

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE CIENCIAS



CELDA FOTOVOLTAICA DE PELICULA DELGADA
TIPO SCHOTTKY Au/CdS/Ag
USANDO LA TECNICA DE EVAPORACION
AL VACIO

TESIS PARA OPTAR EL TITULO DE :

LICENCIADO EN FISICA

PRESENTADO POR :

BACH. LUIS A. MOSQUERA LEIVA

LIMA - PERU
1997

INDICE

	Pág.
I. INTRODUCCION	1
II. FUNDAMENTO TEORICO	3
2.1 LA UNION METAL - SEMICONDUCTOR	3
2.1.1 Contactos Rectificadores	3
2.1.2 Contactos Ohmicos	6
2.1.3. La región de carga espacial	7
2.1.4 Bandas de energía y polarización por una fuente V.	8
2.1.5 El Efecto Schottky	9
2.2 MECANISMOS DE TRANSPORTE	14
2.2.1 Teoría de Emisión Termoiónica	15
2.2.2 Teoría de Difusión	17
2.2.3 Teoría de Emisión Termoiónica - Difusión	18
2.2.4 Dispersión de portadores por fonones ópticos	22
2.2.5 Transmisión Mecánica Cuántica	24
2.2.6 Efectos de Interfase	26
2.3 CARACTERIZACION DE LA BARRERA	28
2.3.1 Expresión General para la altura de la barrera	28
2.3.2 Métodos para medir la altura de la barrera	34
2.3.2.1 Medidas de Voltaje - Corriente	34
2.3.2.2 Medida de la Energía de Activación	35
2.3.2.3 Medidas de Voltaje - Capacitancia	36
2.3.2.4 Medidas Fotoeléctricas	37
2.4 EMISION FOTOELECTRICA	41
2.4.1 Umbral para emisión en la interacción fotón - semiconductor ...	41
2.4.2 Rendimiento fotoeléctrico	42
2.4.3 Efectos de Superficie	45
2.4.4 Respuesta fotoeléctrica en metales	46
2.5 EFECTO FOTOVOLTAICO Y CELDAS SOLARES	48
2.5.1 Radiación Solar y eficiencia de Conversión ideal	48
2.5.2 Características eléctricas de la celda solar	50
2.5.3 Barrera Schottky y celda solar MIS	57
2.5.4 Celdas Solares de Película delgada	60
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	63
3.1 ELABORACION DE LA UNION Ag Cds Au POR LA TECNICA DE EVAPORACION AL VACIO	63

3.2 CARACTERISTICAS DE LAS CELDAS : Ag CdS Au	68
3.3 CARACTERIZACION ELECTRICA DE LA CELDA CONSTRUIDA ...	78
3.3.1 Arreglo experimental y curva IV	78
3.3.2 Determinación de parámetros de la celda : Voc, Icc, Vm, Im, eficiencia, factor fill, Rs, Rp.	87
3.3.3 Determinación de la Altura de la Barrera Formada ($q\phi_B$)	90
3.4 RESPUESTA ESPECTRAL DE LA CELDA	92
3.4.1 Arreglo experimental y espectros obtenidos	93
3.4.2 Análisis de las curvas de Fotocorriente obtenidas : Determinación de los procesos de transporte de carga, altura de la barrera formada $q\phi_B$, $q\phi_T$ gap energético, eficiencia cuántica η (unidades relativas)	98
3.4.3 Determinación de la eficiencia cuántica η	119
CONCLUSIONES	121
REFERENCIAS	123

RESUMEN

En éste trabajo luego de presentar en forma concreta la teoría conocida sobre Uniones Schottky y Técnicas de Caracterización, se describe el proceso de elaboración utilizado justificando el diseño en base a análisis de las características de la celda Ag/CdS/Au.

Seguidamente se caracteriza la celda ya construida observando las propiedades eléctricas del contacto formado mediante mediciones de corriente-voltaje, interpretando la fotocorriente observada a partir de análisis de fotocorriente espectral, mostrándose la efectividad de ésta técnica para dilucidar de un modo directo propiedades físicas del conjunto de materiales que conforman la celda.

Los resultados obtenidos en este trabajo nos dan los primeros conocimientos acerca de la geometría adecuada para optimizar el efecto fotovoltaico de este tipo de celdas y orientar posteriores esfuerzos al diseño de celdas con mejores eficiencias y menor degradación.

CAPITULO I

INTRODUCCION

El uso de la energía solar como un medio alternativo de generar energía eléctrica ha devenido en intensa investigación realizada sobre materiales fotovoltaicos que data desde los inicios de la década del 60.

Hoy, el uso de semiconductores monocristalinos como Silicio y Germanio van cediendo lugar a celdas policristalinas y de películas delgadas las que representan gran abaratamiento en el costo de watt pico producido.

En los últimos años las investigaciones se han centrado en películas delgadas de a-Si:H y en uniones tipo p-n y barreras Schottky de materiales como: Si, GaAs, CdTe, Ge, InSb, CdS, etc.

Recientes progresos en el diseño de dispositivos asistido por computadora [32] y el uso de técnicas modernas de análisis de superficies e interfaces centran el estudio en la estabilidad estructural de la película, pasivación de la superficie, estructura de bandas, defectos en la red, etc.

En particular celdas solares de película delgada tipo barrera Schottky vienen siendo investigadas en la búsqueda de mejorar la altura de la barrera producida y con ello la eficiencia de fotoconversión. Además de la aplicación de la unión en el

diseño de diversos dispositivos como fotodiodos , transistores de efecto de campo, etc.

En el presente trabajo, se elabora la celda Schottky $\text{Ag}|\text{CdS}|\text{Au}$ usando el método de evaporación al vacío. Mediciones de voltaje-corriente y de fotocorriente espectral nos permiten caracterizar la celda, determinando la altura de la barrera formada en la unión, los procesos de transporte de carga involucrados, el rendimiento cuántico y otros parámetros propios. Análisis y comparación crítica de nuestros resultados con las referencias es realizado.

CAPITULO II

FUNDAMENTO TEORICO

2.1 LA UNION METAL - SEMICONDUCTOR [6], [9]

2.1.1 Contactos Rectificadores

Cuando un metal y un semiconductor son puestos en contacto abrupto, debido a la transferencia de carga entre los dos sólidos, una barrera de potencial se forma en la interfase. Esta barrera se extiende una cierta distancia en el semiconductor y es llamada la región de carga espacial.

Los modelos de banda de energía de un metal y un semiconductor tipo n antes de ser puestos en contacto son mostrados en la figura 1A. Los cantidades ϕ_M y ϕ_S son llamadas las funciones de trabajo de los sólidos. En la figura 1A la función de trabajo del metal ϕ_M es mayor que la del semiconductor ϕ_S , tal que al establecer el contacto, electrones fluyen desde el semiconductor hacia el metal hasta que la carga negativa sobre el metal crece lo suficiente para reducir el flujo y hacer el nivel de Fermi continuo, ésto se muestra en la figura 1B.

Una situación análoga ocurre en un contacto metal - semiconductor tipo p, cuando la función de trabajo del metal es menor que la del semiconductor, como

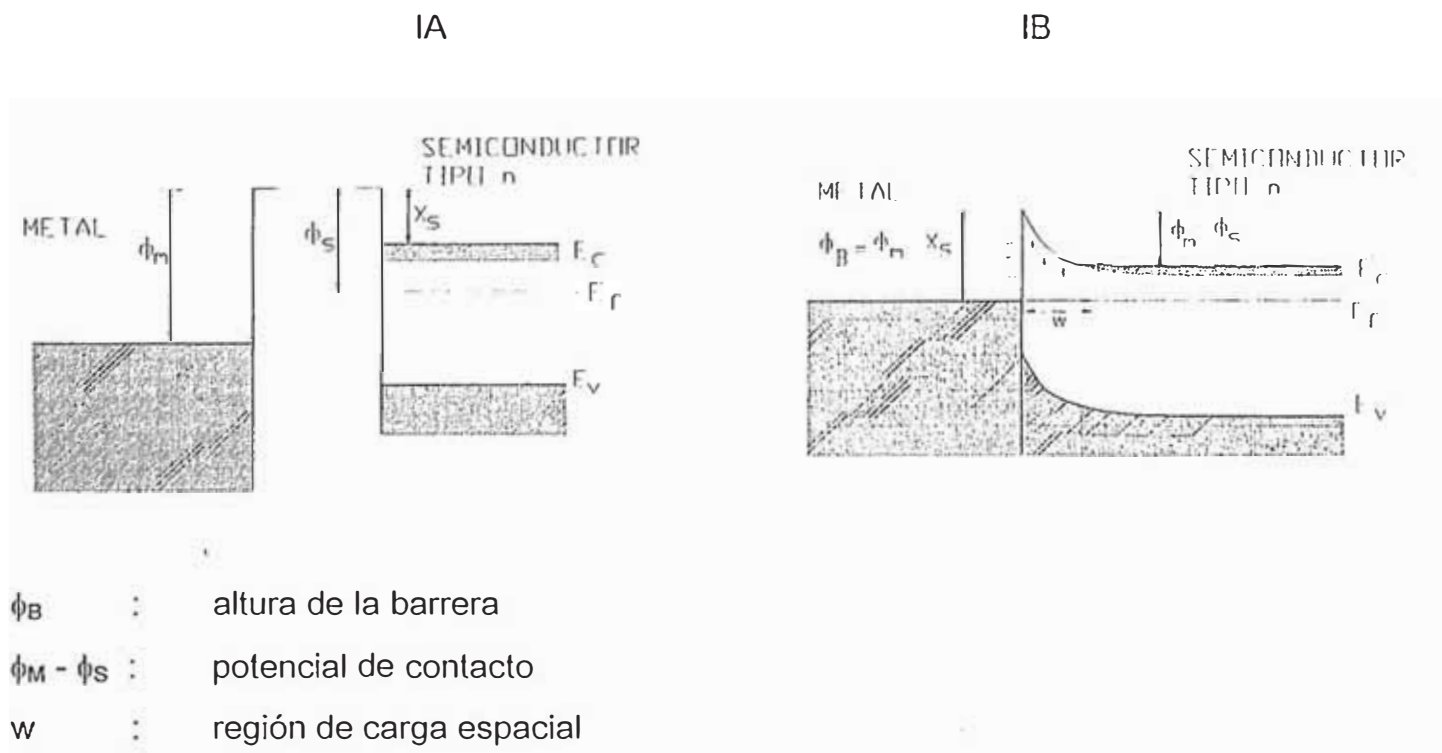
se muestra en la figura 2A. Desde que $\phi_m < \phi_s$, los electrones fluyen desde el metal hacia el semiconductor y ello nuevamente origina una región de carga espacial en el semiconductor (Fig. 2B).

En ambos casos, se forma una barrera de potencial en la unión, cuya altura es determinada por la diferencia entre las funciones de trabajo.

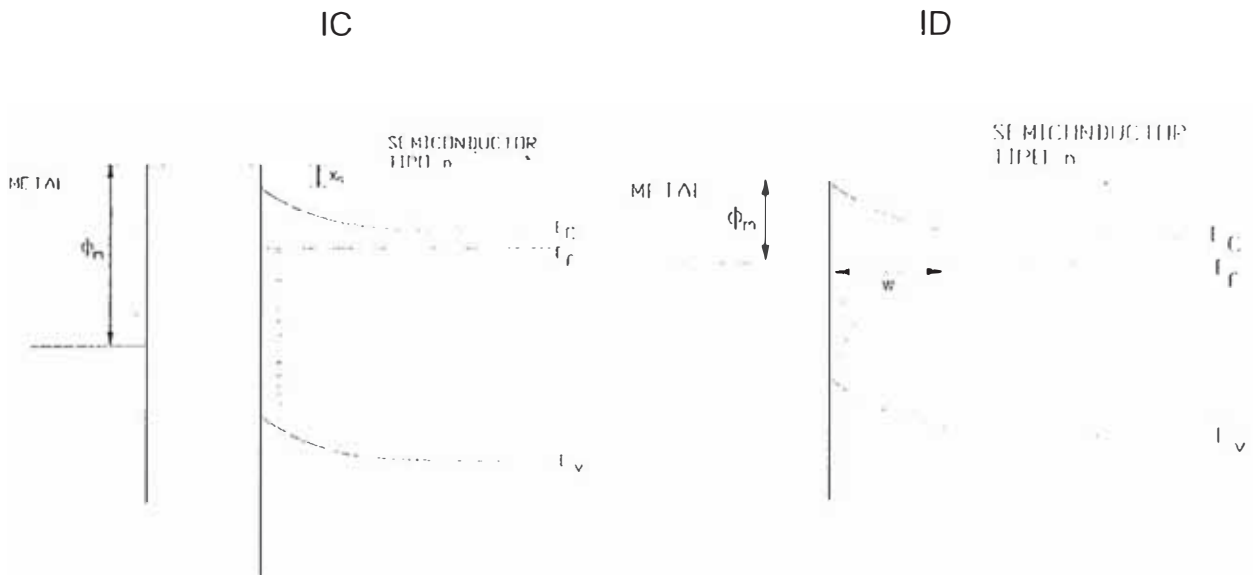
La forma de la barrera está dada por la ec. (3), donde se observa que el potencial tiene una dependencia parabólica para x cercano a la interface.

