

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOELECTRICAS DE CELDAS SOLARES DEL TIPO CdTe-ELECTROLITO *

Carlos Vázquez López

Departamento de Física, Instituto de Ciencias
Universidad Autónoma de Puebla

RESUMEN

Se realiza una tentativa de resumir algunos fenómenos relacionados al estudio de las celdas electrolíticas CdTe(n)/SnCl₂/Pt previamente reportado. Estas celdas son de bajo costo y eficientes, pero su fotocorriente decae después de algunas horas de operación.

El estudio sistemático de estas celdas solares incluye la caracterización eléctrica, la condición física en la interfase semiconductor-electrolito, y un análisis de los cambios que ocurren en ella durante la operación. Las mediciones de Espectroscopía Auger han mostrado difusión hacia afuera de Cd²⁺ y la formación de una capa de Te en la superficie del semiconductor. Además las mediciones de electrorreflectancia (ER) y de electroluminiscencia (EL) han determinado que este proceso de lugar a la formación de una región tipo p. La evolución de los espectros de ER mientras se desarrolla la región tipo p fué seguida y analizada. - Esta técnica ofrece la ventaja de fácil control y optimización de parámetros de crecimiento de la junta p-n. La influencia de la capa de Te sobre el funcionamiento de la celda solar se determinó mediante mediciones de la Fotorrespuesta Espectral.

ABSTRACT

An attempt is made to outline some phenomena related to the study of n CdTe/SnCl₂/Pt electrolytic solar cells previously reported. These low cost cells are efficient, but their photocurrent decays after a few hours of operation.

The systematic study of these solar cells includes the electrical characterization, the physical condition at the semiconductor-electrolyte interface, and the analysis of the interface changes during operation. Auger spectroscopy measurements have indicated diffusion of Cd²⁺ and the formation of a Te layer at the surface. Electroreflectance (ER) and electroluminescence measurements have further shown that this process results in the formation of a p-type region. The evolution of the

* Parte de este trabajo fue realizado en el CIEA del IPN, como requisito parcial para obtener el Doctorado en Física. Fue financiado parcialmente por el CONACyT, PNCB y Comisión Nacional de Energéticos (SEPAFIN).

ER spectra as the p-type region develops was followed and fully analyzed. This technique offers the advantage of easy control and optimization of the p-n junction growth parameter. The influence of the Te layer on the cell performance was determined from spectral response measurements.

I. INTRODUCCION

El estudio de celdas solares del tipo semiconductor-electrolito ha tenido recientemente un gran interés en el campo de conversión fotovoltaica de energía solar. Este hecho ha sido estimulado por la importancia actual del problema de la búsqueda de nuevas fuentes de energía, para complementar y eventualmente reemplazar los combustibles fósiles.

Aunque los sistemas fotoelectroquímicos para la conversión de energía solar han sido puestos en consideración recientemente, la investigación en esta área nació en 1839, cuando Becquerel⁽¹⁾ reportó la existencia del efecto fotovoltaico en una celda electrolítica con un electrodo de cloruro de plata. Este efecto no fué bien entendido, hasta que Brattain y Garret publicaron en 1955⁽²⁾ sus estudios sobre las reacciones fotoelectroquímicas que ocurren en la superficie de un electrodo de germanio.

El trabajo de Brattain y Garret fué seguido rápidamente por estudios de otros electrodos semiconductores⁽³⁾.

De gran importancia ha sido el trabajo de Gerischer⁽⁴⁾ sobre la cinética de la transferencia de electrones a través de una junta semiconductor-electrolito, y de la naturaleza de la capa espacial de carga adyacente a la superficie del semiconductor.

Alrededor de 1970 Honda y otros⁽⁵⁾ fueron los primeros en puntualizar la aplicación potencial de los sistemas fotoelectroquímicos para la conversión de la energía solar y de su almacenamiento mediante la fotoelectrólisis. La simplicidad de la construcción y las eficiencias de conversión potencialmente altas, debido a la transparencia del contacto líquido, contribuyeron al interés creciente por este tipo de celdas.

El problema más serio es la inestabilidad producida por reacciones electroquímicas estimuladas por la luz en la interfase semiconductor-electrolito. Este hecho es reflejado directamente en la corriente eléctrica obtenible, que decrece durante la operación de la celda solar.

Se ha demostrado con anterioridad que las celdas solares n CdTe-electrolito son muy promisorias⁽⁷⁾. Material policristalino da lugar a eficiencias del orden del 5%. Sin embargo estas celdas aunque son más estables que la mayoría de las reportadas hasta ahora, sufren también del proceso de fotodeterioración.

La caracterización eléctrica, la determinación de la condición física en la interfase semiconductor-electrolito y un estudio de los cambios que ocurren durante la operación de la celda⁽¹⁶⁾ son revisados en este trabajo.

La producción de corriente en la celda solar n CdTe-electrolito está asociada con la migración de iones de Cd hacia la solución y la formación de una capa de Te sobre la superficie del semiconductor. Mediciones de los perfiles de profundidad Auger determinaron el espesor de la región del semiconductor con déficit de Cd. Los espectros de electrorreflectancia (ER) y de electroluminiscencia (EL) establecieron la formación de una capa del tipo p en la región agotada de Cd, y hemos sido capaces de seguir y de interpretar la evolución de los espectros de ER. El análisis de la fotorrespuesta espectral ha revelado la influencia de la capa de Te sobre la eficiencia de la celda.

