



62.15 FÍSICA III D (CURSO 2)

Semiconductores para la conversión de energía solar

Padrón	Alumno	Dirección de correo
101148	Feijoo, Sofia	sfeijoo@fi.uba.ar
101456	Pérez Andrade, Violeta	viperez@fi.uba.ar

Índice

1. Introducción	2
2. Semiconductores	2
2.1. Semiconductores extrínsecos de tipo n	4
2.2. Semiconductores extrínsecos de tipo p	5
2.3. Aplicaciones	6
3. Celda fotoelectroquímica	6
4. Características del semiconductor	8
5. Óxidos metálicos: TiO_2	10
6. Conclusiones	11

1. Introducción

Dadas sus características, los semiconductores tienen muchas aplicaciones tecnológicas. Aunque la mayoría de estas aplicaciones son relacionadas a la electrónica (por ejemplo diodos, transistores, circuitos integrados o sensores) también aportan al proceso de obtención de energía solar. Este trabajo pretende comprender cuál es el rol de los semiconductores en las celdas solares fotoelectroquímicas.

2. Semiconductores

La teoría de bandas[1] nos permitió clasificar a los sólidos en conductores, semiconductores y aislantes. Sin embargo, este modelo no especifica por qué un material es un buen conductor y otro es un aislante. La conductividad (y su recíproca, la resistividad) varía enormemente de los buenos aislantes a los buenos conductores.

Los conductores son materiales que disponen una gran cantidad de electrones libres los cuales pueden moverse a través del mismo. Todos los metales son conductores, especialmente los metales nobles.

Por el contrario, un material aislante no conduce la electricidad como por ejemplo los plásticos, el vidrio o la madera.

Un material semiconductor es tal que bajo ciertas circunstancias permite el paso de corriente eléctrica, mientras que bajo otras diferentes impide el paso de la corriente eléctrica funcionando como un aislante. En resumen, un semiconductor es todo aquel material que puede actuar, dependiendo de las circunstancias dadas, como un conductor o como un aislante. Estas circunstancias son varios factores como por ejemplo la temperatura ambiente, el tipo de estructura atómica del material o el campo eléctrico o magnético al que esté sometido. De esta forma, existen varios materiales semiconductores, aunque los más destacados suelen ser el silicio (Si) y el germanio (Ge) por su vasto uso industrial.



Figura 1: Clasificación de sólidos según las bandas de energía

En la Figura 1 vemos las bandas de energía para cada tipo de sólido, incluida la banda prohibida que da lugar a la *energy gap* E_g . Como la banda de valencia siempre estará completa, la banda de conducción es la que nos permite clasificar a los sólidos. En los conductores la banda de conducción se encuentra parcialmente llena, por lo que los electrones que se encuentren en esta banda podrán ser acelerados por un campo eléctrico y así contribuir a la conducción. También en conductores puede darse un solapamiento entre las dos bandas (como se ve en la Figura 1) que favorecerá a la conducción.

Llamaremos semiconductor a un material con la banda de valencia completa pero la banda de conducción totalmente vacía. En el medio de ambas bandas se encuentra la banda prohibida con un intervalo de energía llamado *energy gap* (E_g). Y cuando esta banda prohibida es lo suficientemente grande como para que la probabilidad de que un electrón pase de la banda de valencia a la de conducción sea nula, el material será un aislante.

Los semiconductores a su vez se dividen en intrínsecos y extrínsecos según su concentración de impurezas. Los primeros son puros y al aplicarse una diferencia de potencial (a temperaturas mayores a 0°K) podrán conducir corriente eléctrica manteniendo la misma cantidad de huecos que de electrones[2]. Además, en estos semiconductores la energía de Fermi se encuentra cerca de la banda prohibida y su conductividad es baja. Para estos semiconductores su energía de Fermi está ubicada entre la energía del mayor nivel de la banda de valencia (BV) y la energía del menor nivel de la banda de conducción (BC). Como el ancho de la banda de energía prohibida es muy pequeño, muchos electrones se excitan térmicamente de la banda de valencia a la banda de conducción, que si está llena al aplicarle un pequeño voltaje se producirá una corriente. La conductividad de los semiconductores depende mucho de la temperatura y se incrementa con esta.