La barrera de potencial impide el flujo de portadores de carga através la unión tanto en una dirección como la otra. Tales contactos son llamados rectificadores.

FIGURA 1
UNION METAL - SEMICONDUCTOR TIPO n ($\phi_M > \phi_S$)
EN AUSENCIA DE ESTADOS SUPERFICIALES [6]



UNION METAL - SEMICONDUCTOR TIPO n ($\phi_m > \phi_s$)
 MOSTRANDO ESTADOS SUPERFICIALES [6]



Equilibrio entre los estados superficiales y el bulk del semiconductor.

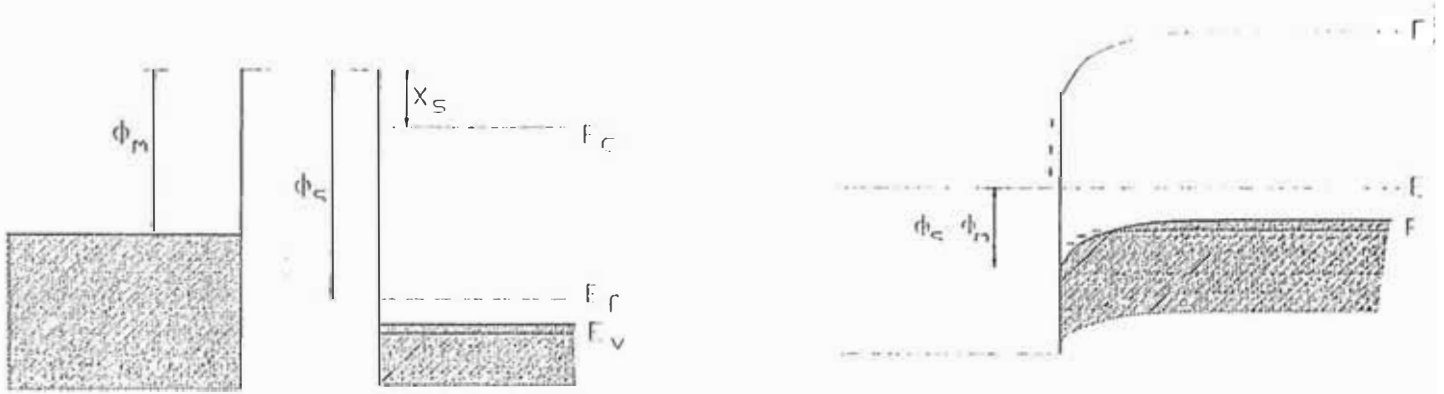
Si la densidad de estados superficiales es suficientemente grande para acomodar cualquier carga superficial adicional sin alterar apreciablemente el nivel de ocupación E_F , la carga espacial en el semiconductor debe permanecer inalterada. Como un resultado, ϕ_B estará determinada por las propiedades de la superficie del semiconductor y será independiente de la función de trabajo del metal.

FIGURA 2

UNION METAL - SEMICONDUCTOR TIPO p. ($\phi_m < \phi_s$) [6]

2A

2B



2.1.2 Contactos Ohmicos

Si la función de trabajo de un semiconductor tipo n es mayor que la del metal, el flujo de electrones desde el metal hacia el semiconductor hace la superficie del semiconductor mas tipo n, como se muestra en la figura 3A. Lo reverso es verdadero para un semiconductor tipo - p cuando su función de trabajo es mas pequeña que la del metal (Fig. 3B). En éstos casos no existen barreras para el flujo de electrones en ninguna dirección para el material tipo n ó para huecos en el de tipo p.

Esas consideraciones implicarían que la altura de la barrera estuviera determinada por las funciones de trabajo relativas del metal y el semiconductor, sin embargo se observa experimentalmente que la altura de la barrera está fuertemente determinada por la densidad de estados superficiales en la interfase. El rol que los estados superficiales juegan en la estructura de bandas fue considerado cuantitativamente por Bardeen (1947).

FIG. 3A

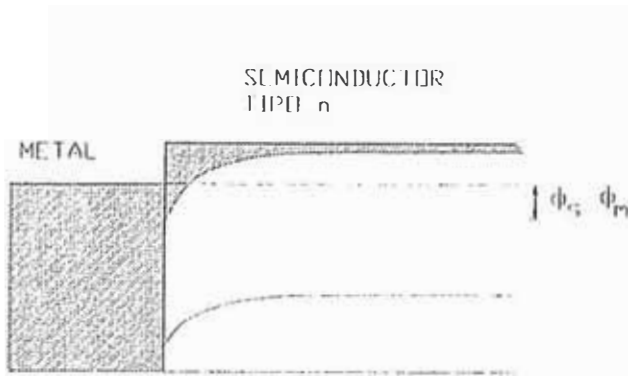
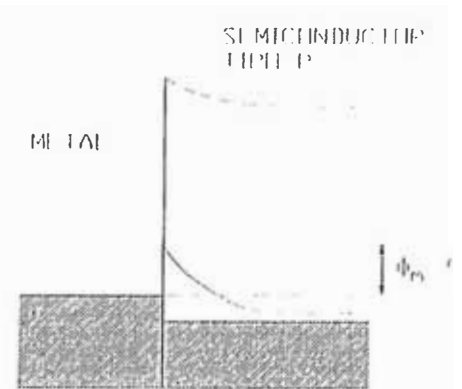


FIG. 3B



2.1.3 La Región de Carga Espacial (w) [9]

Bajo la aproximación de unión abrupta metal - semiconductor, es decir, cuando:

$$\begin{aligned} \rho &\approx q N_D ; \quad \text{para } X < W \\ \rho &\approx 0 \quad \wedge \quad \frac{dv}{dx} \approx 0 ; \quad \text{para } x > w \end{aligned} \quad (1)$$

siendo:

ρ \equiv la carga volumétrica

N_D \equiv la concentración de iones de impureza donadora

Se obtiene :

$$W = \sqrt{\frac{2 \epsilon_s}{q N_D} \left[(\phi_m - \phi_s) - v - \frac{KT}{q} \right]} \quad (2)$$

$$V(x) = \frac{q N_D}{\epsilon_s} \left(Wx - \frac{1}{2} X^2 \right) - \phi_B \quad (3)$$

Para la capacitancia por unidad de área en la región de carga espacial w :

$$C = \frac{\partial Q}{\partial V} = \frac{q \epsilon_s N_D}{\sqrt{2 \left[(\phi_m - \phi_s) - V - \frac{KT}{q} \right]}} = \frac{\epsilon_s \text{ Faradios}}{w \text{ cm}^2} \quad (4)$$

$$N_D = \frac{2}{q \epsilon_s} \left[-\frac{1}{\frac{d}{dv} \left(\frac{\Lambda}{C^2} \right)} \right] \quad (5)$$

donde:

ϵ_s permitividad dieléctrica en la región w .

Si N_D es constante a través de la región de carga espacial, entonces se debe obtener una línea recta graficando $\frac{1}{C^2}$ versus V . Si N_D no es constante, el método de capacitancia diferencial puede ser usado para determinar la forma del dopaje, a partir de la ec. (5).

2.1.4 Bandas de Energía y Polarización por una fuente V .

La característica rectificante de la unión metal-semiconductor puede ser determinada calculando las corrientes que fluyen a través la barrera en las dos direcciones y substraendo éstas para obtener la corriente neta. Sin embargo en el estado de equilibrio térmico, dicha corriente es cero.

Pero si un potencial externo es aplicado entre el metal y el semiconductor, haciendo por ejemplo el semiconductor positivo, como se muestra en la figura 4A, el potencial de contacto es incrementado a $\phi_m - \phi_s + eV$, donde v es el potencial externo.

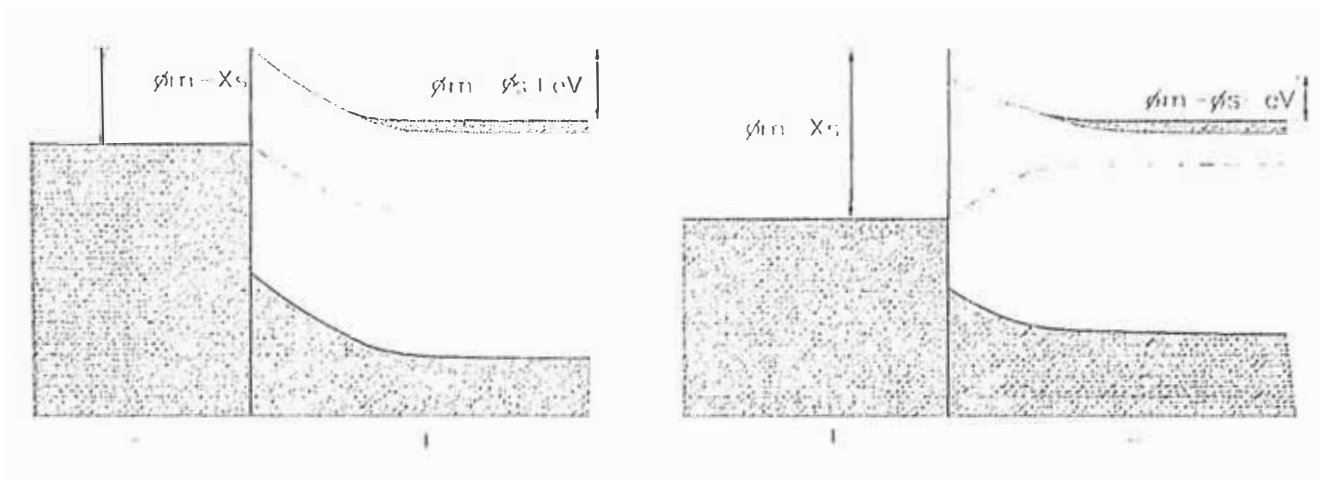
Desde que el potencial de contacto es incrementado, pocos electrones pueden ahora fluir desde el semiconductor hacia el metal, sin embargo, la altura de la barrera vista desde el metal se mantiene inalterada y la corriente desde el metal

hacia el semiconductor es la misma. Luego, se establece un flujo de corriente neta desde el metal hacia el semiconductor.

Si la polaridad del potencial externo es invertida (Fig. 4B), el potencial de contacto es reducido y la corriente desde el semiconductor es incrementada, lo que resulta en un flujo de corriente neta hacia el metal.

FIG. 4A

FIG 4B



La ecuación de Schottky para el flujo de corriente sobre la barrera es de la forma:

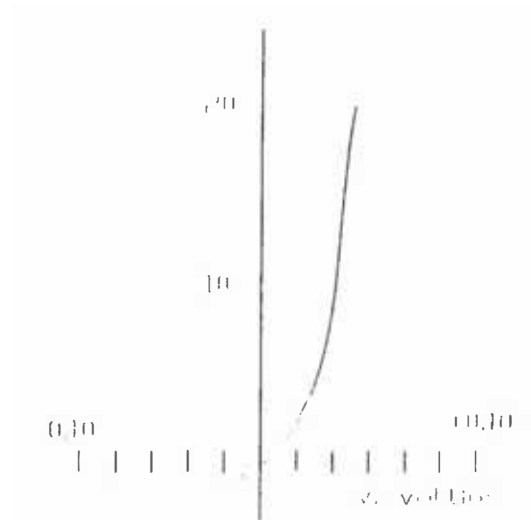
$$J = C \exp(-\phi_B/KT) [\exp(qv/KT) - 1] \quad (6)$$

donde C es una constante que depende del modelo de flujo de portadores considerado (emisión ó difusión).

La ecuación (6) es llamada la ecuación rectificadora y muestra que, cuando V es negativo, la corriente reversa es esencialmente constante e igual a I_s , mientras que la corriente directa se incrementa exponencialmente cuando v es positivo.

El gráfico de J versus V conocido como la curva del diodo es mostrado en la figura 5.

FIGURA 5

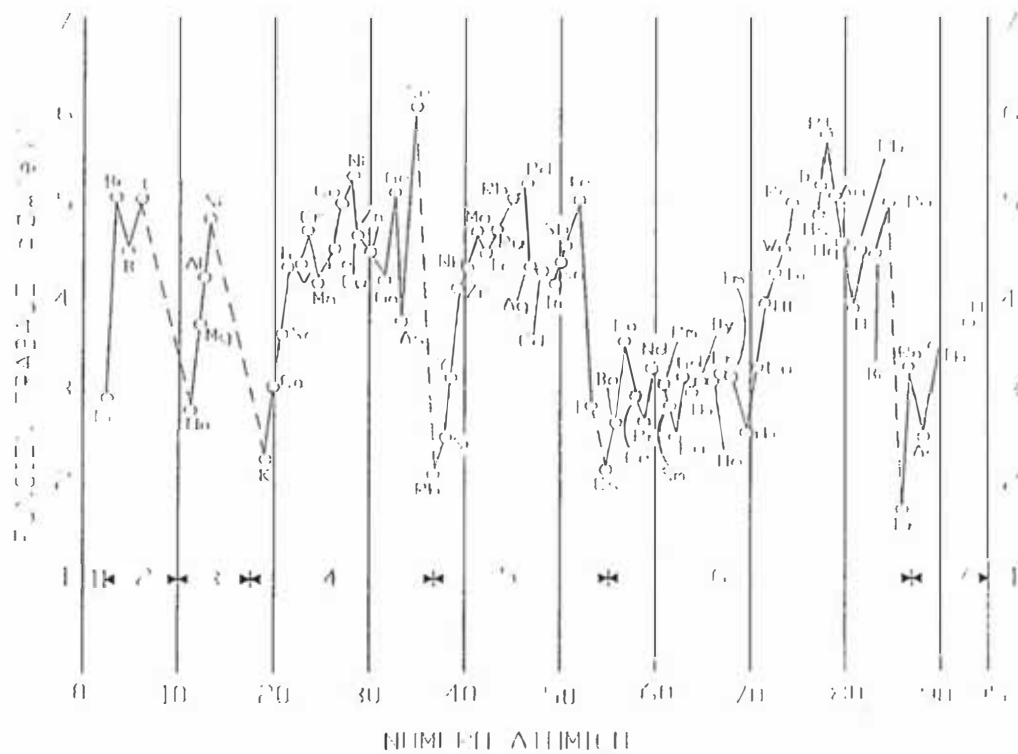


2.1.5 El Efecto Schottky [9]

El efecto Schottky es la disminución, debido a carga imagen inducida, de la energía potencial para emisión de portadores de carga, cuando un campo eléctrico es aplicado.