II. EXPERIMENTAL

A. La celda solar CdTe-electrolito

1. Preparación de las celdas solares

Muestras monocristalinas de CdTe(n) de un espesor aproximado de 1 mm y con una área transversal de .2 cm², fueron pulidas con syton, luego decapadas químicamente con K₂Cr₂O₇+H₂SO₄, y finalmente limpiadas con alcohol etílico bromado. Sobre una de las superficies de mayor área en las muestras se les preparó un contacto óhmico. Para hacer este contacto, se depositó sobre la superficie de la muestra un pequeño trozo de indio, y posteriormente el conjunto se calentó a 300°C en un vacío de aproximadamente 10⁻⁶Tor. A fin de poder conectar la celda al circuito eléctrico se soldó al indio un alambre de cobre. La muestra fué pegada con cera en el extremo de un tubo de vidrio pyrex, con el contacto óhmico dentro del

tubo. Las orillas del cristal se cubrieron también con cera. En estas condiciones el tubo de vidrio se puede introducir en la cámara de la celda electrolítica sin mojar el contacto óhmico. El ajuste entre el tubo y la cámara es hecho herméticamente mediante el uso de una junta B19 integrada en la cámara. Como se muestra en la Fig. 1, la cámara de la celda electrolítica contaba con un electrodo de platino platinizado y una ventana de cuarzo por donde se iluminaba la junta semiconductor-electrolito. El electrolito usado fue una solución acuosa saturada de SnCl_2 y acidificada con HCl para evitar hidrólisis.

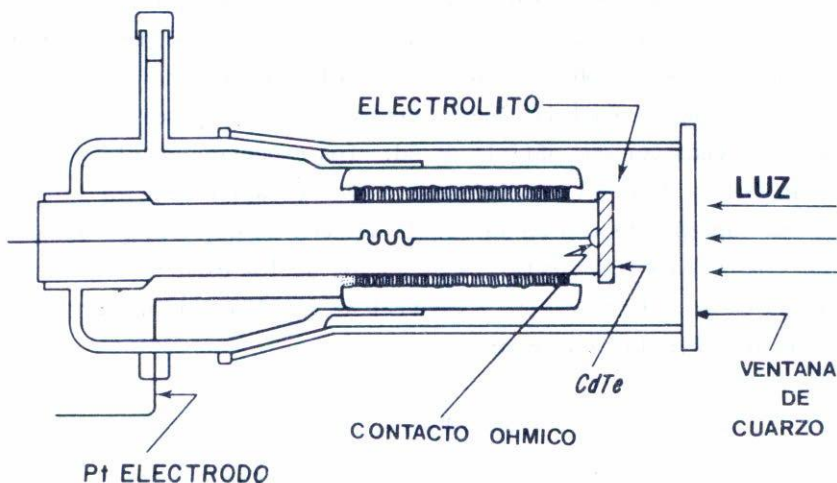


Fig. 1. Esquema de la celda solar n CdTe-electrolito

2. Caracterización de la celda solar

La característica I-V de las celdas se muestra en la Fig. 2. El semiconductor está a un potencial negativo en la polaridad directa. En esta Fig. 2 es fácil observar las propiedades rectificantes de la unión semiconductor-electrolito. Las mediciones de la capacitancia C de la unión fueron hechas en la misma muestra. Un gráfico de $1/C^2$ vs V se muestra en la Fig. 3. Esta gráfica determina una altura de la barrera de potencial $\phi = 0,96$ eV. En este experimento el voltaje (V) fue medido con respecto a un electrodo de calomel saturado.

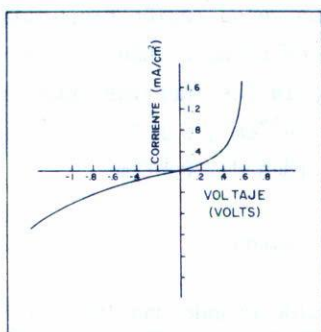


Fig. 2. Característica corriente-voltaje de una celda electrolítica de CdTe-SnCl₂.

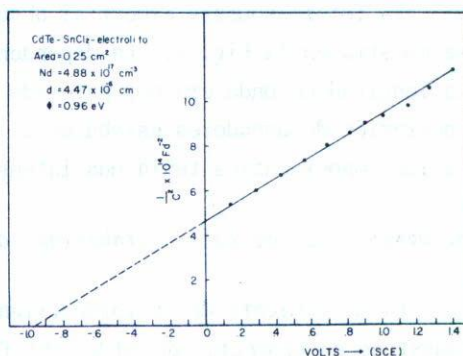


Fig. 3. Gráfica de $1/C^2$ vs. voltaje inverso de una celda electrolítica de CdTe-SnCl₂ recién preparada.

En una celda recién preparada fué medido el factor de llenado de la curva fotocorriente vs. fotovoltaje bajo la luz del sol (AM1 en México, D.F., 80 mW/cm²). Fueron usadas muestras con concentraciones de donadores de 6×10^{14} , 10^{16} y 5×10^{17} cm⁻³. Las muestras más eficientes fueron aquellas cuya concentración de donadores era de 6×10^{14} cm⁻³. La Fig. 4 muestra la fotocorriente vs el fotovoltaje para estas celdas. Eficiencias del 5% fueron obtenidas en estas condiciones.