Sin embargo, para este trabajo haremos foco en los semiconductores del segundo tipo. Como la conductividad de los semiconductores intrínsecos es baja a temperatura ambiente, se les suelen agregar impurezas conformando así los semiconductores extrínsecos. Este proceso es conocido como dopaje el cual tiene como finalidad aumentar la conductividad de los materiales, para mejorar las propiedades físicas y eléctricas de estos. Al sustituir

un átomo de semiconductor intrínseco por un átomo de otro componente, mediante el dopaje, se pueden obtener dos tipos de semiconductores extrínsecos, dado que hay dos tipos distintos de dopantes: dadores (pueden donar sus electrones) y aceptores (pueden aceptar un electrón). De esta forma, los semiconductores con exceso de donantes son de tipo n mientras que los que tienen excesos de aceptores son de tipo p.[5] A continuación se detallan estos dos tipos.

2.1. Semiconductores extrínsecos de tipo n

Para este tipo, la configuración de la impureza viene dada por elementos pentavalentes; es decir, elementos con cinco electrones en la banda de valencia. En este caso, las impurezas que son incorporadas al semiconductor intrínseco son elementos como el fósforo (P), el antimonio (Sb) o el arsénico (As). Estos tienen un electrón de valencia adicional que, al no tener un enlace covalente al cual unirse, queda libre automáticamente para desplazarse a través de la red cristalina. En este caso, la corriente que circula a través del material lo hace a causa del excedente de electrones libres que proporciona el dopante y en este caso se dice que es de tipo n.

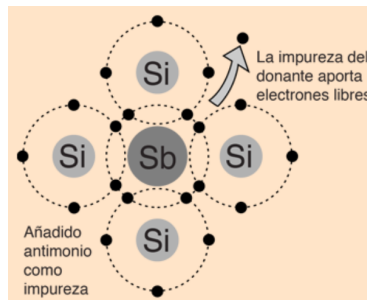


Figura 2: Configuración de la red de un semiconductor tipo n

El nivel de Fermi E_f en un semiconductor extrínseco será distinto al intrínseco. Es decir, el dopaje modifica E_f . En los semiconductores intrínsecos la cantidad de electrones y huecos era la misma, sin embargo en los semiconductores tipo n la cantidad de electrones libres es mayor que la cantidad de huecos. Estos electrones libres sobrantes tienen niveles de energía cercanos a la banda de conducción (llamados donador levels), por lo que los electrones pueden ser excitados hacia la banda de conducción no solo desde la banda de valencia sino también desde los niveles nuevos. Esto produce que el nivel de Fermi se desplace hacia arriba, más cerca de la banda de conducción.

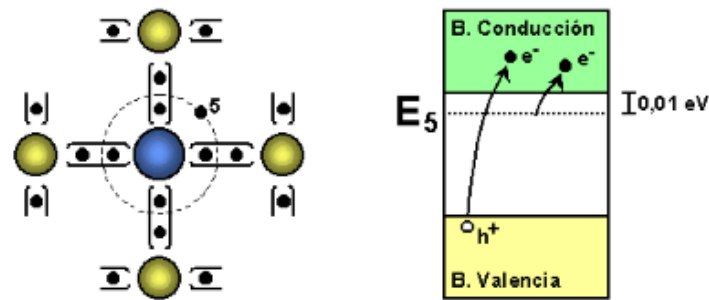


Figura 3: Bandas de conducción y valencia en semiconductores de tipo n

2.2. Semiconductores extrínsecos de tipo p

Para los semiconductores de este tipo, la impureza es un elemento semiconductor tri-valente, lo que significa que tiene tres electrones en su capa de valencia. Algunos ejemplos para el tipo p son el boro (B), el galio (Ga) o el indio (In). Al carecer de un electrón de valencia para formar los cuatro enlaces covalentes de un semiconductor intrínseco, el semiconductor tipo P tiene un vacío en el enlace faltante. En consecuencia, los electrones que no pertenecen a la red cristalina pasan a través de ese hueco portador de carga positiva. Debido a esta carga, este tipo de conductores se denomina con la letra “P” y, en consecuencia, se reconocen como aceptadores de electrones. El flujo de electrones por los huecos del enlace produce una corriente eléctrica que circula en sentido contrario a la corriente derivada de los electrones libres.