Considerando primero un sistema metal - vacío. La energía mínima necesaria para que un electrón escape al vacío a partir de una energía inicial en el nivel de Fermi, es definida, como la función de trabajo ϕ_m (ϕ_m en eV). Los valores de ϕ_m son muy sensibles a contaminación superficial, valores usuales para superficies limpias son mostrados en la figura 6.

FIGURA 6



MICHAELSON. IBM J. RRS. Dev. 1978

Cuando un electrón se encuentra a una distancia x del metal, una carga positiva es inducida sobre la superficie metálica. La fuerza de atracción entre el electrón y la carga positiva inducida es equivalente a la fuerza que existe entre el electrón y una carga positiva imagen igual localizada en $-x$. La fuerza atractiva llamada la fuerza imagen está dada por:

$$F = -\frac{q^2}{4\pi \epsilon_0 (2x)^2} \quad (7)$$

El trabajo hecho sobre un electrón en el curso de su transferencia desde el infinito al punto x está dado por:

$$w(x) = \int_{-\infty}^x f dx = \frac{q^2}{16\pi \epsilon_0 X} \quad (8)$$

Esta energía corresponde a la energía potencial de un electrón a la distancia X de la superficie metálica (ver Fig. 7). Cuando un campo externo ξ es aplicado, la energía potencial total ψ como una función de la distancia está dada por la suma

$$\psi(x) = \frac{q^2}{16\pi \epsilon_0 X} + q \xi X \quad (9)$$

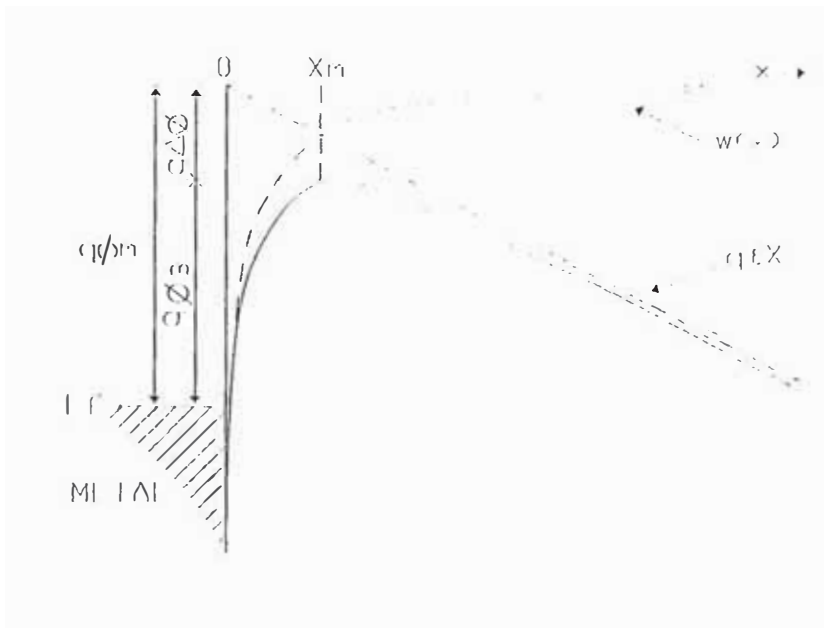
de la condición : $\frac{d\psi}{dx} = 0$

Se encuentra : $X_m = \sqrt{\frac{q}{16\pi \epsilon_0 \xi}} \quad (10)$

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{q \xi}{4 \pi \epsilon_0}} = 2 \xi X_m \quad (11)$$

De las ecuaciones (10) y (11) se obtiene : $\Delta\phi = 0,12 \text{ volt}$; $X_m = 60 \text{ \AA}$
 para $\xi = 10^5 \text{ v/cm}$ y $\Delta\phi = 1,2 \text{ volt}$; $X_m = 10 \text{ \AA}$ para $\xi = 10^7 \text{ v/cm}$. Entonces para campos altos la barrera Schottky es considerablemente disminuida y la función de trabajo efectiva del metal para emisión termoiónica ($q\phi_B$) es reducida.

FIGURA 7



Los resultados anteriores pueden ser aplicados a sistemas metal semiconductor. El campo ξ debe ser reemplazado por el campo máximo en la interface y la permitividad del vacio ϵ_0 debe ser reemplazada por una apropiada permitividad ϵ_s caracterizando el medio semiconductor, ésto es :

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{q \xi}{4\pi \epsilon_s}} \quad (11a)$$

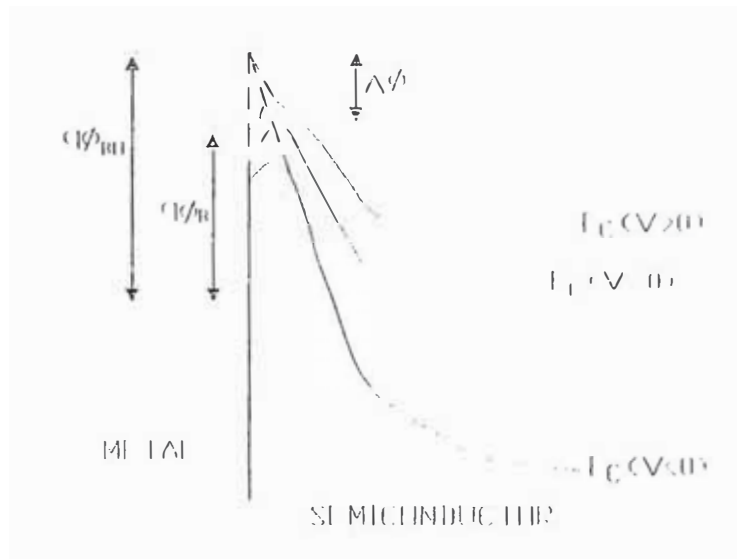
El valor ϵ_s puede ser diferente de la permitividad estática del semiconductor. Si durante el proceso de emisión, el tiempo de tránsito del electrón desde la interface metal-semiconductor hasta el máximo de la barrera X_m es más corto que el tiempo de relajación dieléctrica, el medio semiconductor no tiene suficiente tiempo para polarizarse y permitividades mas pequeñas que las del valor estático son esperadas.

Mediciones de corriente fotoeléctrica pueden ser usados para determinar ϵ_s . Midiendo el corrimiento del fotoumbra bajo diferentes polarizaciones reversas, se puede determinar $\Delta\phi$. Desde un gráfico de $\Delta\phi$ versus $\sqrt{\xi}$, ϵ_s puede ser determinado.

La figura 8 muestra el diagrama de energía incorporando el efecto Schottky para una unión metal-semiconductor tipo n bajo diferentes condiciones de polarización.

Debido a los grandes valores de ϵ_s en un sistema metal-semiconductor, $\Delta\phi$ es pequeño comparado con $q\phi_m$ para el sistema metal-vacío. Por ejemplo para CdS, considerando [18], $\epsilon_s = 12\epsilon_0$ y $\xi = 10^5$ v/cm, $\Delta\phi$ obtenido usando la ec. (11a) es : $\Delta\phi = 0,035$ volt.

FIGURA 8

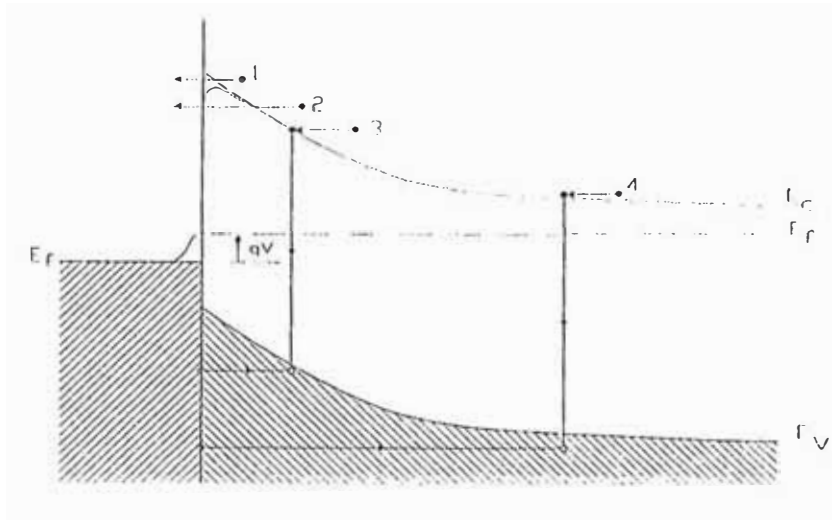


2.2 MECANISMOS DE TRANSPORTE [8], [9]

El transporte de corriente en contactos metal-semiconductor es debido principalmente a portadores mayoritarios en contraste a las uniones p-n, donde los portadores minoritarios son responsables.

La figura 9 muestra cuatro procesos de transporte básicos bajo polarización directa

FIGURA 9



REF: E. H. RHODERICK, Contactos metal-semiconductor, OXFORD (1978).

- (1) Transporte de electrones desde el semiconductor sobre la barrera de potencial hacia el metal (proceso dominante para diodos Schottky con semiconductores dopados moderadamente)
- (2) Túnel mecánico cuántico de electrones a través la barrera (importante en semiconductores fuertemente dopados y responsable de contactos ohmicos).
- (3) Recombinación en la región de carga espacial.
- (4) Inyección de huecos desde el metal hacia el semiconductor.

Además se puede tener corriente interfacial debido a trampas en la interface metal-semiconductor.

2.2.1 Teoría de Emisión Termoiónica

En semiconductores con alta movilidad como Si, Ge, (ver Tabla 1); el transporte de carga puede ser adecuadamente descrito por la teoría de emisión termoiónica desarrollada por Bethe, la que se deriva de las asunciones de que la altura de la barrera $q\phi_B$ es mucho mayor que KT , el equilibrio térmico es establecido para el plano que determina emisión y que la existencia de un flujo de

corriente neta no afecta este equilibrio. Debido a ésas asumpciones, el flujo de corriente depende solamente de la altura de la barrera.

La densidad de corriente desde el semiconductor hacia el metal, $J_{S \rightarrow m}$ está dada por:

$$J_{S \rightarrow m} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{KT}\right) \exp\left(\frac{qv}{KT}\right) \quad (12)$$

donde :

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \quad (13)$$

es la constante efectiva de Richardson para emisión termoiónica, despreciando los efectos de dispersión por fonones ópticos y reflexión mecánica cuántica.

Para electrones libres, la constante $A^* = 120 \text{ A/cm}^2/\text{k}^2$.

Desde que la altura de la barrera para electrones moviéndose desde el metal hacia el semiconductor permanece inalterado, la corriente fluyendo dentro del semiconductor es inafectada por la aplicación de un voltaje polarizador V . Esta corriente debe entonces ser igual a la corriente fluyendo desde el semiconductor hacia el metal cuando el equilibrio térmico prevalece (es decir, cuando $v = 0$).

De la ecuación (12) :

$$J_{m \rightarrow s} = -A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{KT}\right) \quad (14)$$

Luego, la densidad de corriente total, que está dada por la suma de las ecuaciones (12) y (14) :

$$J_n = J_S \left[\exp\left(\frac{qv}{KT}\right) - 1 \right] \quad (15)$$

donde :

$$J_{ST} = A'T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{KT}\right) \quad (16)$$

TABLA I

SEMICONDUCTOR	MOBILIDAD DE ELECTRONES cm ² /V-S	MOBILIDAD DE HUECOS cm ² /V.S.	TEMPERATURA 300°K
GaAs	8500	420	
Ge	3800	1820	
Si	1300	500	
CdS	400	15	

Ref. Física de los semiconductores K.V. Shalimova (1975)

2.2.2 Teoría de Difusión

La teoría de difusión desarrollada por Schottky es derivada de los siguientes supuestos:

- (1) La altura de la barrera es mucho mayor que KT .
- (2) El efecto de colisiones de electrones en la región de carga espacial es incluido.
- (3) La concentración de portadores en $X=0$ y $X= W$ permanecen inafectados por el flujo de corriente.
- (4) La concentración de impurezas de el semiconductor es no degenerada.