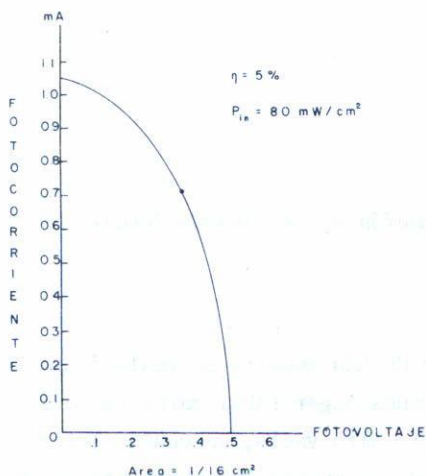


Fig. 4. Característica de potencia de una celda electrolítica recién preparada. Condición AM1 en México D.F., 80 mW/cm².

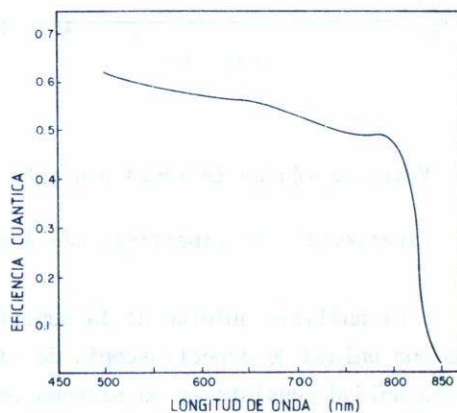


Fig. 5. Respuesta espectral absoluta de una celda electrolítica recién preparada.

La fotorrespuesta espectral absoluta de una celda recién preparada se muestra en la Fig. 5. La dependencia de la eficiencia cuántica con la longitud de onda era muy parecida entre sí para las muestras cuya concentración de donadores estaba en el rango $6 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$, $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. La luz monocromática tenía una intensidad del orden de $20 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

3. Descripción de la inestabilidad de la celda solar

El decaimiento de la fotocorriente fué medido usando una lámpara de tungsteno de proyector de 30 W. El flujo incidente de luz en la superficie de la muestra era de $60 \text{ mW}/\text{cm}^2$ aproximadamente. La Fig. 6 muestra la corriente en corto circuito en función del tiempo de iluminación. Esta curva fué obtenida por pasos entre los experimentos de ER descritos más adelante.

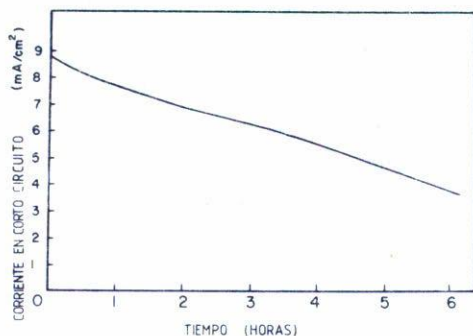


Fig. 6. Fotocorriente en corto circuito vs. tiempo para una celda operando bajo una iluminación de $60 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

B. Verificación de la junta p-n y la formación de una capa de telurio.

1. Experimentos de espectroscopía Auger.

El análisis químico de la superficie de una muestra se realizó usando una unidad de espectroscopía de electrones Auger (AES) marca Balzers. Esta unidad consiste en un sistema de ultra alto vacío, un cañón electrónico para la excitación de la superficie de la muestra y un analizador de energías para la detección de los electrones secundarios. Dado que los electrones provenientes de procesos Auger están sobrepuestos en un fondo de la señal continua mucho más grande, estos electrones se detectan más

fácilmente diferenciando la señal del detector en función de la energía. Esto se hace por técnicas de modulación, superponiendo un voltaje pequeño ac en el voltaje selector de energías, y detectando en forma sintonizada la salida del multiplicador de electrones, como se muestra en la Fig. 7. La magnitud de la señal pico a pico obtenido de esta manera se relaciona directamente con la concentración superficial del elemento que produce los electrones Auger.