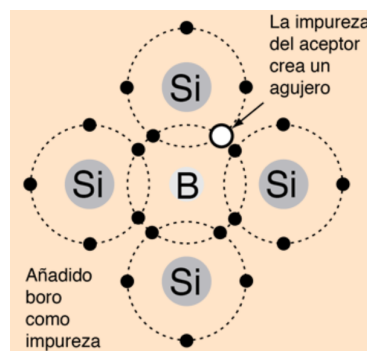


Figura 4: Configuración de la red de un semiconductor tipo p

Para este tipo de semiconductores, los huecos en exceso producidos por la impureza (también considerados como portadores de carga positivos) tienen niveles de energía cercanos a la banda de valencia y pueden aceptar electrones de esta. Consecuentemente, el nivel de Fermi es desplazado hacia la banda de valencia (Figura 5), quedando los huecos como los portadores mayoritarios.

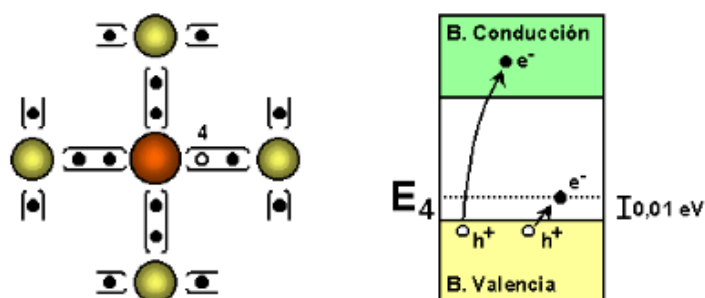


Figura 5: Bandas de conducción y valencia en semiconductores de tipo p

2.3. Aplicaciones

Por más de que no es el objeto de estudio del trabajo, se mencionan a continuación algunas aplicaciones de los semiconductores.

La aplicación más importante que tienen los materiales semiconductores son los diodos que son elementos capaces de convertir corriente alterna en corriente continua, proceso que se conoce como rectificación. Los diodos también son usados en los paneles solares y como emisores de luz LED.

Para el diseño de diodos, se forman junturas de semiconductores extrínsecos tipo P y tipo N. Al alternar elementos dadores y aceptores de electrones, se activa un mecanismo de equilibrio entre ambas zonas. De esta forma, los electrones y los huecos de las dos zonas se cruzan y se complementan donde sea necesario constituyendo así un campo eléctrico que induce la circulación de la corriente en un solo sentido; es decir, desde la zona N hacia la zona P.

Este es uno de los usos principales de los semiconductores pero también se utilizan en farmacología, circuitos integrados y láseres de estado sólido entre otras cosas. A continuación desarrollaremos el uso de semiconductores en celdas fotoelectroquímicas para la obtención de energía solar.

3. Celda fotoelectroquímica

Existen varios tipos de celdas fotoelectroquímicas. Una clasificación general se representa en la Figura 6, donde se dividen según el valor de la diferencia de energía de intercambio en las reacciones químicas en celdas fotovoltaicas y celdas fotoelectrosintéticas[3]. En las primeras el intercambio de energía libre de Gibbs en el electrolito es cero. En cambio en las fotoelectrosintéticas ocurre lo contrario: la energía libre de Gibbs es distinta de cero. Si dicho intercambio de energía es positivo decimos que ocurre un proceso de fotoelectrolisis,

mientras que si es negativo el proceso se denomina fotocatálisis.

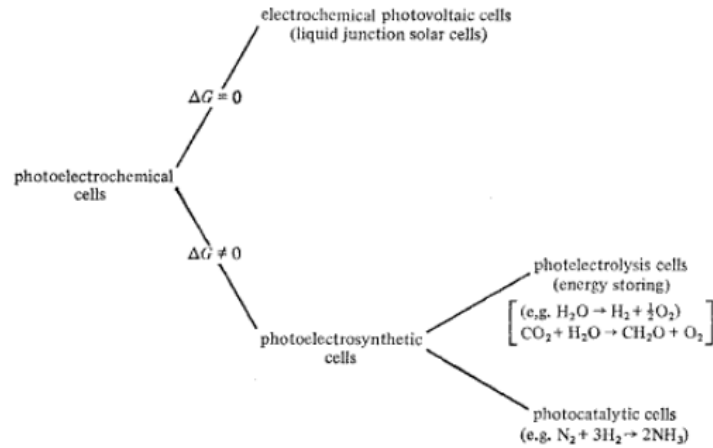


Figura 6: Clasificación de celdas

Nos centraremos en el estudio de las celdas fotoelectrosintéticas, las cuales basan su funcionamiento en el uso de semiconductores como electrodos (ánodos y/o cátodos) que al ser irradiados generan pares hueco-electrón, los cuales pueden migrar en la superficie del semiconductor y reaccionar con las especies absorbidas.