Desde que la corriente en la región de carga espacial depende de el campo local y el gradiente de concentración, se usa la siguiente ecuación para la densidad de corriente:

$$J_n = q \left[n(x)\mu \xi + D_n \frac{\partial n}{\partial x} \right] \quad (17)$$

Bajo condiciones de estado estacionario, la densidad de corriente es independiente de X . Además de las condiciones de frontera:

$$\begin{aligned}
 qV_{(0)} &= -q\phi_B \\
 qV_{(w)} &= -q(V_n - V) \\
 n_{(0)} &= +N_c \exp\left(-\frac{q\phi_B}{KT}\right) \\
 n(w) &= n = N_c \exp\left(-\frac{qV_n}{KT}\right)
 \end{aligned} \tag{18}$$

Y sabiendo que para barreras Schottky, (depreciando el efecto de carga imagen), la distribución de potencial está dado por la ec (3), entonces

$$J_n = J_{SD} \left[\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \tag{19}$$

donde :

$$J_{SD} = \frac{q^2 D_n N_c}{KT} \left[\frac{q(\phi_m - \phi_s - v) 2 N_D}{\epsilon_s} \right]^{1/2} \exp\left(-\frac{q\phi_B}{KT}\right) \tag{20}$$

Las expresiones (15) y (19) son básicamente muy similares. Sin embargo, la densidad de corriente de saturación J_{SD} para la teoría de difusión varía más rápidamente con el voltaje y es menos sensible a la temperatura, comparada con la densidad de corriente de saturación J_{ST} de la teoría de emisión termoiónica.

2.2.3 Teoría de Emisión Termoiónica - Difusión

Una síntesis de las teorías de emisión termoiónica y de difusión propuesta por Growseel y Sze en 1,966 es derivada de las condiciones de frontera de una velocidad de recombinación termoiónica V_R cerca a la interface metal - semiconductor.

Desde que la difusión de portadores es fuertemente afectada por la configuración del potencial en la región a través la cual ocurre la difusión, se considera la energía potencial electrónica $q\psi(x)$ versus la distancia incorporando el efecto de carga imagen como se muestra en la figura 10.

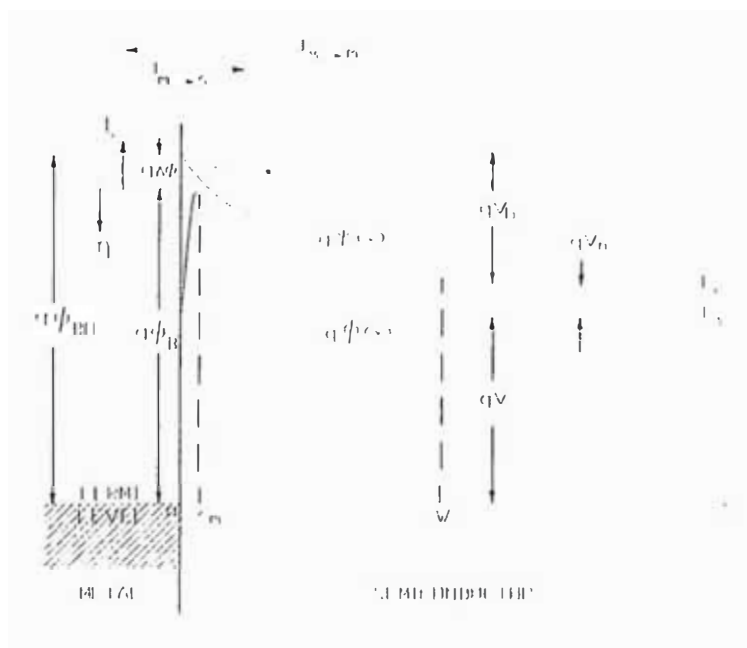
Se considera el caso cuando la altura de la barrera es lo suficientemente grande tal que la densidad de carga en la región desde $X = 0$ hasta $X = W$ es esencialmente la de los donadores ionizados.

El rounding de $q\psi$ cerca a la interface metal-semiconductor es debido a los efectos superpuestos de el campo eléctrico asociado con los donadores ionizados y la fuerza imagen experimentada por un electrón cuando se aproxima al metal.

El voltaje V aplicado entre el metal y el semiconductor origina un flujo de electrones hacia el metal, asociado con la densidad de corriente electrónica J .

FIGURA. 10

DIAGRAMA DE BANDAS DE ENERGÍA INCORPORANDO EL EFECTO SCHOTTKY. LA ENERGÍA POTENCIAL ELECTRÓNICA ES $Q\psi(x)$ Y EL CUASI NIVEL DE FERMI ES $Q\phi(x)$.



En la región entre X_m y W :

$$J = -q\mu_n \frac{d\phi_n}{dx} \quad (21)$$

donde la densidad electrónica en el punto x está dado por :

$$n = N_c e^{-q(\phi_n - \psi)/KT} \quad (22)$$

$$N_c = 2 (2\pi m_{\text{eff}} KT / h^2)^{3/2}$$

donde N_c es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción y T es la temperatura del electrón. Se asume que la región entre X_m y w es isotérmica y que la temperatura electrónica es igual a la temperatura de la red.

Si la porción de la barrera entre X_m y la interface ($X=0$) actúa como un sumidero de electrones, se puede describir el flujo de corriente en términos de una velocidad de recombinación efectiva v_R para el máximo de energía potencial

$$J = q (n_m - n_0) v_R \quad (23)$$

donde n_m es la densidad electrónica en X_m cuando la corriente está fluyendo. n_0 es la densidad electrónica de cuasi equilibrio en X_m , la densidad que existiría si fuera posible alcanzar el equilibrio sin alterar la posición del máximo de energía potencial.

$$\phi(w) = -v \quad (24)$$

$$n_0 = N_c e^{-q\phi_b/KT} \quad (25)$$

$$n_m = N_c \exp\left[\frac{-q\phi(X_m) - q\phi_{bn}}{KT}\right] \quad (26)$$

de donde :

$$J = \frac{q N_c v_R}{1 + v_R / v_D} \exp\left(-\frac{q \phi_{Bn}}{KT}\right) \left[\exp\left(\frac{-qv}{KT}\right) - 1 \right] \quad (27)$$

$$v_D \equiv \left[\int_{x_m}^w \frac{q}{\mu KT} \exp\left[-\frac{q}{KT} (\phi_{in} + \psi)\right] dx \right]^{-1} \quad (28)$$

$$I_D = 3\mu\sqrt{2\pi m^* KT} / 4q \quad (28b)$$

v_D es una velocidad de difusión efectiva, asociada con el transporte de electrones desde el borde la región de carga espacial W hasta X_m . $q\phi_{Bn}$ es el peso de la barrera.

Si la distribución electrónica es Maxwelliana para $X > X_m$ y si no retornan electrones desde el metal, mas que aquellos asociados con la densidad de corriente $q n_0 v_R$, el semiconductor actúa como un emisor termoiónico. Entonces v_R es la velocidad térmica dada por:

$$v_R = (KT/2m^* \pi)^{1/2} = A^* T^2 / qN_c \quad (29)$$

Si $v_D \gg v_R$, el término pre - exponencial en la ecuación (27) es dominado por v_R y la teoría de emisión termoiónica es la más apropiada. Si $v_D \ll v_R$ el proceso de difusión es dominante.

Si se despreciaran efectos de carga imagen y si la movilidad electrónica fuese independiente del campo eléctrico, la v_D sería igual a $\mu\xi$, donde ξ es el campo eléctrico en el semiconductor cerca a la frontera. El resultado de difusión estandard dado por la ecuación (19) sería entonces obtenida y :

$$J = qNc \mu\xi \exp\left(-\frac{q\phi_{Bn}}{KT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \quad (30)$$

$v_D \approx \mu\xi$ para $\Delta\phi < KT/q$ y v_D se reduce a $0.3 \mu\xi$ cuando $\Delta\phi$ crece a $20 KT/q$.

En suma, la ecuación (30) provee un resultado que es una síntesis de la teoría de difusión de Schottky y la teoría de emisión termoiónica de Bethe, la cual predice corrientes en esencial acuerdo con la teoría de emisión termoiónica si $\mu\xi(x_m) > v_R$.

2.2.4 Dispersión de Portadores por Fonones Opticos [8]

En muchos casos existe una probabilidad apreciable de que un electrón que cruza la zona de energía potencial máxima sea dispersado con una subsecuente reducción en la corriente neta sobre la barrera. Como los electrones dispersados son una pequeña fracción de el flujo total, éste efecto puede ser visto como una pequeña perturbación.

Las relaciones que se muestran están basados en la asunción que la dispersión es debida a absorción y exitación de fonones ópticos, que dicha dispersión es esencialmente isotrópica y que una aproximación de masa efectiva es apropiada. Dispersión por fonones acústicos es despreciada.

Las ecuaciones que determinan los caminos libres medios normales para la energía potencial máxima, λ_a y λ_g , para absorción y generación respectivamente de un fonón óptico son :

$$\frac{1}{\lambda_a} = \frac{1}{\lambda_0} \left(\frac{E_n + E_t + E_0}{E_n} \right)^{1/2} \frac{1}{[\exp(E_0 / KT) - 1]} \quad (31)$$

Y si : $E_n + E_t > E_0$:

$$\frac{1}{\lambda_g} = \frac{1}{\lambda_0} \left(\frac{E_n + E_t - E_0}{E_n} \right)^{1/2} \frac{1}{[1 - \exp(-E_0 / KT)]} \quad (32)$$

Si : $E_n + E_t < E_0$, $1/\lambda_g = 0$

E_n es la energía asociada con momentum normal a la barrera (y es una función de la posición), E_t es la energía asociada con momentum transversal, E_0 es la energía del fonón óptico y λ_0 es el camino libre medio para generación a grandes valores de E_n y bajas temperaturas.

La probabilidad de emisión, f_p , promediada sobre una distribución Maxwelliana de electrones para la energía máxima está dada por:

$$f_p \equiv \int_0^\infty f_p(E, T) \exp(-E / KT) dE / KT \quad (33)$$

f_p aumenta ligeramente cuando disminuye la temperatura y se incrementa el campo eléctrico interno.

Los cambios predichos son tan pequeños para ser medidos directamente debido a que la variación de corriente debido a f_p es pequeña en comparación con los cambios causados por el achatamiento de la barrera por fuerza imagen. El último efecto a la vez es difícil de medir en comparación con efectos por recombinación. El anterior tratamiento no es válido en el límite de campos bajos, especialmente cuando $KT > E_0$. En éste rango de temperatura, la distribución de energía del electrón no es apreciablemente alterada por la dispersión de fonones ópticos.

2.2.5 Trasmisión Mecánica Cuántica [8], [21]

En adición a los efectos de dispersión por fonones ópticos, la distribución de energía de los portadores es mas aún distorsionada de una distribución Maxwelliana debido a reflexión mecánica cuántica de electrones que tienen suficiente energía para remontar la barrera y también debido a efecto túnel de electrones a través la barrera.

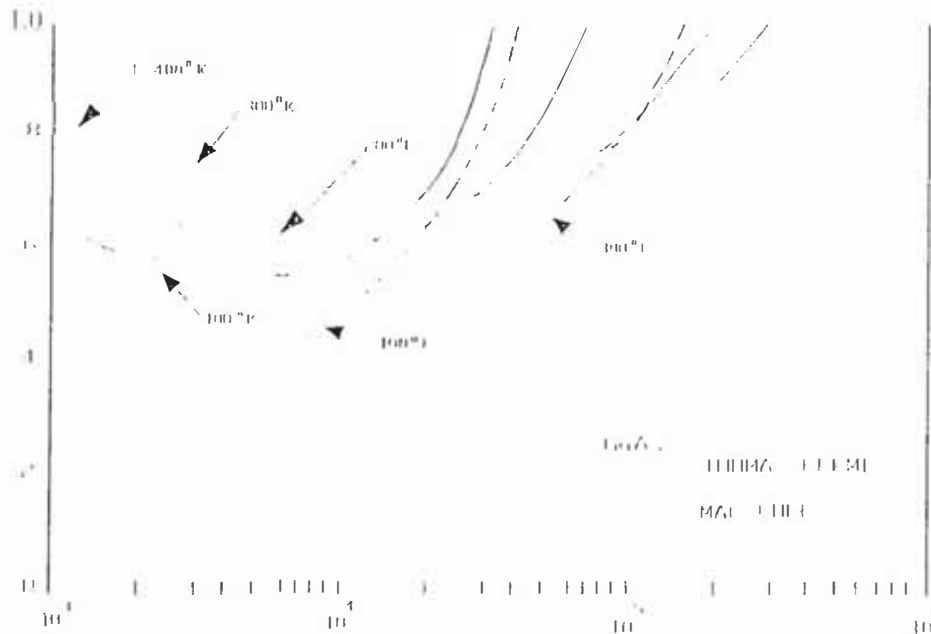
La transmisión mecánica cuántica de portadores incidentes sobre barreras Schottky puede ser calculada como una función de la energía de los portadores, su masa efectiva, la altura de la barrera, el campo eléctrico en la interface, la constante dieléctrica y la forma de la barrera de potencial.

El modelo Mac Coll es considerado representativo de una de las transiciones mas abruptas que podría ocurrir y el modelo de Thomas - Fermi, representativo de las transiciones mas suaves.