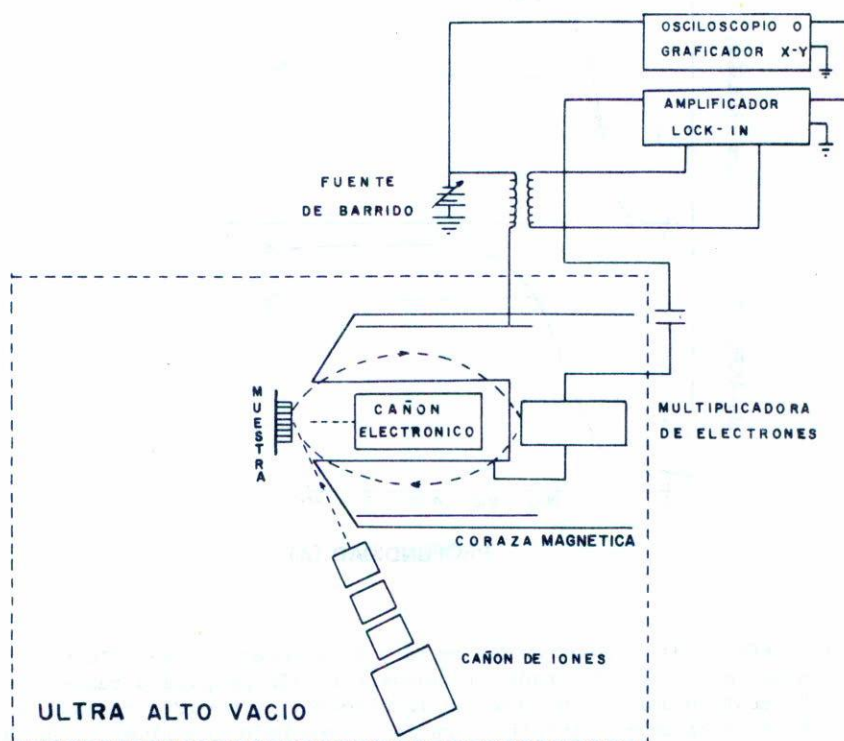


Fig. 7. Esquema del equipo usado en las mediciones de espectroscopía de electrones secundarios Auger.

La Fig. 8 muestra las amplitudes pico a pico de las señales de Te y de Cd, como función de la profundidad. La Fig. 8a corresponde a una muestra recién preparada que fue sumergida en el electrolito durante 5 horas en lo obscuro. Las Figs. 8b y 8c corresponden a unas muestras que fueron iluminadas en corto circuito durante 1 y 8 horas, respectivamente, con la lámpara de tungsteno de 30 W.

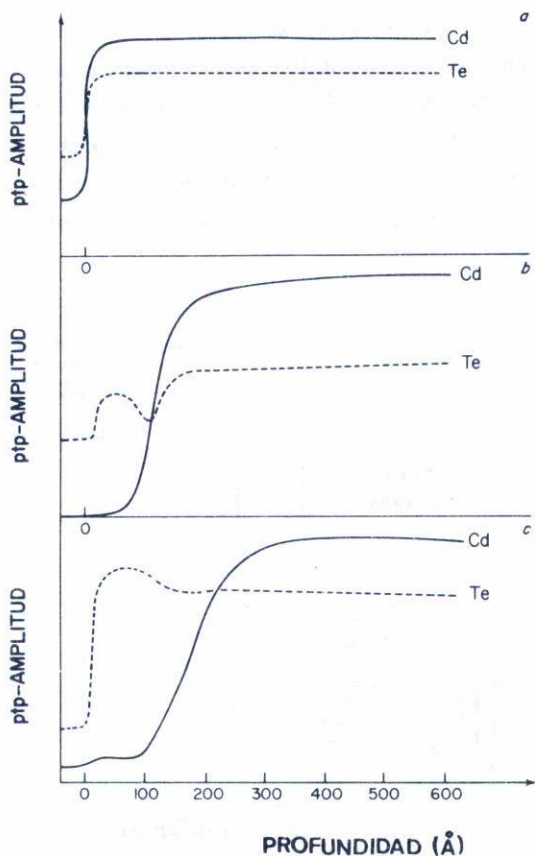


Fig. 8. Perfiles de concentración de Cd y Te en muestras de CdTe usando AES y bombardeo iónico de Argón: a) muestra recién preparada sumergida en el electrolito durante 5 horas en lo obscuro, b) muestra operada como celda solar en corto circuito durante 1 hora bajo una iluminación de 60 mW/cm^2 , c) iluminada durante 8 horas en las mismas condiciones que b). El punto 0 indica el inicio del decaído iónico.

Es aparente de la Fig. 8a que la inmersión en el electrolito en lo obscuro no modifica la estequiometría del CdTe. El incremento paralelo inicial de la concentración del Cd y del Te hasta una profundidad de 30 \AA aproximadamente corresponde al removimiento de impurezas superficiales (principalmente C, con restos de S y Cl) hasta que se llega la región del volumen.

Las Figs. 8b y 8c muestran claramente que bajo iluminación en corto

circuito, la estequiometría del CdTe es modificada. Una región agotada de Cd se extiende hasta 100\AA y 200\AA para 1 y 8 horas de iluminación, respectivamente. Puede observarse también la formación de una capa casi pura de Te de 100\AA aproximadamente en ambos casos.

2. Respuesta espectral de una celda fotodeteriorada.

La respuesta espectral de una muestra de CdTe fotodeteriorada cuya fotocorriente en corto circuito ha decaído un orden de magnitud de su valor inicial se muestra en la curva 1 de la Fig. 9. Uno puede observar, comparándola con la Fig. 5, que la eficiencia cuántica también ha decaído un orden de magnitud, y tiene una dependencia distinta con la longitud de onda.