En la Figura 7 se muestra un diagrama de la celda. Está compuesta por un fotoánodo, un contraelectrodo de metal y un electrolito. La luz solar incide sobre el semiconductor, y este convierte los fotones incidentes (que tienen una energía mayor a E_g) en pares e^-/h^+ que se encontrarán en las bandas de conducción y valencia respectivamente, separados por un campo eléctrico. Así se produce un flujo de electrones a través del cable externo hacia el cátodo metálico.

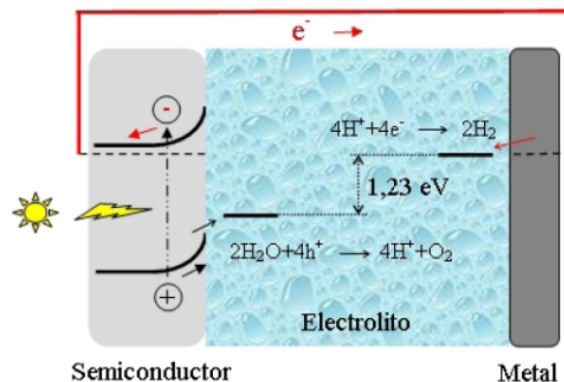
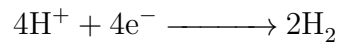
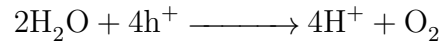


Figura 7: Celda fotoelectroquímica

Dentro del electrolito se producen reacciones redox. Los electrones en el metal reducen el agua para formar gas dihidrógeno (H_2) y los huecos en el semiconductor oxidan el agua para formar gas dióxígeno(O_2).



4. Características del semiconductor

Existen diversos factores a considerar a la hora de seleccionar el semiconductor adecuado para la conversión de energía solar. Algunos de ellos son la energía del band gap, la ubicación de los bordes de las bandas de valencia y de conducción, estabilidad, dopado o tipo características de la superficie.

El potencial químico de una especie es el trabajo necesario para agregar una partícula al sistema a temperatura y presión constante [4]. Si una especie se encuentra presente en dos fases contiguas separadas por una interfaz permeable, entonces el potencial de la especie deberá ser igual en ambas fases en el equilibrio. En el caso del semiconductor en contacto con el electrolito, los electrones deberán tener el mismo potencial electroquímico en la interfaz. Esto nos lleva a que el nivel de Fermi del semiconductor y el potencial de la reacción redox que ocurre en el electrolito deban coincidir. En caso en el que difieran inicialmente se genera una transferencia de carga entre fases.

Como se ve en la Figura 8, el campo eléctrico resultante en esta región de carga espacial produce que las bandas de conducción y valencia del semiconductor se curven. Cuantas más cargas se acumulen, mayor será el campo eléctrico resultante y mayor será el doblamiento de las bandas.

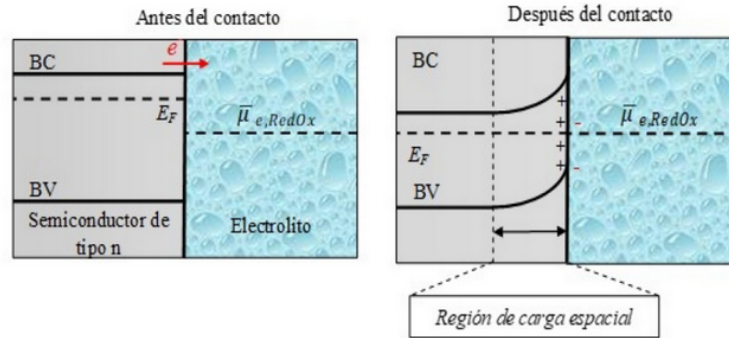


Figura 8: Doblamiento de bandas de un semiconductor tipo n en contacto con un electrolito. A la izquierda se muestran las bandas antes del contacto con el electrolito. A la derecha se observa la curvatura de la banda por efecto de la carga espacial una vez establecido el equilibrio.