Efecto túnel apreciable es predicho para campos mayores de 10^4 v/cm en la figura 11, f_Q , el cociente de el flujo total de corriente predicho considerando efecto túnel y reflexión mecánica cuántica y el flujo de corriente termoiónica predicha despreciando éstos efectos es mostrado como una función del campo eléctrico

FIGURA 11

COEFICIENTE DE TRANSMISIÓN MECÁNICO -CUANTICO, f_Q , PROMEDIADO SOBRE UNA DISTRIBUCIÓN MAXWELIANA DE ELECTRONES INCIDENTES SOBRE LA ENERGIA POTENCIAL MÁXIMA DE UNA BARRERA SCHOTTKY Au-GaAs COMO UNA FUNCION DEL CAMPO ELECTRICO PARA TEMPERATURAS SELECCIONADAS.



Ref. [21]. Solid-state pergamon press - 1966. C.R. Crowell and S. SZE
New Jersey, U.S.A.

$$f_Q \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \tau \exp(-E/KT) dE/KT \quad (34)$$

donde τ es el coeficiente de transmisión mecánica cuántica del electrón.

Siendo la velocidad efectiva de recombinación $f_Q f_p v_R$ y reteniendo la ecuación (29) como una definición para v_R . La expresión completa para la J-V característica tomando en cuenta f_Q es entonces

$$J = A^{**} T^2 \exp(-q\psi_B/KT) [\exp(qV/KT) - 1] \quad (35)$$

donde :

$$A^{**} = \text{fpf}_Q A^* / (1 + \text{fpf}_Q v_R/v_D) \quad (36)$$

Sin embargo, curvas características J-V obtenidas en uniones metal-semiconductor, no están en completo acuerdo con la ec (35), tales barreras frecuentemente exhiben valores de n que exceden de 1,05

$$n \equiv \frac{q}{KT} \frac{dv}{d \text{Ln}J} \quad (37)$$

2.2.6 Efectos de Interface

Si el metal y el semiconductor están separados por una capa interfacial de espesor λ_i y permitividad ϵ_i y si la densidad de estados superficiales en el semiconductor, cerca al nivel de Fermi es n_{sc} :

$$\frac{d\psi_c}{d\xi} = - \left[\frac{q n_{sc}}{\epsilon_s} + \frac{\epsilon_i}{\lambda_i \epsilon_s} \right]^{-1} \quad (38)$$

Desviaciones considerables de la unidad pueden ocurrir para n si $\frac{d\psi_c}{d\xi}$ es apreciable en comparación con el ancho de la región de deflexión en el semiconductor.

La existencia de una dependencia con el campo de ψ_c , representa de común, una desviación de lo que se considera normalmente una barrera ideal Schottky.

De las ecuaciones (35) y (37) :

$$n = \left[1 - \frac{KT}{2qv_c} \frac{d \text{Ln}A^{**}}{d \text{Ln}\xi} - \frac{\Delta\psi_B}{4v_c} + \frac{\partial\psi_c}{\partial\xi} \frac{\xi}{2v_c} \right]^{-1} \quad (39)$$

donde :

$$\xi = (2q N_D v_e / \epsilon_s)^{1/2} \quad (40)$$

$$V_e = \psi_e - v - \frac{KT}{q} [1 + \text{Ln} (N_c / N_D)] \quad (41)$$

Las ecuaciones (35), (40) y (41) se mantienen si la capa interfacial es lo suficientemente delgada para que los electrones puedan tunelear a través de ésta tal que ellos puedan rápidamente ajustar la población de los estados superficiales del semiconductor a el nivel de Fermi en el metal.

De las ecuaciones anteriores :

$$\frac{d\psi_B}{dv} = \frac{n-1}{n} \quad (42)$$

Una aproximación de la forma de la relación J-V viene a ser :

$$J = J_{SAT} \exp \left[\frac{2(n-1)}{n} \frac{q}{KT} \right] V_D \left[(1 - V / V_D)^{1/2} - 1 \right] \left(\exp (qv / KT) - 1 \right) \quad (43)$$

donde v_D es el intercepto de la gráfica $1/c^2$ versus V .

Cuando $V > 3KT / q$:

$$J = J_{SAT} \exp (qv/nKT) \quad (44)$$

Se puede concluir que las características J-V de las barreras Schottky son esencialmente debidos a flujo de corriente de portadores mayoritarios aún si efectos de interface producen desviaciones marcadas del valor unitario de n . El control de dicha característica J-V, de una barrera Schottky, está entonces íntimamente relacionada al control de las propiedades de interface, especialmente a estados superficiales. En éste aspecto la barrera Schottky se

asemeja a la estructura MOS. El mayor punto de diferenciación entre las dos estructuras se encuentra en la diferencia de espesores de la capa de óxido en la interface; en la estructura MOS ésta capa de óxido es lo suficientemente gruesa para que el nivel de Fermi en los estados de interface esté cercanamente acoplado a el nivel de Fermi en el semiconductor. Mientras que en la barrera Schottky, la capa de óxido en la interface es lo suficientemente delgada para que el nivel de Fermi de los estados interfaciales esté cercanamente acoplado al nivel de Fermi en el metal.

2.3 CARACTERIZACION DE LA BARRERA [9]

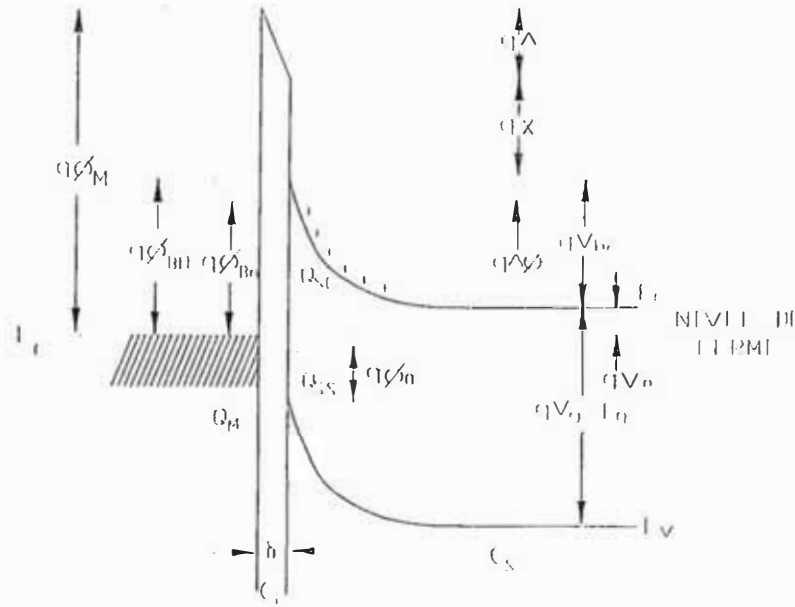
2.3.1 Expresión General para la Altura de la Barrera

La altura de la barrera de la unión metal-semiconductor es, en general, determinada por la función de trabajo del metal y los estados superficiales. Una expresión general de la altura de la barrera puede ser obtenida sobre la base de las siguientes dos asumpciones:

- (1) Para contacto íntimo entre el metal y el semiconductor y con una capa interfacial de dimensiones atómicas, ésta capa puede ser transparente para los electrones y pueden atravesar ésta región.
- (2) Los estados superficiales por unidad de área, por electrón voltio, en la interface dependen de las propiedades de la superficie del semiconductor y son independientes del metal:

Un diagrama mas detallado de bandas de energía para un contacto rectificador metal - semiconductor tipo n es mostrado en la figura 12 :

FIGURA 12



- ϕ_M = Función de trabajo del metal
- ϕ_{Bn} = Altura de la barrera
- ϕ_{B0} = Valor asintótico de ϕ_{Bn} para campo eléctrico cero
- ϕ_0 = Nivel de energía en la superficie
- $\Delta\phi$ = Disminución de la barrera por efecto Schottky
- Δ = Potencial a través de la capa interfacial
- χ = Afinidad electrónica del semiconductor
- δ = Grosor de la capa interfacial
- Q_{SC} = Densidad de carga espacial en el semiconductor
- Q_{SS} = Densidad de estados superficiales en el semiconductor
- Q_M = Densidad de carga superficial sobre el metal

La primera cantidad de interés es el nivel de energía $q\phi_0$ para la superficie. El nivel de energía coincide con el nivel de Fermi antes que el contacto metal - semiconductor fuera formado. Este especifica el nivel debajo del cual todos los estados superficiales deben ser llenados para neutralidad de carga en la superficie.

La segunda cantidad es ϕ_{Bn} , la altura de la barrera del contacto metal - semiconductor, ésta es la barrera que debe ser superada por los electrones que viajan del metal hacia el semiconductor. La capa interfacial debe ser asumida a tener un grosor de unos pocos Angstroms y debe entonces ser esencialmente transparente para los electrones.

Considerando un semiconductor con estados superficiales aceptores cuya densidad es D_S estados / cm^2/eV , y siendo D_S constante en el rango de energía desde $q\phi_0$ hasta el nivel de Fermi. La densidad de carga de estados - superficiales sobre el semiconductor Q_{SS} es dado por:

$$Q_{SS} = -qD_S(E_g - q\phi_0 - q\phi_{Bn} - q\Delta\phi) \quad (45)$$

donde $q\Delta\phi$ es debido al efecto Schottky. La cantidad entre paréntesis es simplemente la diferencia entre el nivel de Fermi para la Unión y $q\phi_0$. D_S veces ésta cantidad dá el número de estados superficiales debajo de $q\phi_0$ que están llenos.

La carga espacial que se forma en la región de deflexión de el semiconductor en el equilibrio térmico es dado por :

$$Q_{SC} = \sqrt{2q \epsilon_s N_D \left(\phi_{Bn} - V_n + \Delta\phi - \frac{KT}{q} \right)} \quad (46)$$

La densidad de carga superficial total equivalente sobre la superficie del semiconductor es dado por la suma de las ecuaciones (45) y (46). En la ausencia de cualquier efecto de carga espacial en la capa interfacial, una carga igual y opuesta Q_M , se forma sobre la superficie metálica y Q_M puede ser escrito:

$$Q_M = - (Q_{SS} + Q_{SC}) \quad (47)$$

La caída de potencial D a través la capa interfacial puede ser obtenida por la aplicación de la ley de Gauss para la carga superficial entre el metal y el semiconductor

$$D = -\delta \frac{Q_M}{\epsilon_i} = \phi_m - (X + \phi_{Bn} + \Delta\phi) \quad (48)$$

donde ϵ_i es la permitividad de la capa interfacial y δ su grosor.

Usando las ecuaciones (47) y (48), se puede escribir :

$$\begin{aligned} \phi_{Bn} = & \left[C_2 (\phi_m - X) + (1 - C_2) \left(\frac{E_s}{q} - \phi_0 \right) - \Delta\phi \right] + \\ & + \left\{ \frac{C_2^2 C_1}{2} - C_2^{3/2} \left[C_1 (\phi_m - X) + (1 - C_2) \left(\frac{E_s}{q} - \phi_0 \right) \frac{C_1}{C_2} - \frac{C_1}{C_2} \left(V_n + \frac{KT}{q} \right) + \frac{C_2 C_1^2}{4} \right]^{1/2} \right\} \end{aligned} \quad (49)$$

donde :

$$\begin{aligned} C_1 & \equiv \frac{2q\epsilon_s N_D \delta^2}{\epsilon_i^2} \\ C_2 & \equiv \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i + q^2 \delta D_s} \end{aligned} \quad (50)$$

La ecuación (50) puede ser usada para calcular C_1 si valores de δ y ϵ_i son estimados. Para $\delta \approx 4 \text{ \AA}$ ó 5 \AA la permitividad de la capa interfacial puede ser aproximada al valor para el espacio vacío ϵ_0 .

Para $\epsilon_s \approx 10 \epsilon_0$, $\epsilon_i = \epsilon_0$ y $N_D < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; C_1 es pequeño, de el orden de 0,01v y el término entre llaves en la ecuación (49) es estimado a ser menor que 0,04 v, por lo que puede ser despreciado y la ec. (49) se reduce a

$$\phi_{Bn} = C_2 (\phi_m - X) + (1 - C_2) \left(\frac{E_g}{q} - \phi_0 \right) - \Delta\phi \equiv C_2 \phi_m + C_3 \quad (51)$$

Si C_2 y C_3 pueden ser determinados experimentalmente y si x es conocido, entonces :

$$\phi_0 = \frac{E_g}{q} - \frac{C_2 X + C_3 + \Delta\phi}{1 - C_2} \quad (52)$$

y desde (50) :

$$D_s = \frac{(1 - C_2) \epsilon_i}{C_2 \delta q^2} \quad (53)$$

Usando las anteriores asumciones para δ y ϵ_i , se obtiene $D_s \approx 1,1 \times 10^{13} \frac{(1 - C_2)}{C_2}$

estados /cm²/eV. Los dos casos límites considerados previamente pueden ser obtenidos de la ec. (51):

(1) Cuando $D_s \rightarrow \infty$, entonces $C_2 \rightarrow 0$ y :

$$q\phi_{Bn} = (E_g - q\phi_0) - q\Delta\phi \quad (54a)$$

En este caso el nivel de Fermi para la interface es determinado por los estados superficiales en el valor $q\phi_0$ encima la banda de valencia. La altura de la barrera es independiente de la función de trabajo del metal y es determinada enteramente por el dopaje y propiedades superficiales de el semiconductor. REF [W.E.SPICER,N. NEWMAN,C.J. SPINDT, Z. LILIENTAL,E.R. WEBEER, J. Vac. Sci. Technol.A 8, 2084. (1990)].