Puesto que los experimentos Auger detectaron la presencia de una capa delgada de Te sobre la superficie del CdTe, se preparó el experimento siguiente para determinar su influencia en la respuesta espectral: la respuesta espectral de una celda recién preparada fué medida cubrien-

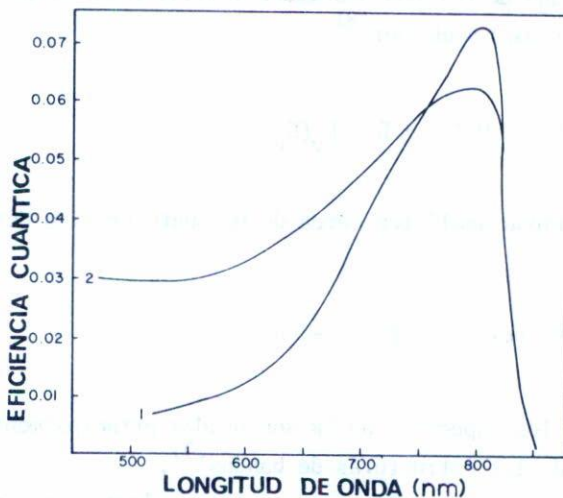


Fig. 9. Respuestas espectrales de una celda fotodeteriorada, en que la fotocorriente en corto circuito ha decaído un orden de magnitud de su valor inicial (curva 1), y de una celda recién preparada cuya fotorrespuesta fue medida cubriendo la rendija del monocromador con un vidrio delgado sobre el que se depositó una capa de 300\AA de Te.

do la abertura de salida del monocromador con un vidrio delgado sobre el que una capa de 300Å de Te había sido evaporada. El resultado es mostrado por la curva 2 de la Fig. 9. Puede observarse que la respuesta espectral de la celda fotodeteriorada es simulada en su dependencia con la longitud de onda y orden de magnitud. Este experimento sugiere que el decaimiento de la fotocorriente durante la operación de la celda solar es principalmente debido a la absorción de la luz en la superficie de Te que se forma.

3. *Electrorreflectancia. Evolución de la interfase.*

La variación periódica del gran campo eléctrico (10^5 v/cm.) creado en la región de un semiconductor cercana a la interfase del mismo con un electrolito, permite modular la reflectancia para determinadas energías de luz monocromática incidente. Este efecto de electrorreflectancia (ER) es mucho mayor para energías de luz incidente cercanas al umbral de transiciones interbanda. Esto resulta de las propiedades analíticas de la función de densidad de estados asociados inicial y final que usando notación usual, está expresada por⁽⁸⁾:

$$f(\hbar\omega) = D_C(E_V + \hbar\omega) D_V(E_V) \quad (1)$$

y tiene una singularidad analítica cerca de un punto crítico determinado por la ecuación

$$\nabla_{\vec{k}} \left[E_C(\vec{k}) - E_V(\vec{k}) \right] = 0 \quad (2)$$

Por esta razón los espectros de ER son usados principalmente en relación al análisis de las estructuras de bandas⁽⁹⁾.

La Fig. 10 muestra el arreglo experimental usado para el estudio de la ER. Esta técnica fue desarrollada primero por Cardona, Shaklee y Pollak⁽¹⁰⁾, en 1967.

El campo superficial que existe en la interface entre el semiconductor y el electrolito se ajusta polarizando el electrodo de Pt con respecto a la muestra.

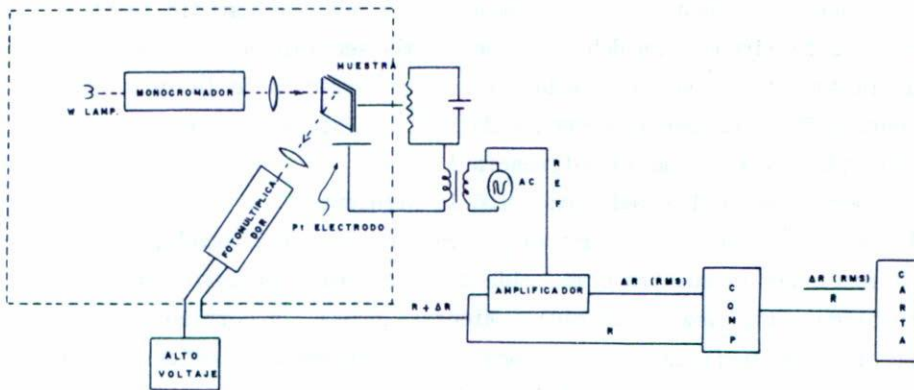


Fig. 10. Arreglo experimental usado para las mediciones de electrorreflectancia.

Sobrepuesta a esta polarización está un voltaje de modulación a 500Hz con un valor de 1 v pico a pico. La luz monocromática se enfoca a la muestra por medio de una lente. La luz reflejada es detectada por un fotomultiplicador EMI 9558 QA. Esta luz contiene dos señales: una señal dc proporcional a la reflectividad de la muestra R , y una señal ac proporcional a la reflectividad modulada ΔR . La señal ac es detectada y amplificada por medio de un Lock-In, y una computadora divide aritméticamente el valor RMS de ΔR y la señal directa de la reflectividad R . La señal $\Delta R/R$ fue seguida mediante un graficador x-t mientras el monocromador era continuamente operado por un motor eléctrico.

En este trabajo se realizaron experimentos de ER para detectar la posible formación de una región tipo p sobre el semiconductor tipo n usado en las celdas. Esto permite seguir la evolución de la señal de ER como función del tiempo de operación de la celda solar.

En muestras cuyo semiconductor tiene una concentración de donadores de aproximadamente $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, nunca operadas como celdas solares, los espectros de ER obtenidos en la región de las transiciones E_0 y $E_0 + \Delta_0$ fueron determinados, y se observó que coincidían con aquellos reportados en la literatura⁽¹⁰⁾.

