol.

---

# Capítulo 5

## Conclusiones

---

El objetivo fundamental de este trabajo de investigación fue desarrollar y evaluar los dispositivos de silicio poroso con polipirrol para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos. El trabajo se dividió en cuatro partes fundamentales: la primera estuvo enfocada en los fundamentos básicos para el desarrollo del trabajo de investigación. La segunda a estudiar y describir las propiedades optoelectrónicas de las películas de silicio poroso obtenidas a partir sustratos de silicio  $pSi$  y  $nSi$ . Se obtuvieron brechas de energía experimentales de 1.8 eV y ligeramente mayor a 1.8 eV para películas de  $pSP^-$  (10 Ohms-cm) y  $nSP^-$  (10 Ohms-cm), respectivamente. Estudios de rayos-X demostraron que los alambres de silicio poroso  $nSP^-$  y  $pSP^-$  están compuestos por cristales de silicio del orden de nanómetros. Las imágenes de *AFM* demostraron que los alambres del silicio poroso  $nSP^-$  son más delgados comparados con los del silicio poroso  $pSP^-$ . La tercera parte se enfocó a las propiedades eléctricas de las películas individuales de polipirrol y silicio poroso y su análisis con contactos metálicos de los cuales se eligieron el aluminio y el cobre para formar los dispositivos con dichos materiales. Los contactos de aluminio se realizaron químicamente por evaporación, mientras que los contactos de cobre se realizaron por contacto físico debido a las limitaciones técnicas del silicio poroso. En general, los contactos físicos de cobre ocasionan una alta resistencia en serie del orden de  $10^3$  Ohms en los dispositivos. La cuarta y última parte estuvo dedicada al desarrollo y evaluación de los dispositivos fotovoltaicos.

Los logros obtenidos en este trabajo de investigación se discuten a continuación:

Se desarrolló un modelo matemático factible para determinar el índice de refracción del silicio poroso usando solamente, los máximos y mínimos de su espectro de reflectancia especular sin desprenderlo del sustrato de silicio. El modelo fue aplicado a películas de silicio poroso  $pSP^+$  (0.002 ohm-cm), las cuales presentaron un decremento en su índice de refracción de 1.8 a 1.4, cuando incrementaba la porosidad de las películas de 60 a 80 %.

Se prepararon películas de silicio poroso  $pSP^-$  con una brecha de energía de 1.8 eV. Con estas películas se desarrollaron dispositivos fotovoltaicos sobre silicio cristalino  $pSi^-$  con los siguientes parámetros eléctricos:  $V_{OC}$  de 235 mV y una  $J_{SC}$  = 0.13 mA/cm<sup>2</sup>. Las curvas  $I$  vs.  $V$  y la respuesta espectral de estos dispositivos demuestran que el fotovoltaje se debe a la contribución del silicio poroso y del silicio cristalino. El valor del  $V_{OC}$  de los dispositivos de silicio poroso  $pSP^-$  corresponde con la diferencia de los niveles de Fermi del silicio poroso y del silicio cristalino.

Se prepararon películas de silicio poroso  $nSP^-$  (10 Ohms-cm). La morfología de estas películas no permitieron desprenderlo del sustrato cristalino. Estudios alternativos de AFM y rayos-X, sugirieron que este tipo de silicio poroso presenta una brecha de energía mayor a la que presenta el silicio poroso  $pSP^-$  (1.8 eV). Esto fue deducido al relacionar los tamaños de los cristales de ambas películas con la brecha de energía experimental del silicio poroso  $pSP^-$ . Los dispositivos fotovoltaicos desarrollados con silicio poroso  $nSP^-$  presentan un  $V_{OC}$  de 330 mV y una  $J_{SC}$  de 0.2 mA/cm<sup>2</sup>. De acuerdo con las curvas  $I$  vs.  $V$  en iluminación y los espectros de fotocorriente y fotovoltaje, el efecto fotovoltaico en estos dispositivos se debe a la unión cobre:silicio, lo que los clasifica dentro de las celdas tipo Schottky (metal-semiconductor).

Se fabricaron estructuras de silicio cristalino  $nSi^-$  con polipirrol, las cuales presentan efecto fotovoltaico con los siguientes parámetros:  $V_{OC}$ =135 mV y  $J_{SC}$  = 8.58 mA/cm<sup>2</sup>. El estudio de la respuesta espectral demostró que el fotovoltaje de estos dispositivos está originado por la unión silicio:polipirrol.

Se encontró que la morfología del polipirrol en las estructuras de silicio poroso, influye en los parámetros eléctricos de los dispositivos fotovoltaicos.

Los mejores dispositivos de fotovoltaicos de silicio poroso con polipirrol están compuestos de silicio poroso polvo  $nSP^-$  y aglomerados tubulares de polipirrol de superficie plana. Los parámetros eléctricos para estos dispositivos son;  $V_{OC}$ =255 mV y una  $J_{SC}$  de 54.4 mA/cm<sup>2</sup>.

### **Mejoras y trabajo futuro.**

Este trabajo de investigación, enfocado a heterouniones de silicio poroso con polímeros conductores, es el primero que se realiza dentro del CIE-UNAM. Por tanto, si se quiere continuar con este trabajo se recomienda: 1) mejorar los contactos físicos de cobre por contactos químicos, 2) incrementar la conductividad del silicio poroso mediante un proceso de impurificación con fósforo antes de electrodepositar el polipirrol o cualquier otro polímero, 3) sustituir el polipirrol por un polímero semiconductor transparente para mejorar la absorción de fotones en la interfaz silicio poroso:polímero. En general, el estudio y desarrollo de heterouniones de silicio poroso con otros polímeros conductores, tales como, el poli-3-octiltiofeno, puede ser útil para aplicaciones optoelectrónicas.

### **Aportaciones.**

De este trabajo de investigación se obtuvieron los siguientes artículos y trabajos en extenso:

- **M. Concepción Arenas**, Hailin Hu, J. Antonio del Río, Aarón Sánchez, Ma. Elena Nicho-Díaz, Electrical properties of porous silicon/polypyrrole heterojunctions, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (2006) 2413.
- **M. Concepción Arenas**, Hailin Hu, J. Antonio del Río, Oscar H. Salinas, Influence of silicon types on photovoltage responses of porous silicon/crystalline silicon junctions, enviado a la revista *Solar Energy Materials and Solar Cell*.
- **M.C. Arenas**, Hailin Hu, J.A. del Río, R. Nava, Determination of the complex refractive index of porous silicon layers on crystalline silicon substrates, por enviar.
- **Concepción Arenas**, Hailin Zhao Hu, J. Antonio del Río, Morphology study of a hybrid structure based on porous silicon and polypyrrole, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 939* (2006) del congreso Materials Research Society 2006 en San Francisco California.
- **Concepción Arenas**, Hailin Zhao Hu, J. Antonio del Río, Oscar H. Salinas, Aarn Sánchez, Porous silicon with Conducting Polymers for Photovoltaic Applications, *Proceedings Volume of the 20<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2005* en Barcelona España.