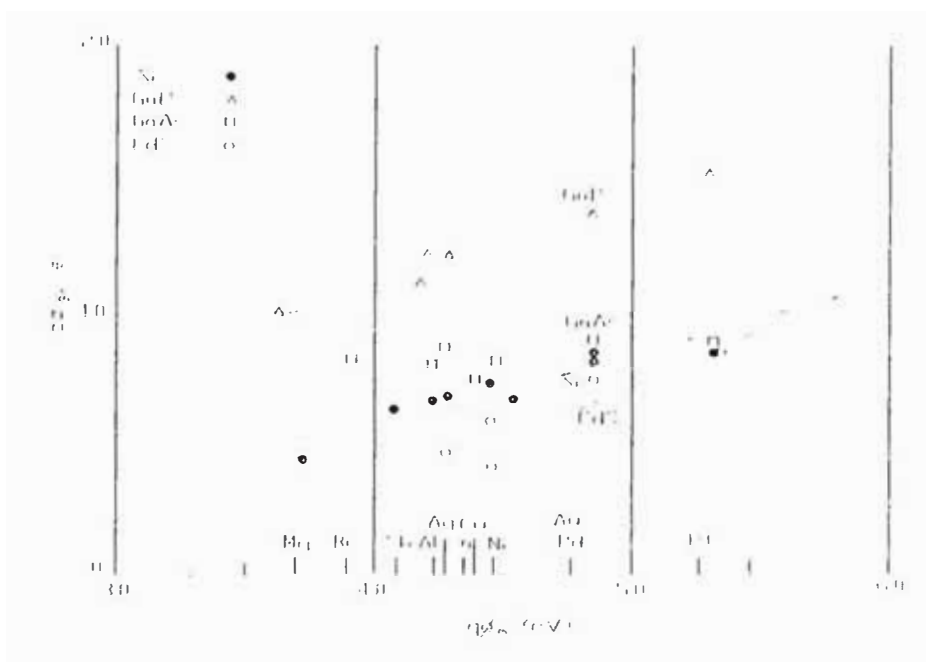
(2) Cuando $D_s \rightarrow 0$, entonces $C_2 \rightarrow 1$ y :

$$q\phi_{Bn} = q(\phi_m - X) - q \Delta\phi \quad (54b)$$

Esta ecuación para la altura de la barrera es la de una barrera ideal Schottky donde efectos de estados superficiales son despreciados.

Resultados experimentales para uniones metal - semiconductor son mostrados en la figura 13. Las rectas mínimas cuadráticas trazadas son usadas para obtener : C_2 , $q\phi_0$, D_s ; a partir de la ecuación (51).

FIGURA 13



Ref. A.M. Cowley S.M. SZE "Estados Superficiales y Barreras en Sistemas metal-semiconductor". J.Appl. Phys. 36, (1965)

TABLA 2

Semi-conductor	C ₂	C ₃ (V)	X(V)	D _s × 10 ⁻¹³ (eV ⁻¹ /cm ²)	qφ ₀ (eV)	qφ ₀ /E _g
Si	0.27±0.05	-0.55±0.22	4.05	2.7±0.7	0.30±0.36	0.27
GaP	0.27±0.03	-0.01±0.13	4.0	2.7±0.4	0.66±0.2	0.294
GaAs	0.07±0.05	+0.49±0.24	4.07	12.5±10.0	0.53±0.33	0.38
CdS	0.38±0.16	-1.20±0.77	4.8	1.6±1.1	1.5±1.5	0.6

Valores de qφ₀ para Si, GaAs, GaP, son cercanos a un tercio del gap. Similares resultados son obtenidos para otros semiconductores. Este hecho indica que muchas superficies semiconductores covalentes tienen un pico alto en densidad de estados superficiales ó defectos cerca a un tercio del gap desde el borde de la banda de valencia.

Para semiconductores iónicos tales como CdS y ZnS, la altura de la barrera depende, generalmente, fuertemente del metal y una correlación ha sido encontrada entre la conducta de la interface y la electronegatividad X_M. La electronegatividad X_M es definida como la capacidad de un átomo en una molécula para atraer electrones asimismo.

2.3.2 Métodos para Medir la Altura de la Barrera [9]

Básicamente, cuatro métodos son usados para medir la altura de la barrera en un contacto metal-semiconductor : Mediciones de voltaje corriente, energía de activación, capacitancia - voltaje y fotocorriente espectral.

2.3.2.1 Medidas de Voltaje - Corriente

Para semiconductores moderadamente dopados, la característica J-V con polarización directa es dada por la ecuación (35) :

$$J = A^{**} T^2 \exp(-q\psi_B / KT) [\exp(qV/KT) - 1]$$

considerando efectos de interface y para $v > 3KT/q$

$$J = A^{**} T^2 \exp(-q\psi_B / KT) [\exp(qV / nKT) - 1]$$

expresión que corresponde a la ecuación (44).

El valor extrapolado de J a voltaje cero es la corriente de saturación J_S y la altura de la barrera puede ser obtenida de la ecuación

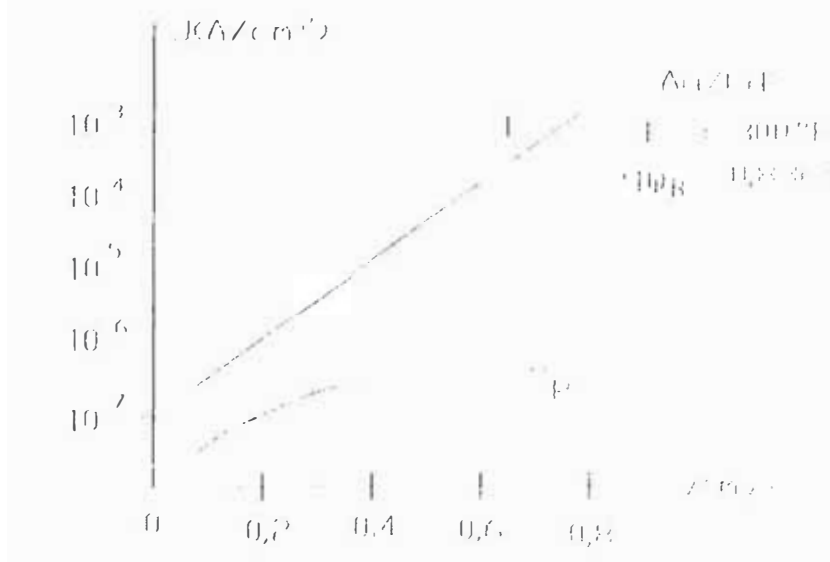
$$\psi_B = \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{A^{**} T^2}{J_S} \right) \quad (55)$$

El valor de ψ_B no es muy sensible a la elección de A^{**} desde que, a temperatura ambiente, un incremento en 100% del valor de A^{**} solo causa un incremento de 0,018eV en la altura de la barrera ($q\psi_B$).

$A^{**} \approx 120 \text{ A/cm}^2/\text{k}^2$ a temperatura salón.

La figura 14 muestra una curva característica J V de una unión Schottky CdS-Au, publicada en [23] el NUOVO CIMENTO en noviembre de 1980:

FIGURA 14



2.3.2.2 Medida de la Energía de Activación

La principal ventaja de determinación de la barrera por medio de medida de la energía de activación es que no se necesita asumir un área activa

eléctricamente. Esta característica es particularmente importante en la investigación de nuevas ó inusuales interfaces metal - semiconductor, debido a que frecuentemente el verdadero valor de el área de contacto no es conocido.

Si la ecuación (35) es multiplicada por A_e , el área activa eléctricamente, se obtiene:

$$\ln(I_F/T^2) = \ln(A_e A^{**}) - q(\psi_B - V_F) / KT \quad (56)$$

donde $q(\psi_B - V_F)$ es la energía de activación. Sobre un rango limitado de temperatura ($270^\circ\text{K} < T < 373^\circ\text{K}$), los valores de A^{**} y ψ_B son esencialmente independientes de la temperatura.

Entonces para un voltaje de polarización directo V_F dado, la pendiente de un gráfico de $\ln(I_F/T^2)$ versus $1/T$ nos dá la altura de la barrera ψ_B y la ordenada intercepto para $\frac{1}{T} = 0$ nos dá el producto de el área activa eléctricamente A_e y la constante efectiva de Richardson A^{**}

2.3.2.3 Medidas Voltaje - Capacitancia

Bajo ciertas condiciones, la altura de la barrera y la densidad de carga espacial en la región W pueden ser obtenidas desde medición de la variación de la capacitancia con el voltaje aplicado. Una condición es la asunción de que la densidad de carga espacial N_D en la región W es constante y originada solamente por los átomos donadores ionizados. También es asumido que la altura de la barrera es mucho mayor que KT/e .

A partir de la ecuación (4) se puede escribir :

$$\left(\frac{A}{C}\right)^2 = \frac{2[(\phi_m - \phi_s) - V]}{e\epsilon N_D} \quad (57)$$

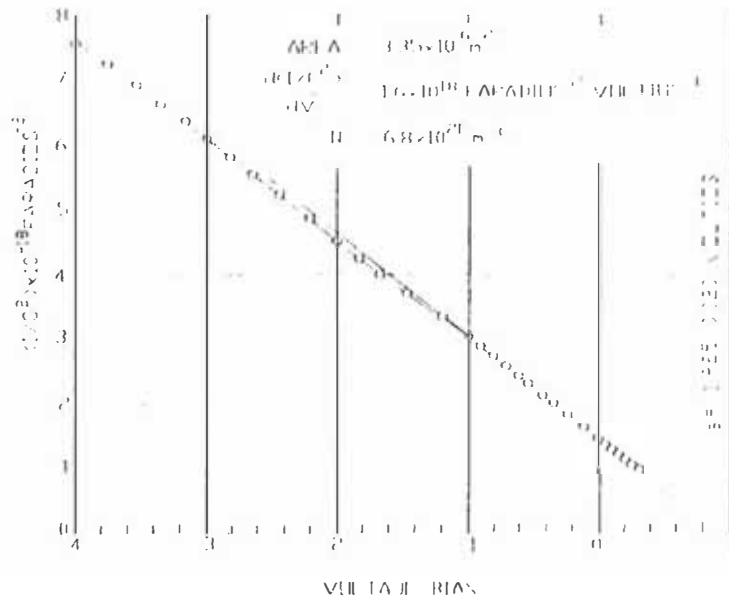
Además recordado la ecuación (5) :

$$N_D = \frac{2}{c\epsilon} \left[- \frac{1}{\frac{d}{dV} \left(\frac{\Delta}{C^2} \right)} \right]$$

Se observa que si se grafica los valores obtenidos de $(1/C^2)$ versus el voltaje de polarización V , N_D y $(\phi_m - \phi_s)$ pueden ser determinados y con ello la altura de la barrera, a partir de la pendiente y el intercepto con la abcisa, respectivamente. (Ver figura 15).

Las medidas capacitancia-voltaje pueden también ser usadas para estudiar las profundidades de los niveles de impurezas.

FIGURA 15
VARIACIÓN DE $1 / C^2$ CON EL VOLTAJE DE POLARIZACIÓN PARA EL CONTACTO Au-CdS.



Ref. [18]. Alvin M. Goodman (1962). J.Appl.Phys. Vol. 34 N° 2 Febrero 1963

2.3.2.4 Medidas Fotoeléctricas

Efecto fotovoltaico es observado en una variedad de sistemas metal - semiconductor en contacto abrupto. Se ha observado que el efecto es producido predominantemente por la luz absorbida cerca al contacto.

La luz puede generar electrones excitados en el metal si $h\nu > q\phi_B$ y también pares electrón - hueco en el semiconductor si $h\nu > E_g$.

Para iluminación reversa, fotoelectrones pueden ser generados si $h\nu > q\phi_B$, sin embargo cuando $h\nu > E_g$, la luz va a ser fuertemente absorbida en la superficie posterior semiconductor y los pares electrón - hueco fotogenerados tendrán pequeña probabilidad de alcanzar la interface metal - semiconductor.

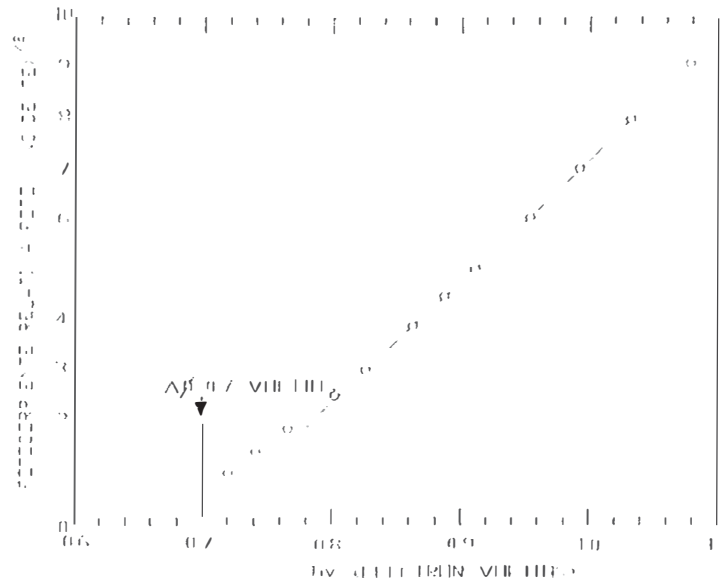
La fotocorriente por fotón absorbido R como una función de la energía del fotón $h\nu$, es dada por la teoría de Fowler :

$$R \sim (h\nu - h\nu_0)^2 \quad \text{para} \quad h(\nu - \nu_0) > 3KT \quad (58)$$

Cuando la raíz cuadrada de la fotorespuesta es graficada como una función de la energía del fotón, una línea recta va a ser obtenida, y el valor extrapolado sobre el eje de energía da directamente la altura de la barrera.