En este trabajo se siguió la evolución de la señal $E_0 + \Delta_0$, debida a la transición interbanda correspondiente al desdoblamiento de la banda

de valencia por la interacción electrónica espín-órbita. Esta transición óptica ocurre para 500nm, es decir para $\hbar\omega = 2.5\text{eV}$. Se estudió la evolución de esta línea de ER debido a que es más sensible a las condiciones de la superficie del semiconductor. La penetración de la luz correspondiente a 500nm es aproximadamente de 500\AA . Este valor fue obtenido extrapolando los datos de la referencia 11.

La secuencia de las mediciones fué la siguiente:

a) El espectro de ER de una muestra recién preparada fué tomado, b) se pone a funcionar la muestra como celda solar en corto circuito durante cierto tiempo (típicamente 30 min). Mientras opera, la corriente en corto circuito fue graficada en el tiempo. c) Se detiene el funcionamiento de la celda y una nueva medición de ER fue hecha. Después las operaciones b y c fueron repetidas varias veces.

Los resultados son mostrados en la Fig. 11a. Q representa la fotocorriente en corto circuito integrada en el tiempo que ha pasado por la muestra.

Como se discute más adelante, estos resultados dan evidencia clara de la formación de una capa del tipo p.

4. Electroluminiscencia (EL)

Experimentos de EL fueron realizados para encontrar evidencia independiente de la formación de una capa tipo p. Muestras de CdTe obtenidas de celdas fotodeterioradas fueron químicamente decapadas a temperatura ambiente con una solución al 10% de NaOH y Na_2SO_3 en agua, para remover la capa de Te formada. Luego se le depositó una película delgada de Au por evaporación al vacío sobre la superficie del tipo p. La superficie tipo n del cristal conservó su contacto óhmico original de In. La muestra fue luego cortada en varias partes con áreas del orden de 1 mm^2 , y estas partes fueron montadas en soportes TO-18 con el lado p orientado hacia arriba. El contacto eléctrico a la película de Au fué hecho soldando hilos de Au por termocompresión.

Para inducir emisión de luz se aplicaron pulsos de corriente en sentido directo con una amplitud de 300 A cm^{-2} , duración de 5 ms. y frecuencia de 100 Hz. Una señal de EL débil fué observada a temperatura ambiente que se incrementó 40 veces al enfriar a 77 K. La emisión de -

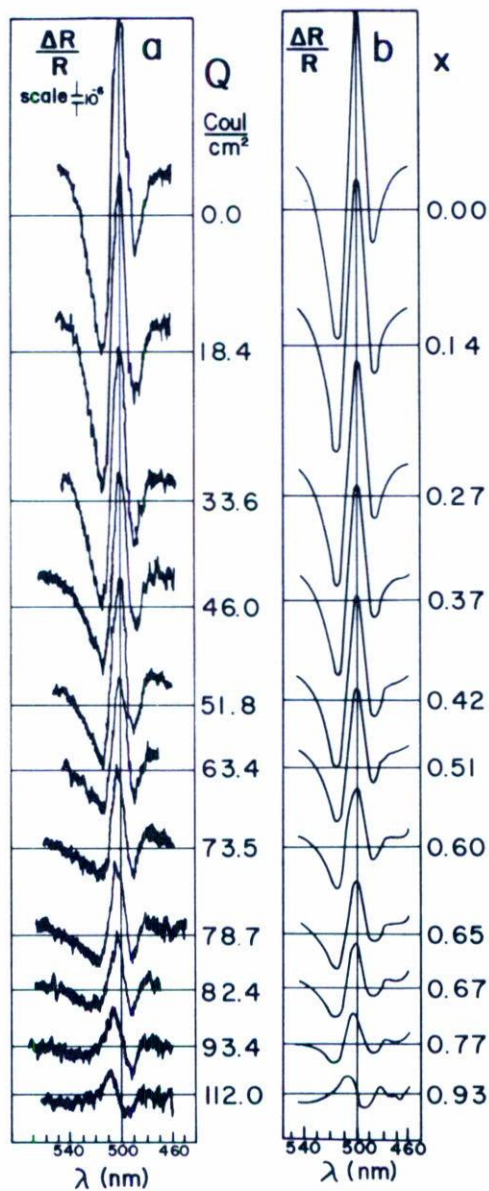


Fig. 11. Espectros de electrorreflectancia: a) experimental, b) teóricos. Q representa la fotocorriente en corto circuito integrada en el tiempo que ha pasado por la muestra. x se define en el texto (Ec. 4).

luz a 77 K fue determinada espectralmente. El resultado es presentado en la Fig. 12. El espectro es similar al obtenido en juntas p-n preparadas por difusión⁽¹²⁾ y por electrodeposición⁽¹³⁾.

Se fabricaron también diodos Schottky Au-CdTe a partir de cristales de CdTe no fotodeteriorados. A 77 K se encontró una señal de EL dos órdenes de magnitud más pequeña que la obtenida de los diodos descritos antes. Se presume que esta diferencia es indicativa de la inversión superficial de las muestras fotodeterioradas. La EL débil observada en diodos Schottky puede ser explicada en base a la existencia de antemano de una capa delgada del tipo p sobre la superficie del CdTe⁽¹⁴⁾ o a la inyección acrecentada de portadores minoritarios, debida a la presencia de una capa aislante entre el Au y el CdTe⁽¹⁵⁾.