A raíz de este fenómeno surge el potencial de banda plana E_{bp} , potencial en el cual las bandas no se doblan y no hay un campo eléctrico en el semiconductor. Este parámetro es de interés ya que se relaciona con el rendimiento del semiconductor en la celda fotoelectroquímica.

Además, el nivel de dopado influye en la carga espacial: a mayor cantidad de impurezas, más extensa será la carga espacial y se absorberá mayor parte de la luz incidente.

También es importante tener en cuenta la estabilidad del semiconductor. En materiales de tipo n, los huecos fotogenerados son capaces de oxidar al semiconductor y producir la degradación del mismo. Es por esto que, por ejemplo, cuando se quiere utilizar un óxido de titanio como material para el ánodo, TiO_2 es elegido por sobre TiO o Ti_2O_3 por ser la variante del óxido más estable.

Por otro lado, otra característica de los semiconductores que puede mejorar el rendimiento de la celda es la naturaleza de su superficie. Es usual el empleo de diferentes métodos de ataque químico para aumentar la porosidad de la superficie y lograr que mayor parte de la misma esté en contacto con el electrolito, favoreciendo las reacciones químicas.

Asumiendo que la energía en el borde de la banda de valencia en la interfase está lo suficientemente por debajo del nivel redox de Fermi para la oxidación del agua y que la energía en el borde de la banda de conducción está por encima del nivel redox de Fermi para la reducción de agua, se pueden obtener las diferencias de energías necesarias para realizar la división solar de agua[6]. En primer lugar, es necesaria una diferencia de energía de 1.23eV más los sobrepotenciales adicionales η entre el nivel redox de Fermi para la

reducción del agua $E_F(H_2/H_2O)$ y el nivel redox de Fermi para la oxidación del agua $E_F(H_2O/O_2)$. También es necesario un band gap mínimo de 2.1 eV entre los cuasi niveles de Fermi E_F^* (ver Figura 9).

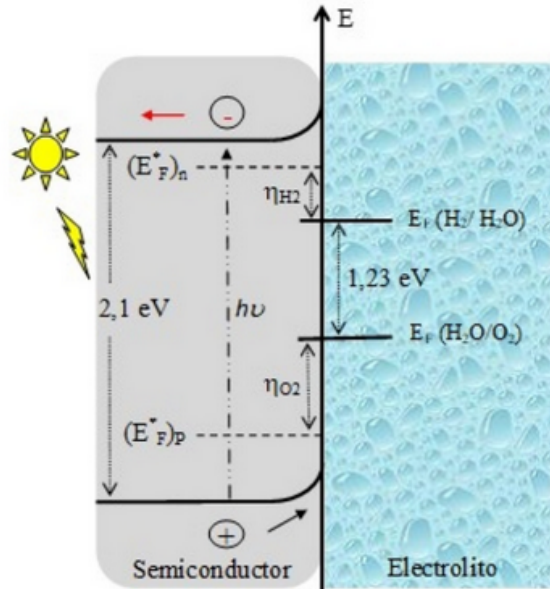


Figura 9: Condiciones ideales para que un semiconductor lleve a cabo la división fotocatalítica del agua

5. Óxidos metálicos: TiO_2

Los óxidos metálicos presentan estructuras electrónicas que van desde aislantes a semiconductores, metales y superconductores. Óxidos como MgO o Al_2O_3 son aislantes, por lo que sus bandas de valencia y de conducción están separadas por un band gap considerable. Además, la banda de valencia está ocupada principalmente por estados de oxígeno con alta estabilización. Por otro lado, los óxidos metálicos con band gap pequeño (semiconductores) poseen una banda de valencia con niveles de oxígeno desestabilizados y niveles metálicos estabilizados. Algunos ejemplos son TiO_2 o SnO_2 .