La figura 16 muestra la fotorespuesta de una unión CdS-Au obtenida por GOODMAN en setiembre de 1963 y la altura de la barrera encontrada.

FIGURA 16



Ref.: [19]. Alvin M. Goodman (New Jersey 1963)
Journal of Applied Physics Vol. 35 N° 3. Marzo 1964

Las medidas fotoeléctricas pueden ser usadas para determinar otras características de la unión. Esta ha sido usada para determinar la constante dieléctrica en la región de carga espacial, midiendo el corrimiento del fotoumbrales bajo diferentes polarizaciones reversas se puede determinar $\Delta\phi$ y desde un gráfico de $\Delta\phi$ versus $\sqrt{\epsilon_s}$, ϵ_s puede ser determinado.

Los diferentes métodos llevan a encontrar valores consistentes de $q\phi_B$ y discrepantes en $\pm 0,02$ v. Una mayor discrepancia puede ser causada por contaminación en la interface, capa aislante, corrientes de cortocircuito, ó niveles profundos de impurezas.

Las alturas de las barreras Schottky medidas son listadas en la tabla 3. Las barreras son valores representativos para contactos metal-semiconductor hechos por deposición de capas metálicas de alta pureza en un buen sistema de vacío sobre superficies semiconductoras limpias.

TABLA 3
Altura de las barreras para uniones Metal-Semiconductor tipo n.

Altura de Barreras Observadas (eV) 300°K														
Metal	Si	Ge	SiC	GaP	GaAs	GaSb	InP	InAs	InSb	ZnS	ZnSc	CdS	CdSe	CdTe
Al	0.50-0.77	0.18	2.0	1.05	0.80			Ohmic		0.8		Ohmic		0.76
Ag	0.56-0.79			1.20	0.88		0.54	Ohmic	0.18 (77°K)	1.65		0.35-0.56	0.43	0.66
Au	0.84	0.45	1.95	1.30	0.90	0.60	0.49	Ohmic	0.17 (77°K)	2.0	1.26	0.68-0.79	0.49	0.60
Ca	0.40													
Cr	0.57-0.59													
Cu	0.09-0.79	0.48		1.20	0.82					1.75	1.10	0.36-0.50	0.33	
Mg				1.01						0.82	0.70			
Mo	0.56-0.63													
Na	0.43													
Ni	0.67-0.70													
Pb	0.49-0.79													
Pd	0.71											0.45		
Pt	0.90			1.45	0.86					1.87	1.40	0.62	0.37	0.58
PaSi	0.85	0.48								1.84		0.85-1.1		
W	0.66													
WSi ₂	0.85													

2.4 EMISION FOTOELECTRICA Y EFECTOS FOTOVOLTAICOS [2]

2.4.1 Umbral para Emisión

Se describe brevemente la interacción entre un fotón y un semiconductor resultando en la emisión de un electrón fuera del semiconductor. Este proceso ocurre en la frontera entre el semiconductor y el vacío, luego está relacionado con el comportamiento de los niveles de energía en la superficie.

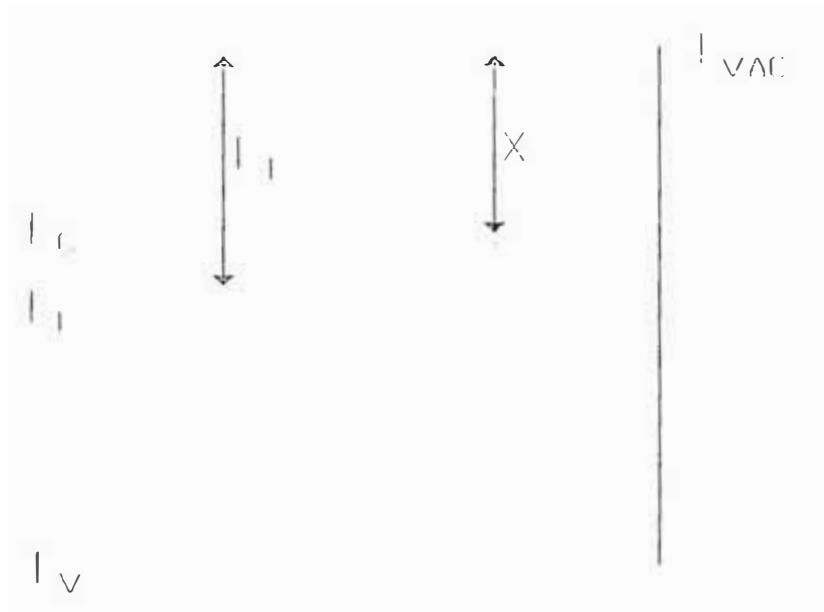
El umbral para emisión fotoeléctrica, E_T , es la mínima energía del fotón que excitará un electrón fuera del semiconductor. En el caso de semiconductores intrínsecos, el nivel de energía más alto ocupado por los electrones es el tope de la banda de valencia. Entonces :

$$E_T = X + E_g \quad (59)$$

Si el semiconductor es dopado, tipo n, como se muestra en la figura 17 y el nivel de Fermi es ξ_n , entonces :

$$E_T = X + (E_C - E_F) \quad (60)$$

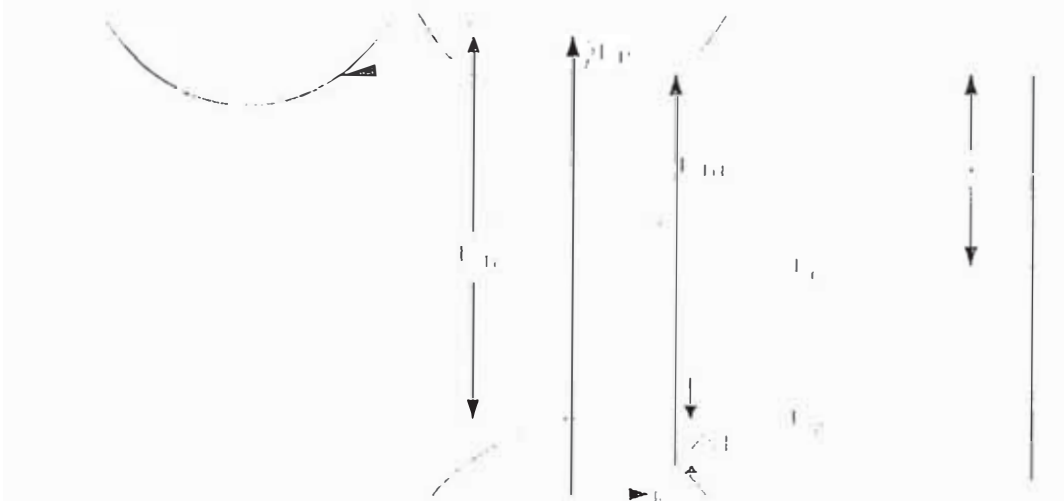
FIGURA 17
SEMICONDUCTOR TIPO n (E_T)



Sin embargo para determinar la energía umbral, debe tomarse en cuenta el hecho de que la excitación óptica es una transición entre estados reales (un proceso de absorción) y por lo tanto deben conservarse el momentum y la energía. Luego para transición directa (figura 18), el estado inicial debe encontrarse debajo del borde de la banda de valencia una cantidad ΔE , y para transición indirecta, el momentum se conservará por emisión de un fonón E_p :

$$ET = \begin{cases} X + E_g + E_p & \text{ semiconductor intrínseco} \\ X + E_C - E_F + E_p & \text{ semiconductor tipo n} \end{cases} \quad (61)$$

FIGURA 18



2.4.2 Rendimiento Fotoeléctrico

Cuando la energía del fotón se incrementa encima del valor umbral, el número de electrones emitidos aumenta drásticamente. La parte inicial rápidamente creciente de la curva de eficiencia cuántica, $Y(h\nu)$, está caracterizada por una dependencia de la forma

$$Y = A (h\nu - E_r)^f \quad (62)$$

donde A y r son constantes. Los valores de r pueden ser predichos [Ref. E.O. KANE, PHYS, REV. 127, 131 (1962)] sobre la base del modelo asumido para la transición que genera el electrón energético y por los procesos de dispersión considerados. Los procesos y los valores predichos de r son listados en la tabla 4.

Diferentes tipos de transiciones ocurren sobre diferentes rangos espectrales. En particular cerca al umbral, una ley cúbica caracteriza la dependencia de Y(hν).

Para generalizar la posibilidad de diferentes transiciones ocurriendo sobre varios rangos espectrales

$$Y = \sum_n A_n (h\nu - E_{Tn})^{r_n} \quad (63)$$

TABLA 4

ENERGIAS UMBRAL Y DEPENDENCIA DE LA EFICIENCIA FOTOELECTRICA Y, CON LA ENERGIA, PARA DIFERENTES PROCESOS DE EXITACION Y DISPERSION

EXITACION DESDE	TRANSICION	PROCESO DE DISPERSION	UMBRAL E_T	r
PROCESOS EN EL BULK				
BANDA DE VALENCIA	INDIRECTO	SIN DISPERSION	$E_T = X + E_C - E_V$	5/2
		DISPERSADO		
	DIRECTO	NO DISPERSADO	$E_T \geq X + E_C - E_V$	1
		DISPERSADO	$E_T > X + E_C - E_V$	2
PROCESOS SUPERFICIALES				
BANDA DE VALENCIA		DIFUSION SUPERFICIAL DISPERSION	$E_T = X + E_C - E_V$	5/2
		REFLEXION SUPERFICIAL DISPERSION		3/2
ESTADOS SUPERFICIALES DISCRETOS LOCALIZADOS DEBAJO LA E_F			$E_T = X + E_C - E_V$	1
DISTRIBUCION CONTINUA DE ESTADOS SUPERFICIALES EN EL NIVEL DE FERMI			$E_T = X + E_C - E_F$	2
BANDA DE ESTADOS SUPERFICIALES DEBAJO LA E_F	INDIRECTO		$E_T > X + E_C - E_F$	2
	DIRECTO		$E_T > X + E_C - E_F$	1
BANDA DE ESTADOS SUPERFICIALES EN EL NIVEL DE FERMI	INDIRECTO		$E_T = X + E_C - E_F$	5/2
	DIRECTO			

REF : E.O. KANE, PHYS, REV. 127, 131 (1962)

La emisión fotoeléctrica es principalmente un proceso en el bulk. La excitación desde estados superficiales es una pequeña contribución debido a que el número total de estados superficiales es pequeño comparado al número de estados del bulk participantes.

El proceso de excitación ocurre dentro del semiconductor en un rango de 60 \AA^0 a 300 \AA^0 de la superficie. El electrón excitado puede interactuar con la red y perder energía emitiendo un fonón ó interactuar con otro electrón perdiendo energía en la colisión. Si la absorción $\alpha(v)$, reflexión $R(v)$ y el camino libre medio en un semiconductor son conocidos, se puede calcular la eficiencia cuántica

$$Y = \frac{i}{I} = \frac{a \alpha \beta}{\alpha + 1/d} \quad (64)$$

donde : i es la fotocorriente generada por luz monocromática de intensidad I . β , α y d dependen de la energía del fotón y " a " es constante.

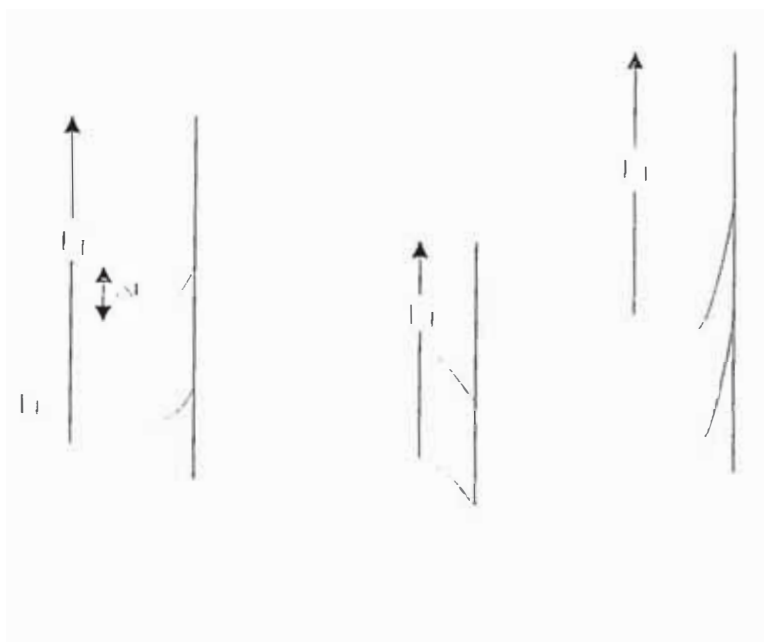
2.4.3 Efectos de Superficie

Hasta ahora se asumió que las bandas de energía son planas sobre la superficie, sin embargo, estados superficiales frecuentemente inducen una carga espacial la cual curva las bandas hacia arriba ó hacia abajo cerca a la superficie.