III. DISCUSION

A partir de los resultados experimentales se infiere un modelo para la relación de bandas de energía en la interfase de la celda electrolítica fotodeteriorada (Fig. 13). Tres regiones pueden distinguirse en la fase sólida: la región I, en contacto con el electrolito corresponde a una capa rica en Te. La región II corresponde al CdTe tipo p. La región III corresponde al CdTe tipo n original que no fue afectado por la emigración de Cd^{2+} . Las regiones I y II crecen durante la operación de la celda solar.

Una vez que el proceso de fotodeterioración ha empezado, la señal de ER es la superposición de dos señales: una producida por la capa tipo p que forma una barrera de Schottky en la interfase con la región rica en Te, y una producida por el sustrato del tipo n, que forma con la capa del tipo p una junta p-n. Claramente los campos eléctricos en el proceso de ER en estas dos juntas son diferentes. Tienen distinta dependencia espacial y signos opuestos. Un tratamiento completo requeriría tomar en consideración los efectos de la dependencia espacial del campo eléctrico sobre la constante dieléctrica y entonces sobre la línea de ER⁽¹⁷⁾. Consistentemente supondremos que las señales de ER de los materiales tipo p y n tienen distintas formas de línea $L_p(\omega)$ y $L_n(\omega)$ pero despreciaremos la variación de $L_p(\omega)$ que pueda resultar del crecimiento de la capa tipo p. Tenemos entonces⁽¹⁸⁾

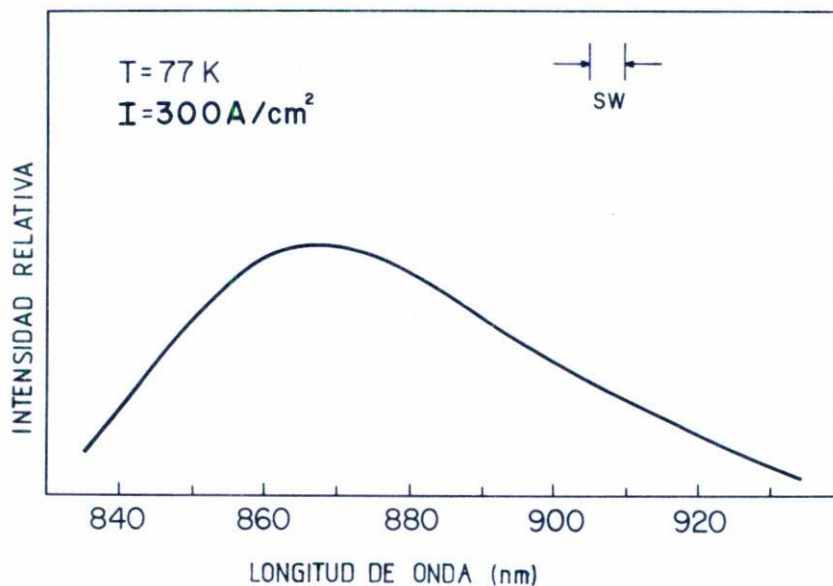


Fig. 12. Espectro de electroluminiscencia de una muestra de CdTe foto-deteriorado.

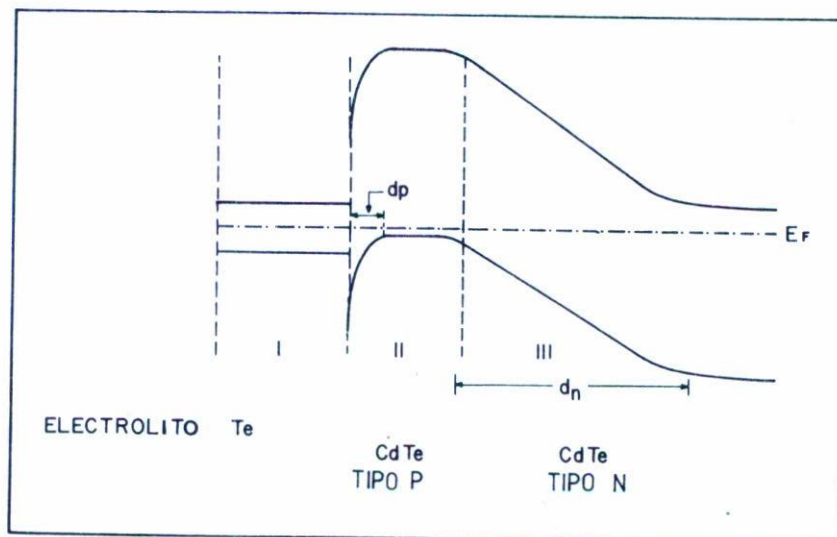


Fig. 13. Relación de las bandas de energía en la interfase de una celda electrolítica fotodeteriorada de n CdTe-SnCl₂.

$$\frac{\Delta R}{R} = - \frac{2e}{\epsilon_0} \{ V_{1n} N_n L_n(\omega) - V_{1p} N_p L_p(\omega) \} \quad (3)$$

donde N_n es la densidad de donadores en la región n y N_p la densidad de aceptores incompensados en la región p. V_{1n} y V_{1p} son los voltajes de modulación actuando en la junta p-n y en la barrera de Schottky, respectivamente. Claramente $V_1 = V_{1n} + V_{1p} + V_R$, donde V_1 es el voltaje de modulación aplicado a la muestra y V_R representa las demás caídas de voltaje (en el electrolito, en el volumen del semiconductor y en el contacto óhmico), e es la carga electrónica y ϵ_0 la constante dieléctrica estática del CdTe.