---

# Apéndice A

## Técnicas experimentales y de caracterización.

---

En este apéndice se describirán las técnicas experimentales que se utilizaron para preparar y caracterizar las películas de silicio poroso, de polipirrol y de los dispositivos desarrollados con dichos materiales.

### A.1. Preparación de películas de silicio poroso.

Las películas de silicio poroso se obtuvieron mediante un proceso de ataque electroquímico a la superficie silicio cristalino. Este proceso se lleva a cabo en un sistema electroquímico compuesto por una celda electrolítica de teflón (ver Figura 1.4 del Capítulo 1), un ánodo (silicio cristalino), un cátodo (malla de platino), un electrolito que consta de una solución de Etanol-Ácido Fluorhídrico hidratado (Etanol/HF-50 %  $H_2O$ ) y contacto externo (placa de cobre). El ataque electroquímico es controlado con un sistema automático el cual se compone de una fuente de corriente y una PC. A continuación se presentan los pasos para llevar a cabo el proceso electroquímico:

1. Limpiar rigurosamente la parte trasera del silicio cristalino con una solución etanoica de HF.

2. Aluminizar la parte trasera del silicio para lograr un contacto óhmico homogéneo entre la Placa de Cobre (contacto externo) y el sustrato de silicio (ánodo).
3. Sinterizar a  $550^{\circ}C$  durante 5-10 min en ambiente de Nitrógeno ( $N_2$ ).
4. Ensamblar la celda con el silicio cristalino de manera que la parte no-aluminizada del mismo quede expuesta al electrolito.
5. Vertir la solución de Etanol:HF en la celda electrolítica.
6. Recircular la solución durante 5 min usando el sistema de bombeo.
7. Si el silicio es tipo-n, iluminar por la parte frontal del silicio con una lámpara de 50 Watts y 130 Volts durante todo el proceso.
8. Fijar la corriente de ataque en la fuente de corriente.
9. Iniciar el proceso electroquímico (proceso galvanostático).
10. Vaciar/deshechar la solución electrolítica de la celda y enjuagarla con etanol.
11. Desmontar la celda y colocar la película de silicio poroso en un recipiente con etanol.
12. Almacenar las películas de silicio poroso en el recipiente con etanol al menos 10 min.
13. Secar las películas con  $N_2$  y oxidar a  $300^{\circ}C$  durante 5-10 min si es requerido.

Para desprender la capa porosa del sustrato de silicio, se omitieron los cuatro últimos pasos del previo procedimiento. Después de terminado el ataque electroquímico se aplicó una densidad de corriente de  $400 \text{ mA/cm}^2$  para posteriormente enjuagar y colocar la película entre dos sustratos de vidrio Corning para evitar que se rompiera.

## **A.2. Preparación de dispositivos de silicio poroso con polipirrol.**

El electrodepósito de polipirrol se llevó a cabo en la misma celda electrolítica en la que se preparó el silicio poroso. El electrolito para electrodepositar el polipirrol se compone de 30 ml de una solución de Perclorato de Litio ( $LiClO_4$ ) y Acetonitrilo, la cantidad de monómero de pirrol utilizada fue de 0.2ml para obtener una concentración de 0.1M y 0.1ml para la concentración 0.05M. La inmersión del polipirrol sobre el silicio poroso se determinó mediante imágenes de *SEM* mostradas en el capítulo 4. También se desmostró mediante los espectros de infrarrojo, el cual se describe a continuación. En la Figura A.1 se presenta el espectro infrarrojo (FT-IR) de la heterounión silicio cristalino:silicio poroso:polipirrol. Dentro de la Figura se insertó el espectro del polipirrol para comparación. Las bandas que aparecen a 1044 y 966  $cm^{-1}$  coinciden con las bandas del espectro del polipirrol, los cuales corresponden a los grupos N-H y C-N. Existen otras bandas que aparecen entre 1650 y 1300  $cm^{-1}$  las cuales están dentro del rango de la posición de las bandas del polipirrol reportadas por [17] y [47].

## **A.3. Caracterización óptica.**

La caracterización óptica se llevó a cabo en un espectrofotómetro UV-VIS-NIR marca SHIMADZU modelo UV3101PC. El espectrofotómetro está integrado por una lámpara de deuterio que opera a longitudes de onda menores de 360  $nm$  y otra lámpara de tungsteno que opera de 360 a 3100  $nm$ . Consta de dos detectores, un fotomultiplicador que trabaja a longitudes de onda menores de 895  $nm$  y una celda fotodetectora que trabaja de 750-3100  $nm$ . Una vez que el haz de luz se dispersa por un monocromador, el haz monocromado incide en la muestra de referencia y en la muestra de trabajo. El espectrofotómetro está conectado a una PC, donde se establecen las condiciones de trabajo y donde se hace la adquisición de datos. El intervalo del espectro de medición se realizó de 250 a 2500  $nm$  de longitud de onda. En este equipo se llevaron a cabo las mediciones de reflectancia (especular y difusa), transmitancia y absorbancia de las películas. El procedimiento que se debe seguir para llevar a cabo las mediciones son: a) encender el equipo mínimo una hora antes para que el equipo se estabilice; b) correr la línea base antes de iniciar cualquier medición, misma que requiere de accesorios diferentes. Para medir la reflectancia especular se usó como referencia

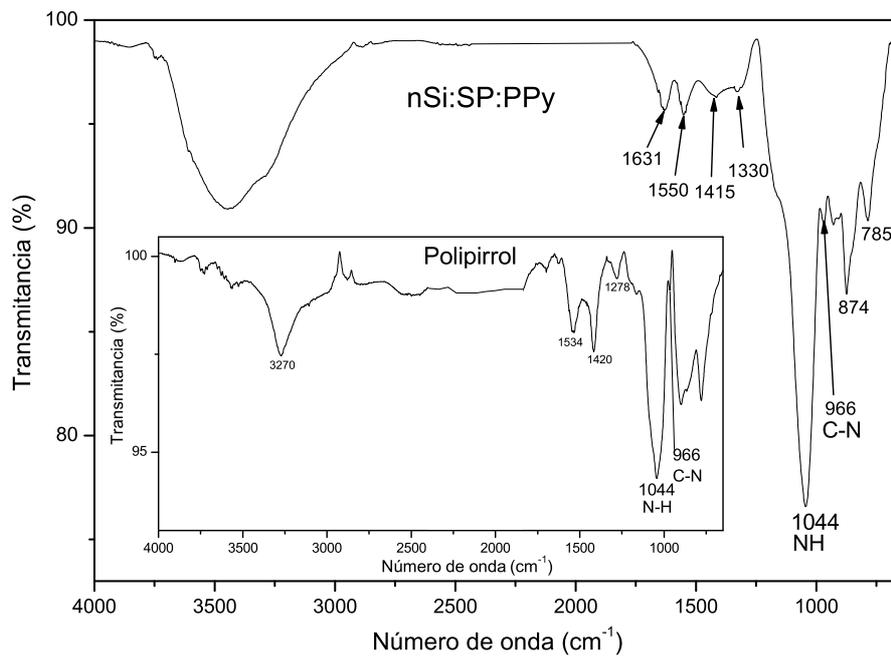


Figura A.1: Bandas características del polipirrol dentro del silicio poroso obtenidas por espectroscopía infrarroja (FT-IR). El espectro corresponde a la heterounión  $PPy:nSP:nSi^-$ . Condiciones de preparación:  $nPS^- = 50 \text{ mA/cm}^2$ , 90 seg.  $PPy = 10 \text{ mA/cm}^2$ , 35 seg. En el recuadro se presenta el espectro del polipirrol sobre silicio cristalino.

un espejo P/N 200-3449 y para las mediciones de transmitancia y absorbancia se usó como referencia el aire. Para las mediciones de reflectancia difusa se utilizó una esfera de integración y como referencia se usó una pastilla de  $BaSO_4$ . Las mediciones se realizaron en la parte central de la muestra ya que es la zona más homogénea.