Si bien el semiconductor más utilizado en los convertidores de energía solar fotovoltaica es el de silicio, una alternativa competitiva es el titanio. Un fotoánodo en una celda fotoelectroquímica puede ser una placa de titanio recubierta por una película de óxido de titanio que la hace estable frente a la corrosión[7]. Es por esto que compite con el silicio, material que suele degradarse con la incidencia de la luz.

Aunque esta película es de baja conductividad eléctrica al comportarse como un semiconductor tipo n naturalmente, producido por una deficiencia de oxígeno (especie donora de electrones), es común la fabricación de TiO_2 tipo p para modificar sus propiedades físicas y químicas. La fabricación de este óxido metálico tipo p es posible a partir del dopaje del mismo: se agregan aceptores como Cr^{3+} , Fe^{3+} o Ni^{2+} . Esto facilitará el transporte de carga gracias a los niveles de energía adicionales nuevos dentro de la banda prohibida del óxido[8].

6. Conclusiones

Actualmente, la combustión de fósiles genera emisiones de gases tales como dióxido de carbono y monóxido de carbono entre otros gases que contribuyen a generar y potenciar el efecto invernadero, la lluvia ácida, la contaminación del aire, suelo y agua. Ante estas emisiones el hidrógeno se presenta como una alternativa como energía limpia. El uso del hidrógeno solamente emite vapor de agua como residuo. No obstante, si se analiza el ciclo de vida, las emisiones dependen del origen de la energía empleada para producir el hidrógeno. En la actualidad, mundialmente comienzan a haber normativas cada vez más estrictas en lo relativo a las emisiones, volviendo así una necesidad buscar alternativas a los combustibles fósiles. Por ejemplo, actualmente, la Unión Europea está desarrollando planes de implantación de hidrógeno a largo plazo.

Cuando se requiere un volumen de hidrógeno no muy elevado, este puede ser obtenido mediante electrólisis del agua. Reacción realizada en medio alcalino dado que en dicho medio se incrementa la conductividad eléctrica, el hidrógeno deberá luego ser purificado dado que contendrá impurezas de oxígeno más cierto nivel de humedad. El hidrógeno producido por electrólisis resulta al menos dos veces más caro que el obtenido por reformado del gas natural. Por este motivo, se desarrollaron otros procesos electrolíticos tales como la electrólisis en fase de vapor. Dado que el costo de electricidad que se utiliza en la electrólisis para producir H_2 a partir de H_2O sucede ser proporcional a la fuerza electromotriz de la celda, el costo disminuye con la temperatura. La celda se enfría al tratarse de un proceso endotérmico y se mantiene a temperatura constante aportando calor desde el exterior. Esto significa que el calor se convierte por vía electroquímica en H_2 sin pasar por un ciclo de Carnot, reduciendo de esta forma el costo en un 50 %.

Dicho esto, la conversión de energía solar mediante sistemas fotofísico y fotoquímico con semiconductores, no solamente genera beneficios socioeconómicos sino que en el orden local, la generación eléctrica proveniente de energías alternativas, implica la decisión de incluir la sustentabilidad en la generación con energías no convencionales. Las celdas fotoelectroquímicas constituyen una forma eficiente y relativamente económica para obtener hidrógeno a partir de agua y radiación solar. Es una tecnología accesible que puede desa-

rollarse con sencillez en nuestro país a partir de materiales ya probados y disponibles y otros en continua experimentación.

Referencias

- [1] N. Garcia, A. Damask. *Physics for Computer Science Students (1991)*, Cap. 24
- [2] L. Solymar, D. Walsh, A. Syms. *Electrical Properties of Materials*, Cap. 8
- [3] A.J. Nozik. *Photoelectrochemical Cells*
- [4] F.A. Filippin, H.J. Fasoli. *Sistemas fotofísico y fotoquímico con semiconductores para la conversión de energía solar*
- [5] W. Schmickler y E. Santos. *Interfacial electrochemistry* Cap. 2
- [6] X. Chen. *Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications*
- [7] F.A. Filippin, E. Santos, L.B. Avale. *Evaluación de las propiedades semiconductoras de la película de óxido de titanio sobre el sustrato de vidrio en una solución ácida diluida*
- [8] V.C. Anitha, A.N. Banerjee, S. Woo Joo. *Recent developments in TiO₂ as n- and p-type transparent semiconductors: synthesis, modification, properties, and energy-related applications*