Considerando las mediciones de ER en escala relativa, y puesto que N_n es constante, podemos escribir:

$$\frac{\Delta R}{R} = L_n(\omega) - x L_p(\omega)$$

donde $x = \frac{V_{1p} N_p}{V_{1n} N_n}$ (4)

En otras palabras tomaremos $L_n(\omega) = \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_n$. Una muestra no deteriorada fué usada para determinar $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_n$ y los datos de la Fig. 11a nos permitieron determinar $L_p(\omega)$ y los valores de x en cada paso.

Los resultados son mostrados en la Fig. 11b para la comparación directa de los datos. Uno puede ver que los detalles principales son excelentemente tomados en cuenta, y por lo tanto confirman la formación de una capa del tipo p.

De los perfiles Auger que dan el espesor de la región rica en Te, y tomando en cuenta la penetración de la luz usada en las mediciones de ER, podemos estimar el espesor de la región tipo p como del orden de $\sim 200\text{\AA}$ para $Q = 100 \text{ c/cm}^2$.

De acuerdo a los perfiles Auger la región tipo p debe ser altamente impurificada. Entonces, la barrera de Schottky debe ser fácilmente tunelable por hoyos. El tunelamiento explicaría el hecho de que la región p no interfiere con el proceso fotovoltico: la fotocorriente decrece sólo por un factor 2 mientras que la señal de la ER debido a la región p se vuelve dominante.

IV. CONCLUSIONES

El presente estudio establece cuantitativamente que el mecanismo de deterioración en celdas solares nCdTe-electrolito ocurre debido a la emigración de Cd^{2+} , dejando atrás una capa rica en Te y una región de CdTe tipo p.

Esta información debe permitirnos encontrar medios de estabilizar las celdas solares n CdTe-electrolito.

Además, en el proceso del presente estudio un método nuevo de generar juntas p-n sobre CdTe ha sido encontrado. Consiste fundamentalmente en producir difusión hacia afuera de Cd^{2+} por medio de luz muy intensa y seguir la formación de la capa p por medio de ER. La película de Te es fácilmente removida dejando una junta p-n. Este método ofrece las ventajas de fácil control y optimización de los parámetros de crecimiento.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer al Dr. F. Sánchez Sinencio y al Dr. Jorge S. Helman su invaluable asesoría en este trabajo. Además sin la intervención directa en este trabajo del Dr. Paul M. Reccah, del Dr. J.L. Peña y del Dr. Alfonso Lastras, este trabajo aún estaría inconcluso, por lo que reconozco con agradecimiento su participación.

REFERENCIAS

1. E. Becquerel, *Comptes Rendus* 9 (1839) 561.
2. W.H. Brattain and C.G.B. Garret, *Bell System Tech. J.* 34 (1955) 129.
3. J.F. Dewald, in *Semiconductors*, N.B. Hannay, ed., Reinhold Publishing Corp. N.Y., (1964).
4. H. Gerischer, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, edited by P. Delahay (Interscience, NY., 1961) vol. 1, pp. 139-233.
5. A. Fujishima and K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
6. R. Williams, *J. Vac. Technol.* 13 (1976) 12.
7. C. Menezes, F. Sánchez-Sinencio, J.S. Helman, R. Williams and J. Dresner, *Appl. Phys. Letters*, 31 (1977) 16.
8. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th Edition, John Wiley & Sons, Inc. (1976), p. 330.
9. B.O. Seraphin, in *Optical Properties of Solids*, S. Nudelman and S.S. Mitra (eds), Plenum Press. (New York), 1969.
10. M. Cardona, K.L. Shaklee, and F.H. Pollak. *Phys. Rev.* 154 (1967) 696.

11. K. Mitchel, A. Fahrenbruch, and R. Bube, *J. Appl. Phys.* 48(1977) 829.
12. J. Gu, T. Kitahara, S. Fujita and T. Sakaguchi, *Japan J. Appl. Phys.* 14 (1975) 499.
13. D. De Nobel, *Phillips Res. Repts.*, 14 (1959) 361.
14. A.T. Akobirova, L.V. Maslova, O.A. Matreev and A. Kh. Khusainov, *Sov. Phys. Sem.*, 8 (1975) 1103.
15. B. Ray, *II-VI compounds*, Pergamon Press, London (1969), p. 135.
16. C. Vázquez-López, F. Sánchez-Sinencio, J.S. Helman, J.L. Peña, A. Las-tras-Martínez, Paul M. Raccach and R. Triboulet, aceptado para publicación a *J. Appl. Phys.* (1979).
17. D.E. Aspnes and A. Frova, *Solid State Comm.* 7 (1969) 155.
18. D.E. Aspnes, *Phys. Rev. Letts.*, 28 (1972) 913.