## **A.4. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR.)**

En la espectroscopía infrarroja, la radiación infrarroja interacciona con moléculas y produce alteraciones en el comportamiento vibracional y rotacional de la misma. Con esta perturbación o excitación se puede identificar grupos funcionales moleculares ya sean orgánicos o inorgánicos. Aunque la radiación infrarroja se encuentra entre  $10^4$  a  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ , la región media es la más empleada ( $4000$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$ ) desde el punto de vista práctico. Las películas de polipirrol y silicio poroso se analizaron en la región de  $4000$  a  $650 \text{ cm}^{-1}$  ( $2500$  a  $15384.6 \text{ nm}$ ) haciendo uso de un espectrofotómetro Spectrum GX PerkinElmer. El espectrofotómetro se compone de una fuente de radiación, un divisor de haz de  $KBr$  recubierto con una capa de Germanio, un espejo fijo, un espejo móvil y un detector (Figura A.2). El haz de la radiación se descompone en dos, dentro de divisor de haz, una parte del haz llega a un espejo fijo y otra, a un espejo que puede moverse para introducir una diferencia de trayectoria óptica. La combinación de los dos rayos generan el interferograma por transformadas de Fourier que observamos en la PC .

Para las mediciones se utilizó un accesorio de *ATR* (Reflectancia Total Ateñuada) que abarca el intervalo de frecuencia de  $650$ - $4000 \text{ cm}^{-1}$ . La muestra se coloca en una base de diamante de  $0.8 \text{ cm}$  de diámetro es presionada con la tensión controlada del resorte del micrómetro y así la respuesta esté más definida.

## **A.5. Caracterización estructural.**

La caracterización estructural de las películas de silicio poroso se realizó en un equipo de rayos-X marca Rigaku DMAX-2200, con radiación de  $Cu - K_\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). El equipo se compone de un haz colimado de rayos-X que incide sobre la muestra a un ángulo  $\theta$ . Cualquier rayo que llegue al detector obedece a la primera condición de Bragg ( $2d \sin \theta = n\lambda$ ). Las mediciones se realizaron con la configuración de haz rasante y a diferentes ángulos de incidencia

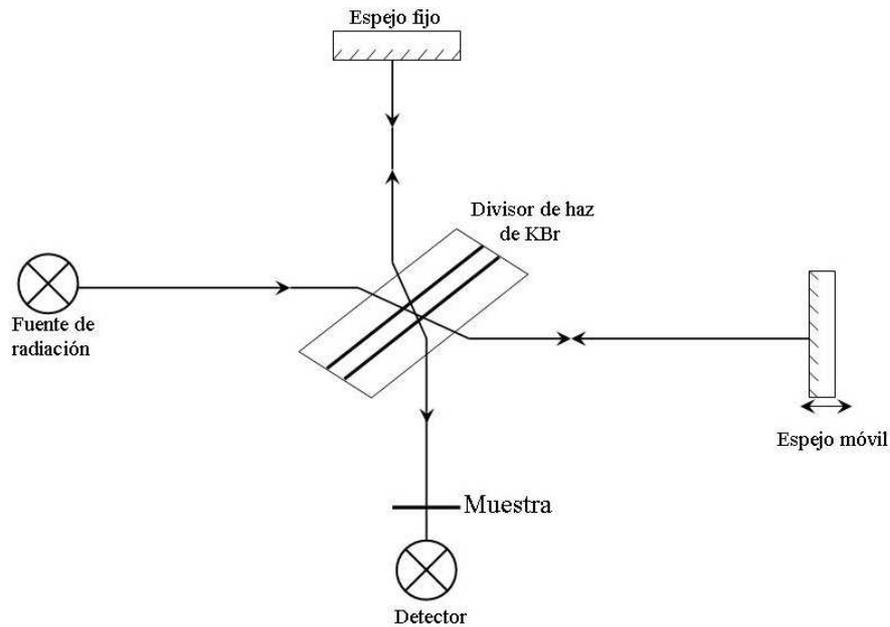


Figura A.2: Configuración para mediciones en el modo de haz razante.

( $\Omega = 0.3$  a  $2.6^\circ$ ). En la Figura A.3 se representa la configuración de ángulo razante. El rango de medición en el eje de  $2\theta$  fue de 40 a 60 grados. El patrón de difracción obtenido se comparó con los patrones estándar que se encuentran en el archivo general de la computadora. Esto permite identificar las fases cristalinas presentes en las muestras.

## A.6. Caracterización eléctrica.

Las mediciones de las curvas de corriente contra potencial ( $I$  vs.  $V$ ) en oscuridad y bajo iluminación se realizaron en un sistema compuesto de un multímetro marca Keithley 236 y una PC en la que se realiza la adquisición de datos. El contacto eléctrico está compuesto de dos electrodos de Cobre y se lleva a cabo a presión sobre la muestra. Las mediciones se realizaron con un barrido de potencial de -1 a 1 Volt.

Las mediciones de fotoconductividad se llevaron a cabo utilizando el mismo sistema. Las películas fueron depositadas sobre sustratos no conductores de vidrio Corning. La medición consiste en aplicar una diferencia de potencial entre dos

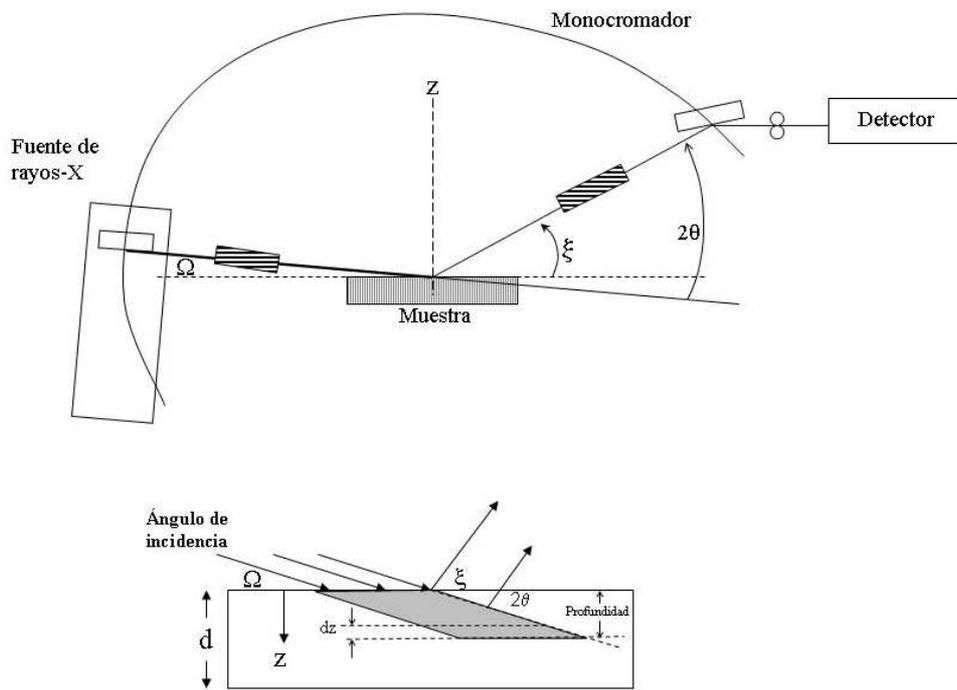


Figura A.3: Configuración para mediciones en el modo de haz rasante.

electrodos de plata separados por una distancia igual a la de su longitud. El potencial aplicado fue de 1 Volt en un tiempo de 60 segundos. La medición se llevó a cabo 20 segundos en oscuridad, 20 segundos en iluminación y 20 seg. en oscuridad. La iluminación se llevó a cabo con una lámpara de halógeno de  $35.5 \text{ mW/cm}^2$

## A.7. Respuesta espectral.

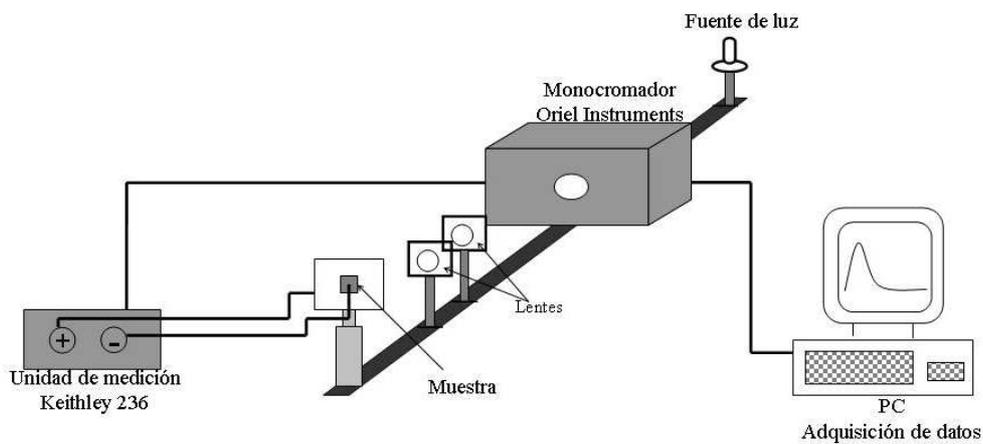


Figura A.4: Configuración para mediciones en el modo de haz rasante.

El sistema que se utilizó para medir la respuesta espectral de fotocorriente y fotovoltaje se presenta en la Figura A.4. El sistema consta de una fuente de luz (lámpara de halógeno 12V CD 60/55W ) un monocromador Corner Stone 1/8 m marca Oriel Instruments, un multímetro marca Keithley 236 y una PC. La luz pasa a través del monocromador con el fin de seleccionar una longitud específica. La luz, con la longitud de onda seleccionada, llega al dispositivo el cual produce una fotocorriente captada en el multímetro. Los datos son almacenados y procesados en la PC. El rango de longitud de onda del monocromador es de 300 a 1200  $\text{nm}$ .

---

## Apéndice B

# Deducción de ecuaciones para el cálculo del índice de refracción del silicio poroso a partir de su espectro de reflectancia óptica

---

A continuación se presenta la metodología para determinar el índice de refracción complejo de películas absorbentes ligeramente delgadas. En el modelo se utilizan los patrones de interferencia del espectro de reflectancia de la película, en el rango ultravioleta-infrarrojo cercano. Con la metodología propuesta se puede calcular la parte real y la parte imaginaria del índice de refracción complejo. El espectro de reflectancia ( $R$ ) y transmitancia ( $T$ ) de una película no absorbedora sobre su sustrato muestra patrones de interferencia, siempre y cuando, la interfaz película-sustrato sea completamente plana y el espesor de la película,  $d$ , esté en el orden de magnitud de la longitud de onda,  $\lambda$ . En este caso el índice de refracción ( $n$ ) de la película se puede estimar en función de la longitud de onda al usar la siguiente relación [51] [52]:

$$n = \frac{1}{2d(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)}, \quad (\text{B.1})$$

donde  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  son los valores de longitud de onda de los dos máximos y

mínimos sucesivos del espectro de  $T$  o  $R$ . Para obtener los valores de  $n$  usando la Ec. (B.1),  $d$  tiene que determinarse de un experimento independiente. Además, esta ecuación se usa frecuentemente para determinar  $n$  de una película delgada asumiendo que la absorción de la película es despreciable.

Por otra parte, para una película absorbidora el índice de refracción es una función compleja de  $\lambda$ , i.e.,  $\mathbf{n}(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda)$ , donde  $k$  es el coeficiente de extinción que puede obtenerse por elipsometría espectroscópica. Para una película ligeramente absorbidora sobre un sustrato transparente, el valor de  $k$  se puede determinar a partir de su espectro de transmitancia y reflectancia al usar la ecuación [52]:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}, \quad (\text{B.2})$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y está relacionado con  $k$  por  $\alpha = 4\pi k/\lambda$ . Por otro lado, la Ec. (B.2) no aplica para películas delgadas sobre un sustrato absorbedor tal como el caso del silicio poroso ( $SP$ ) sobre silicio cristalino ( $Si$ ). La relación entre la porosidad del silicio poroso y el coeficiente de extinción  $k$  comunmente es complicada por las inhomogeneidades en el silicio poroso [69]. Dada la distribución de poros y estructura siempre presente en el silicio poroso, el espectro de absorción es la suma de procesos de absorción microscópicos ampliamente diferentes [10]. El coeficiente de absorción  $\alpha$  del silicio poroso está bien descrito por el resultado Bruggermann para energías fotónicas mayores a la brecha de energía del silicio. A bajas energías,  $\alpha$  viene del resultado Bruggermann y muestra un crecimiento exponencial [10]. Tagüeña-Martínez et al. [67] calcularon el efecto de cargas en las nanoestructuras (74 % porosidad) y obtuvieron un valor de  $\alpha$  en la región UV-VIS, más alto que el resultado de Bruggermann.

Heavens [56] ha establecido una relación analítica entre la transmitancia y reflectancia óptica como función de  $\lambda$  para obtener el índice de refracción complejo y el espesor de una película sobre diferentes tipos de sustrato. Aunque las ecuaciones resultantes son complicadas, se pueden simplificar bajo ciertas circunstancias específicas. Por ejemplo, Manifacier et al. [68] aplicaron estas ecuaciones para el caso de una película transparente dieléctrica rodeada por un medio no absorbedor sin un sustrato sólido. En la simplificación ellos propusieron que el mínimo ( $T_{min}$ ) y el máximo ( $T_{max}$ ) son funciones continuas de  $\lambda$  a través de la parte real e imaginaria de  $\mathbf{n}(\lambda)$  y son el desarrollo de  $T_{max}(\lambda)$  y  $T_{min}(\lambda)$  en el espectro de transmisión. Swanepoel [58] mejoró este modelo y lo aplicaron para el caso de una película delgada ligeramente absorbente sobre un sustrato transparente.

La propuesta de este modelo es demostrar que el índice de refracción com-

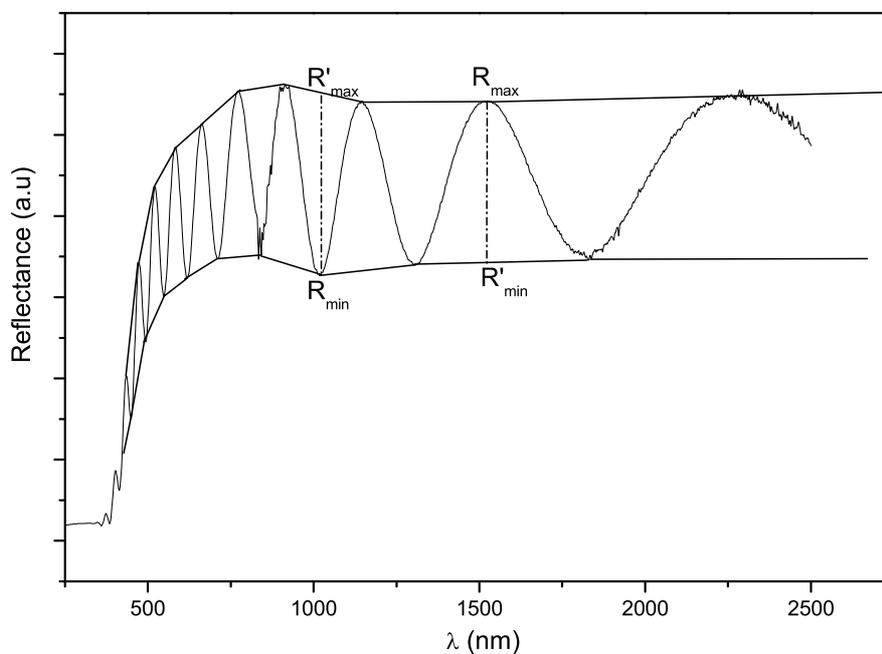


Figura B.1: Espectro de reflectancia de una muestra de silicio poroso sobre su sustrato de silicio.

plejo de una película absorbidora (silicio poroso) sobre un sustrato absorbedor (silicio cristalino) puede obtenerse solamente con los patrones de interferencia de su espectro de reflectancia (ver Fig. B.1) sin la información de su espectro de transmisión. Este método presenta varias ventajas sobre aquellos basados en las mediciones de transmitancia: (1) el patrón de interferencia del espectro de reflectancia de las películas de silicio poroso sobre su sustrato de silicio están mejor definidas que las que se obtienen por transmitancia de una muestra de silicio poroso sin sustrato de silicio; (2) evitar el proceso de electropulido y la posible fractura de las películas durante su transferencia a un sustrato transparente. La estimación de valores  $n$  y  $k$  con el método propuesto concuerdan con los valores obtenidos usando mediciones separadas disponibles en la literatura [10], [70]-[57]. A continuación se presentan las ecuaciones fundamentales del método.

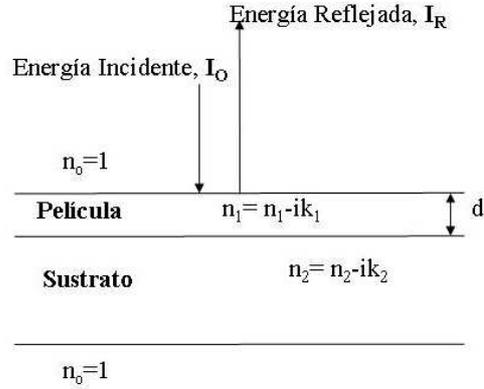


Figura B.2: Reflectancia normal de una película delgada (1) de espesor  $d$  sobre un sustrato (2) rodeado de aire ( $n_0 = 1$ ).

## B.1. Ecuaciones fundamentales

Considerar una película delgada de espesor  $d$ , con un índice de refracción complejo  $\hat{n}_1 = n_1 - ik_1$  sobre un sustrato con  $\hat{n}_2 = n_2 - ik_2$ , y la superficie de la película en contacto con el aire, el cual tiene un índice de refracción  $n_0$ . La Figura (B.2) muestra esquemáticamente la reflectancia normal  $R \equiv I_R/I_o$  de la película que puede ser detectada por un espectrofotómetro UV-VIS-NIR.

Al tomar en cuenta las amplitudes de los rayos transmitidos y reflejados sucesivamente en términos de los coeficientes de Fresnel, la reflectancia normal,  $R$ , de una capa absorbente sobre un sustrato absorbente está dado por [56],

$$R = \frac{(g_1^2 + h_1^2)x^{-1} + (g_2^2 + h_2^2)x + A \cos 2\gamma_1 + B \sin 2\gamma_1}{x^{-1} + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2)x + C \cos 2\gamma_1 + D \sin 2\gamma_1} \quad (\text{B.3})$$

donde:

$$g_1 = \frac{n_o^2 - n_1^2 - k_1^2}{(n_o + n_1)^2 + k_1^2}, \quad (\text{B.4})$$

$$g_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 + k_1^2 - k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}, \quad (\text{B.5})$$

$$h_1 = \frac{2n_o k_1}{(n_o + n_1)^2 + k_1^2}, \quad (\text{B.6})$$

$$h_2 = \frac{2(n_1 k_2 - n_2 k_1)}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}, \quad (\text{B.7})$$

## **B.2 Región de longitud de onda 1000 a 2500 nm: absorción constante**

$$x = \exp\left(-\frac{4\pi k_1 d}{\lambda}\right), \quad \gamma_1 = \frac{2\pi n_1 d}{\lambda}, \quad (\text{B.8})$$

y

$$\begin{aligned} A &= 2(g_1 g_2 + h_1 h_2), & B &= 2(g_1 h_2 - g_2 h_1), \\ C &= 2(g_1 g_2 - h_1 h_2), & D &= 2(g_1 h_2 + g_2 h_1). \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

En general, estas expresiones son validas para películas delgadas, pero su uso no es tan simple como uno puede desear. En ciertas regiones de longitud de onda, algunas consideraciones pueden asumirse para simplificar las ecuaciones.

En seguida discutiremos la forma para obtener el índice de refracción complejo de los espectros de transmitancia y reflectancia en rangos específicos de longitud de onda. Iniciaremos a longitudes de onda grandes, rango en el cual la absorción es constante (1000 a 2500 nm) y después el rango óptico e infrarrojo cercano (300 a 1000 nm).

## **B.2. Región de longitud de onda 1000 a 2500 nm: absorción constante.**

Para una oblea de silicio cristalino, el coeficiente de absorción  $\alpha_2 = (4\pi k_2/\lambda)$  varía de  $10^2$  a  $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  en el rango de 1000-1300 nm [52], el cual significa que  $k_2$  cambia de  $6 \times 10^{-4}$  a  $4 \times 10^{-10}$  en el mismo intervalo de longitud de onda. Para longitudes más grandes que 1300 nm, el valor de  $k_2$  es aún más pequeño. Considerando que en el caso de películas de silicio poroso sobre su sustrato de silicio,  $n_1$  es más grande que 1.0, y  $n_2$  es alrededor de 3.4 en la región infrarrojo cercano, es valido asumir que  $k_2^2/(n_1 + n_2)^2 \approx 0$  en la región infrarrojo cercano. Por otro lado, películas de silicio poroso muestran un alto valor de coeficiente de extinción ( $k_1$ ) comparado con el silicio; el máximo valor para  $k_1$  podría ser alrededor de 0.07 at 800 nm para una muestra de silicio poroso de porosidad de 50% [57]. A 1600 nm,  $k_1$  podría ser alrededor de 0.0025 para una película de silicio poroso con una porosidad de 29% [49]. Desde  $n_o=1$ ,  $n_2=1.2$ ,  $n_3 = 3.4$ , entonces  $k_1^2/(n_1 + n_2)^2 = 2.3 \times 10^{-4}$ , y  $k_1^2/(n_0 + n_1)^2 = 10^{-3}$  son despreciable comparados con 1, nosotros proponemos en este caso que  $k_1^2/(n_1 + n_2)^2 \ll 1$ ,  $k_1^2/(n_0 + n_1)^2 \ll 1$  y  $k_1 k_2/(n_1 + n_2)^2 \ll 1$ . Por lo tanto, puede demostrarse que la influencia de B y D en la Ec. B.3 puede ser despreciable, si la diferencia entre  $n_1$  y  $n_0$  y entre  $n_2$  and  $n_1$  son significativamente grandes. Bajo estas condiciones,

## B.2 Región de longitud de onda 1000 a 2500 nm: absorción constante

la Ec. (B.3) llega a ser:

$$R \approx \frac{g_1^2 + g_2^2 x^2 + xA \cos 2\gamma_1}{1 + g_1^2 g_2^2 x^2 + xA \cos 2\gamma_1} \quad (\text{B.10})$$

con

$$g_1 \approx \frac{n_0^2 - n_1^2}{(n_0 + n_1)^2} = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, \quad (\text{B.11})$$

$$g_2 \approx \frac{n_1^2 - n_2^2}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, \quad (\text{B.12})$$

y

$$A \approx C \approx 2g_1 g_2. \quad (\text{B.13})$$

$n_0=1$ ,  $n_1 = n$ , y  $n_2 = s$ , entonces

$$g_1 = \frac{1 - n}{1 + n} \quad \text{and} \quad g_2 = \frac{n - s}{n + s}. \quad (\text{B.14})$$

puede demostrarse que el mínimo de  $R$  ocurre en  $\cos 2\gamma_1 = -1$  y el máximo de  $R$  en  $\cos 2\gamma_1 = 1$ . Entonces,

$$R_{min} = R(\cos 2\gamma_1 = -1) = \frac{(g_1 - g_2 x)^2}{(1 - g_1 g_2 x)^2} \quad (\text{B.15})$$

y

$$R_{max} = R(\cos 2\gamma_1 = 1) = \frac{(g_1 + g_2 x)^2}{(1 + g_1 g_2 x)^2}. \quad (\text{B.16})$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \text{para } R_{min}, \quad 2\gamma_1 &\equiv \frac{4\pi nd}{\lambda} = (2m + 1)\pi, \quad m = 0, 1, 2, 3... \\ &\frac{2nd}{\lambda} = (m + 1/2) \quad m = 0, 1, 2, 3... \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

$$\begin{aligned} \text{para } R_{max}, \quad 2\gamma_1 &\equiv \frac{4\pi nd}{\lambda} = (2m)\pi, \quad m = 0, 1, 2, 3... \\ &\frac{2nd}{\lambda} = m \quad m = 0, 1, 2, 3... \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

Al seguir el trabajo de Manificier et al. [68] y Swanepoel[58],  $R_r$  está definido como:

$$\frac{1}{R_r} = \frac{R_{max} - R_{min}}{R_{max} R_{min}}. \quad (\text{B.19})$$

## B.2 Región de longitud de onda 1000 a 2500 nm: absorción constante

Sustituyendo las Ecs. (B.15) y (B.16) dentro de la Ec.(B.19), tenemos:

$$\frac{1}{R_r} = \frac{4g_1g_2(1 - g_1^2 - g_2^2x^2 + g_1^2g_2^2x^2)x}{g_1^4 - 2g_1^2g_2^2x^2 + g_2^4x^4}. \quad (\text{B.20})$$

La Ec. (B.20) tiene dos variables desconocidas:  $n$  (a través de  $g_i$ ) y  $x$  como una función de  $\lambda$ . Swanepoel [58] usó la misma ecuación para calcular  $n$  y  $d$  de una película delgada transparente ( $k_1 \approx 0$ ) en la región infraroja cercana, asumiendo que  $x \approx 1$  en la Ec. (B.20). Para una película de silicio poroso,  $x$  puede ser notablemente menor a 1 en la región donde el índice de refracción es constante ( $\lambda \in [1000, 2500] \text{ nm}$ ). Para llevar a cabo los cálculos, se asume que  $x$  tiene un valor constante para cada muestra de silicio poroso en esta región de longitud de onda. Entonces, dado un valor de  $x$  se sustituye en la Ec. (B.20) para calcular  $n$ .

El criterio de un buen valor de  $n$  está basado en cómo el espesor deducido en la región infraroja está cercano a su valor experimental, el cual será llamado  $d_{exp}$  y puede medirse con *SEM* o con el método de diferencia de peso.

Los detalles del procedimiento para el cálculo de  $n$  y  $d$  es similar al presentado en Ref. [58], el cual se muestra enseguida:

- Calcular  $R_r$  usando la Ec. (B.19) con los valores experimentales  $R_{min}$  y  $R_{max}$  a la misma  $\lambda$  (considerando que el desarrollo de estas dos funciones son continuas de  $\lambda$  [68]).
- Tomar un valor de  $x$ , por ejemplo 0.8, entonces calcular  $n$  con la Ec.(B.20) usando el valor de  $R_r$  y un valor dado para  $s$ . Los valores obtenidos de  $n$  serán llamados  $n_1$ .
- Calcular  $d$  con el valor de  $n_1$ , el cual será llamado  $d_1$ . Si  $n_j$  y  $n_{j+1}$  son los índices de refracción a dos máximos (o mínimos) reales a  $\lambda_j$  y  $\lambda_{j+1}$ , la Ec. (B.18) o (B.16) da la primera estimación del espesor de la película.

$$d = \frac{\lambda_j \lambda_{j+1}}{2(\lambda_j n_{j+1} - \lambda_{j+1} n_j)}. \quad (\text{B.21})$$

La Ec. (B.21) es muy sensible a variaciones de  $n$ , y el cálculo de  $d$  es inexacto. Por lo que es requerido un valor promedio de  $d_1$  ( $\overline{d_1}$ ) y nosotros proponemos calcularlo de la siguiente manera:

- Usamos el valor de  $n_1$  y  $\overline{d_1}$  en la Ec. (B.16) (o (B.18) para obtener valores exactos de  $m$ , llamado  $m_{ac}$ .

- Usando  $m_{ac}$  y  $n_1$  otra vez la Ec. (B.16) (o (B.18)) para obtener valores exactos de  $d$ , llamado  $\overline{d}_2$ . Deberá tomarse en cuenta el conjunto de valores de  $m$  que de una dispersión más pequeña de  $\overline{d}_2$ .
- Usando  $m_{ac}$  y  $\overline{d}_2$ ,  $n$  puede calcularse otra vez para cada  $\lambda$  con Ec. (B.16) (o (B.18)) y es llamado  $n_2$ .

con este valor, el procedimiento puede lograrse en una manera iterativa. Al inicio del procedimiento, el valor de  $x$  se escoge de una manera arbitraria, por lo tanto, el valor obtenido de  $\overline{d}_2$  puede ser muy diferente del espesor experimental  $d_{exp}$ . En este caso se tiene que escoger un nuevo valor de  $x$  y sustituirlo nuevamente en la Ec. (B.20), siguiendo el mismo procedimiento mencionado arriba para obtener un nuevo valor de  $\overline{d}_2$ . Este procedimiento continua hasta que  $\overline{d}_2$  es cercano al espesor experimental  $d_{exp}$  de acuerdo a las expectativas. Entonces el valor de  $n_2$  será el valor estimado de  $n$ .

### **B.3. Región de longitud de onda 300 a 1000 nm: región de alta absorción.**

En la región de longitud de onda de 300 a 1000 nm el silicio y el silicio poroso presentan absorción. Por lo que la suposición de un valor constante para  $x$ , en este rango de longitud de onda, no es valido y la Ec.(B.20) no puede usarse para resolver el valor de  $n$ . Sin embargo, la Ec. (B.21) puede dar una aproximación de los valores de  $n$  de las muestras de silicio poroso sobre silicio, considerando las interferencias observadas en el espectro de reflectancia, empezando con el valor de  $n$  a 1000 nm obtenido de la región constante. Esto es valido sólo si  $n$  no cambia demasiado en la región de  $[\lambda_j, \lambda_{j+1}]$ . Pero cuando las interferencias desaparecen en la zona UV, la Ec.(B.21) pierde su utilidad.

De acuerdo con Torres-Costa et al. [57], un acercamiento de  $n$  puede usarse en el rango de longitudes cortas, donde las interferencias disminuyen debido a las pérdidas de absorción de la capa porosa. En este regimen de alta absorción (usualmente abajo de 475 nm), se asume que toda la luz detectada llega desde la reflexión de la interfase aire/SP, donde la luz es completamente absorbida en la capa de silicio poroso. En este caso, podemos usar una simple expresión para  $n$  a un haz incidente [57]:

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}, \quad 300nm \leq \lambda \leq 457nm. \quad (B.22)$$

Por otro lado, en la región de longitud de onda VIS-NIR, el  $S_i$  muestra un incremento del índice de refracción cuando  $\lambda$  decrece. El uso de la Ec. (B.1) en la zona de interferencias da valores de  $n$  con un error grande. Swanepoel [58] sugiere la siguiente función de extrapolación para estimar  $n$ :

$$n = a/\lambda^2 + c, \quad 475nm \leq \lambda \leq 1000nm. \quad (B.23)$$

El valor de  $a$  y  $c$  pueden encontrarse tomando los valores de  $n$  a  $\lambda = 1000 \text{ nm}$  y a  $\lambda = 475 \text{ nm}$  obtenidos de las Ecs. (B.20) y (B.22), respectivamente.

## **B.4. Coeficiente de extinción ( $k$ ) del silicio poroso.**

De acuerdo con la Ec. (B.8), el coeficiente de extinción  $k_1$  de la capa porosa está relacionada con  $x$  y  $d$  para cada valor de  $\lambda$ . Para simplificar el procedimiento para calcular  $n$ , el valor de  $x$  en la Ec. (B.20) se considera constante en la región de longitud de onda de 1000-2500  $nm$  como se mencionó en la subsección anterior. Así que en esta región, sólo se obtendrá un valor promedio de  $k$  con el método aquí propuesto. Sin embargo, esto es útil para compararlo con los valores experimentales de  $k$  reportados en las Ref. [10], [70]-[57].

En general si los valores de  $n$  para una muestra de silicio poroso han sido obtenidas de la Ec. B.20 en el rango de 1000 a 2500  $nm$  y desde Ecs.(B.22) y (B.23) en la región de longitud de onda de 300 a 1000  $nm$ , entonces el coeficiente de extinción  $k_1$  de la misma muestra podría calcularse numéricamente resolviendo la Ec. (B.3) con los valores de  $R$ ,  $d$ ,  $n_0$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  y  $k_2$  como funciones de  $\lambda$ .

---

## Bibliografía

---

- [1] J. Zhao, a. Wang, M. A. Green, Prog. Photovoltaics Res. Appl. 7 (1999) 471.
- [2] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, Science 258 (1992) 1474.
- [3] C.J. Brabec, F. Padinger, J.C. Hummelen, A. Dhanabalan, R.A.J. Jassen y N.S. Sariciftci, Synthetic Metals 102 (1999) 861
- [4] C.J. Brabec, S.E. Shaheen, T. Fromherz, F. Padinger, J.C. Hummelen, A. Dhanabalan, R.A.J. Jassen y N.S. Sariciftci, Synthetic Metals 121 (2001) 1517.
- [5] D. Gebeyehu, C.J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, D. Babdt, H. Schindler, N.S. Sariciftci, Synthetic Metals 118 (2001) 1.
- [6] G. Horowitz y F. Garnier, Energy Material 13 (1986) 47.
- [7] D. Gebeyehu, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, D. Vangeneugden, R. Kiebooms, D. Vanderzande, F. Kienberger, H. Schindler, Synthetic Metals 125 (2002) 279.
- [8] P. Chartier, H. Nguyen Cong, C. Sene, Solar Energy Materials and Solar Cells 52 (1998) 413.
- [9] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, Science 295 (2002) 2425.
- [10] O. Bisi, Stefano Ossicini, L. Pavesi, Surface science reports 38 (2000) 1.

- 
- [11] C. Rotaru, N. Tomozeiu, G. Craciun, *Journal of Molecular Structure* 480-481 (1999) 293.
- [12] H.Hu, M.Trejo, M.E.Nicho, J. M. Saniger y A. García-Valenzuela, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 82 (2002) 14.
- [13] M. E. Rincón, H. Hu, G. Martínez, R.Suárez y J.G. Bañuelos, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 77 (2003) 239.
- [14] M. E. Rincón, H. Hu, G. Martínez, *Synthetic Metals* 139 (2003) 63.
- [15] L. Hechavarría, H. Hu y M. E. Rincón, *Thin Solid Films* 441(2003) 56.
- [16] V. L. Colvin, M. C. Slamp, A. P. Alivatos, *Nature* 370 (1994) 354.
- [17] J. D. Moreno, M.L. Marcos, F. Agulló- Rueda, *Thin Solid Films* 348 (1999) 152.
- [18] R. Radhakrishnan, S.D. Deshpande, *Materials Letters* 48 (2001) 144.
- [19] T.P. Nguyen y P. Le Rendu, M. Lakehal, P. Joubert, P. Destruel, *Materials Science and Engineering B69-70* (2000) 177.
- [20] T.P. Nguyen y P. Le Rendu, *Journal of Porous Materials* 7 (2000) 393.
- [21] N. Errien, G. Froyer, G. Louarn, P. Retho, *Synthetic Metals* 150 (2005) 255
- [22] K. G. Jung, J. W. Schultze, M. Thönissen, H. Münder, *Thin Solid Films* 255 (1995) 317.
- [23] V.P. Parkhutik, R. Diaz Calleja, E.S. Matveeva, J.M. Martinez-Duart, *Synthetic Metals* 67(1994)111.
- [24] T.P. Nguyen, P.L. Rendí, *Physica E* 17 (2003) 664.
- [25] A. Bsiesy, Y.F. Nicolau, A. Ermoliefert, F. Muller, F. Gaspard, *Thin Solid Films* 255 (1995) 43.
- [26] G. Smestad, M. Kunst, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 26 (1992) 277.
- [27] P. Vitanov, M. Kamenova, N. Tyutyundzhiev, M. Delibasheva, E. Goranova, M. Peneva, *Thin solid Films* 297 (1997) 299.

- [28] S.M. Sze. *Physic of semiconductor device*, Jhon Wiley and Sons. N. York 1981.
- [29] K. L. Chopra, *Thin Film Solar Cells*. Plenum press. N. York and London 1983.
- [30] D. P. Halliday, E. R. Holland, J. M. Eggleston, P.N. Adams, S.E. Cox, A.P. Monkman, *Thin Solid Films* 276 (1996) 299.
- [31] W. Li, I. Andrienko y D. Haneman, *Journal of Applied Physics* 88 (2000) 316.
- [32] J. Antipán Lara, P. Kathirgamanathan, *Synthetic Metals* 110 (2000) 233.
- [33] N. Camaioni, G. Beggiato, G. Casalbore-Miceli, M.C. Gallazi, A. Geri, A. Martelli, *Synthetic Metals* 85 (1997) 1369.
- [34] T. Skotheim, O. Inganäs, J. Prejza y I. Lundström, *Proceedings of the International Conference on Low-Dimensional Conductors* 83 (1982) 329.
- [35] I. Musa, W. Eccleston, *Thin Solid Films* 343-344 (1999) 469.
- [36] Y. Shen, M. Wan, *Synthetic Metals* 98 (1998) 147.
- [37] L.T. Canham *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1046
- [38] D. Bellet y L. Canham *Adv. Mater.* 10 (1998) 487.
- [39] K. L. Barla, R. Herino, G. Bonchil, J. C. Pfister y A. J. Freund A. J., *Cryst. Growth* 68 (1984) 727
- [40] V. Lehmann, *Electrochemistry of silicon*, Wiley-VCH Verlag GmbH, D-6946 Weinheim, 2002.
- [41] P.M. Fauchet, L. Tsybescov, S.P. Duttagupta y K. D. Hirshmann, *Thin solid films* 297 (1997) 254.
- [42] K.H Beckmann, *Surface Science* 3 (1965) 314.
- [43] N. S. Sariciftci A.J. Heeger, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 1 John Wiley & Sons, New York 1997.

- 
- [44] A.F. Díaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 197 (1979) 635.
- [45] S. Machida, S. Miyata and A. Techagumpuch, *Synthetic Metals* 31 (1989) 311.
- [46] J. Kanicki, in: T.A Skotheim (Ed.), *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York 1985.
- [47] J. F. Rabek, J. Lucki, H. Kereszti, B. Krische, B. J. Qu y W. F. Shi, *Synthetic Metals* 45 (1991) 335
- [48] I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent y P.A. Badoz, *Appl. Phys Lett.* 62 (1993) 1155.
- [49] K. Kordás, A. Edit Pap. S. Beke, S. Leppävuori, *Optical Materials* 25 (2004) 251.
- [50] R. L. Smith, S.D. Collins, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) R.
- [51] I. Mártil and G. González Díaz, *Am. J. Phys.* 60 (1992) 83.
- [52] D.K Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, second edition, John Willey & Sons, INC, New York, 1998.
- [53] Z. C. Feng y R. Tsu, *Porous Silicon*, World Scientific, London, 1994.
- [54] C. Peng, K.D. Hirschman, y P.M. Fauchet, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 295.
- [55] J. E. Lugo, J. A. del Río, J. Tagüeña-Martínez, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 52 (1998) 239.
- [56] O. S. Heavens, *Optical properties of thin solid films*, Dover Publications, Inc., New York, 1965.
- [57] V. Torres-Costa, R. Gago, R.J. Martín-Palma, M. Vinnichenko, R. Grötzschel, J.M. Martínez-Duart, *Materials Science and Engineering C* 23 (2003) 1043.
- [58] R. Swanepoel, *J. Physic E: Sci. Instruments* 6 (1983) 1214.
- [59] A. Henglein y B. Bunsen. *Ges, Phys. Chem.* 86 (1982) 241.

- 
- [60] P. J. Sebastian, A. Sánchez-Juárez y P.K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* 11 (1996) 1090.
- [61] R.F. Pierret y G. W. Neudeck, *The PN Junction Diode*, 2a. Edición, Addison- Wesley Publishing Company, Inc New York, 1989.
- [62] O. H. Salinas, C. López-Mata, H. Hu, M. E. Nicho, A. Sánchez, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 760.
- [63] E.H. Rhoderick y R.H. Williams, *Metal-Semiconductor contacts*, second edition, Oxford Science publications, New York, 1988.
- [64] F. Yan, X-M Bao and T. Gao, *Sol. State Communications* 91 (1994) 341.
- [65] X. Wang, D. Huang, L. Ye, M. Yang, P. Hao, H. Fu, X. Hou y X. Xie, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 1265.
- [66] S.L. Zhang, K.S. He, Y.T. Hou, B.D. Qian, P. Diao y S.S. Cai, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 642.
- [67] J. Tagüeña-Martínez, J.A del Río y J.E. Lugo, *Phys. Stat. Sol. (a)* 182 (2000) 291.
- [68] J.C. Manificier, J. Gasiot y J.P Fillard, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 9 (1976) 1002.
- [69] M. Toledo-Solano, Y.G. Rubo, J.A. del Río, M.C. Arenas, *Phys. Status Solidi C2* (2005) 344.
- [70] M. Gaillet, M Guendouz, M. Ben Salah, B. Le Jeune, G.le Brun, *Thin Solid Films* 455-456 (2004) 410.