Considerando primero el caso de un semiconductor cuasi intrínseco, si las bandas se curvan hacia arriba una cantidad ΔE y la afinidad electrónica en la superficie no es cambiada, el umbral para excitación desde el bulk fuera de la región de carga espacial es incrementada en ΔE . Contrariamente si las bandas se curvan hacia abajo en ΔE , el umbral para emisión desde el bulk decrece en ΔE . En el caso de un semiconductor tipo n , la curvatura de la banda va a incrementar el umbral fotoeléctrico hasta el valor máximo

$$X + \Delta E + (E_c - E_f) + E_p.$$

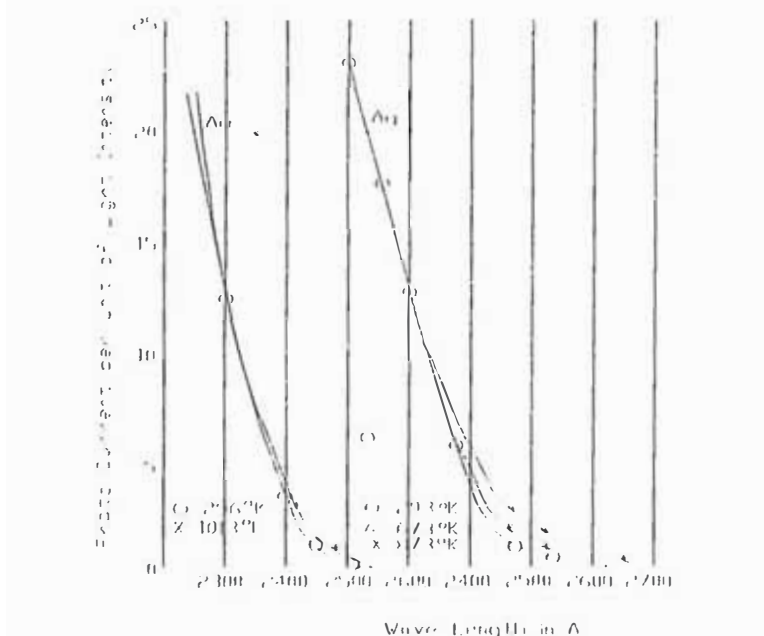
FIGURA 19



2.4.4 Respuesta Fotoeléctrica en Metales [14]

Las curvas observadas para la respuesta fotoeléctrica de la Plata y el Oro (metales puros) a diversas temperaturas en función de la longitud de onda de la luz monocromática son mostrados en la figura 20.

FIGURA 20



Ref. R.H. Fowler Physical Review. July, 1931

La teoría de fotoemisión interna presentada por Fowler [Ref. : R.H. Fowler Physical Review Julio de 1931] establece que el número de electrones emitidos por quantum de luz absorbida (N_B) es, en primera aproximación, proporcional al número de electrones por volumen unitario del metal cuya energía cinética normal a la superficie, aumentada en $h\nu$, es suficiente para sobremontar el paso de potencial en la superficie. Cuando $h\nu = X$ (X : la función de trabajo termoiónica, en la aproximación usual) y $(X_0 - h\nu)^{1/2}$ es aproximadamente constante y bajo la suposición de que la fotocorriente I generada por los fotones absorbidos es proporcional a N_B , entonces :

$$Y = C(h\nu - X)^2 \quad (65)$$

Al formar la unión metal - semiconductor, la función de trabajo termoiónica X es reemplazada por la altura de la barrera de potencial ϕ_B formada en la interface, entonces :

$$Y = C (h\nu - \phi_B)^2 \quad (66)$$

donde la constante, C , es determinada por la absorción del metal y la probabilidad de fotoemisión hacia el semiconductor.

El proceso de fotoemisión interna es una componente de la fotorespuesta de la unión metal - semiconductor, aquí, la luz es absorbida en el metal y los electrones son fotoemitidos hacia el semiconductor. Desde que el camino libre medio de un electrón en un metal es menor que 30 \AA , se hace necesario diseñar la unión con una capa metálica semitransparente.

Cuando está presente una delgada capa de óxido ó aislante entre la unión metal-semiconductor, una dependencia cúbica en la fotorespuesta fué encontrada [Ref. : YAMAMOTO ET AL. 1981].

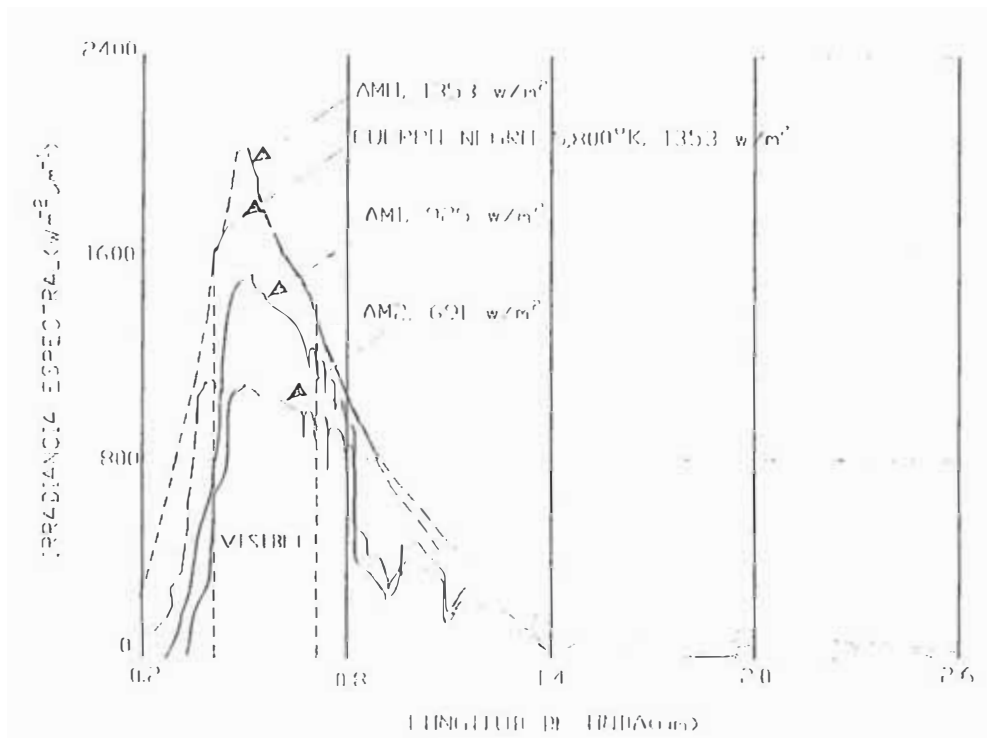
2.5 EFECTO FOTOVOLTAICO Y CELDAS SOLARES [9]

Efectos fotovoltaicos constituyen una clase de fenómenos en los cuales luz genera un voltaje a través una región del semiconductor. Hasta ahora se vió que la luz produce un exceso de portadores libres, dichos portadores libres se mueven en respuesta a campos locales y se acumulan en regiones donde ellos producen una carga espacial neta. esta es la desviación del equilibrio térmico que es responsable del fotovoltaaje. Campos eléctricos internos puedan ser debidos a variación en dopaje (como en una unión p-n), a variación en composición (como en heterotransiciones). Una discontinuidad de el cristal, tal como una superficie, puede genera una barrera Schottly y el consecuente campo. Fluctuaciones locales debido a distribución no uniforme de impurezas, tensiones, etc. generan campos locales, pero ocurren en direcciones al azar tal que la FEM neta es cero.

2.5.1 Radiación Solar y Eficiencia de Conversión Ideal

La energía radiactiva del sol, derivada de reacciones de fusión nuclear, es emitida primariamente como radiación electromagnética en una región espectral de $0,2 \mu\text{m}$ a $3\mu\text{m}$ (ver figura 21). La masa total del sol es aproximadamente 2×10^{30} kgs y una vida razonablemente estable con una energía radiactiva cercanamente constante sobre los 10 billones de años es proyectada. La celda solar es considerada el mejor candidato para obtener energía a partir del sol, desde que ésta puede convertir luz solar directamente a electricidad con alta eficiencia de conversión y es virtualmente libre de polución - se están investigando y desarrollando paneles de películas delgadas de bajo costo, sistemas concentradores, y otros, con la idea de tener en un futuro cercano módulos y plantas movidos por energía solar, de bajo costos, para ser usados en mayor escala.

FIGURA 21



Ref. : M.P. Thekae Kara "Data on Incident Solar Energy" (1974).

La intensidad de radiación solar en el espacio libre a la distancia promedio de la tierra al sol es definido como la constante solar, con un valor de $1,353 \text{ w/m}^2$. La atmósfera atenúa la luz solar y el grado con el cual afecta la luz recibida sobre la superficie es definida por la masa de aire (AM).

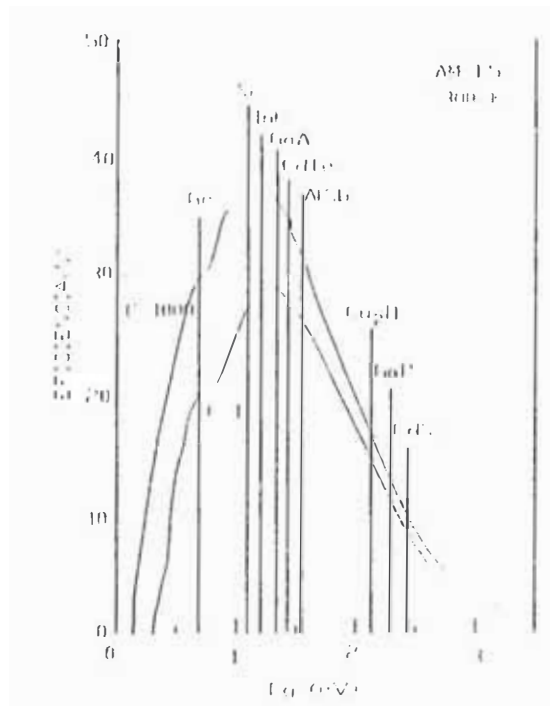
Condiciones de masa de aire AM 1,5 (sol a 45° encima el horizonte) representa un promedio satisfactorio para aplicaciones terrestres. La potencia solar incidente para AM 1,5 es 844 w/m^2 .

El espectro solar define el rango de materiales que pueden ser usados para la generación de fotoelectricidad: para pequeñas energías de gaps de semiconductores, una gran porción del espectro solar puede ser usado, pero el máximo fotovoltaje obtenible es correspondientemente mas pequeño. Por el contrario para altos gaps se puede obtener alto fotovoltaje pero menor corriente

de saturación. Entonces un importante factor en el diseño de celdas solares es la optimización de su respuesta espectral.

La eficiencia ideal calculada como una función de la energía del gap es mostrada en la figura 22. La mayor performance ha sido obtenida con silicio, para el cual, una eficiencia del 14% ha sido reportada.

FIGURA 22
EFICIENCIA IDEAL DE UNA CELDA SOLAR A 300⁰ K PARA
CONCENTRACIONES DE 1 SOL Y 1000 SOLES.

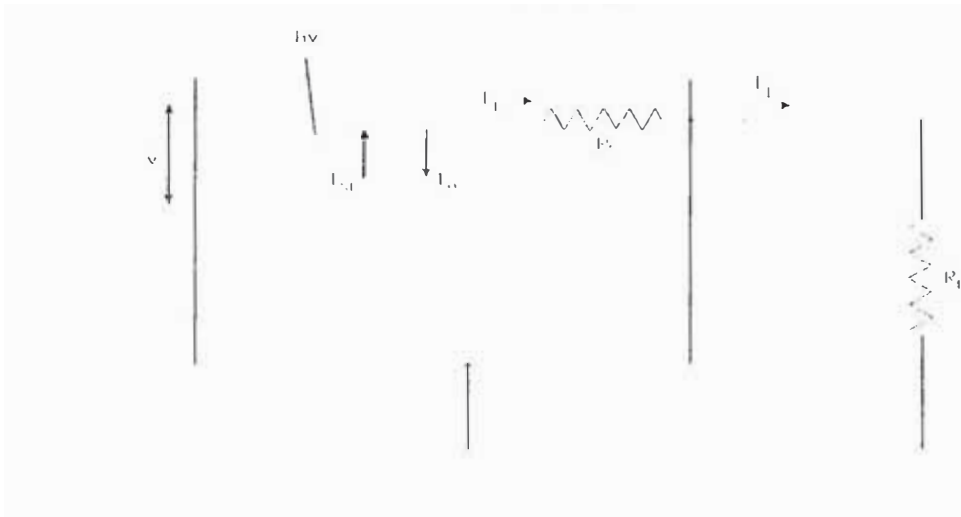


REF. AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, New York. 1979.

2.5.2 Características Eléctricas de la Celda Solar [2], [9], [10]

La celda solar puede ser representada por el circuito equivalente de la figura 23.

FIGURA 23



Aquí, R_L es la resistencia de carga, R_S es la resistencia en serie del diodo asociada con el bulk del semiconductor y el contacto óhmico. También es necesario tomar en cuenta la presencia de una resistencia interna en paralelo, R_P , debido a corrientes internas de deriva.

La caída de voltaje a través de la unión, V_L , tomando en cuenta la resistencia en serie R_S viene a ser :

$$V_L = v - I_L R_S \tag{67}$$

La radiación absorbida genera en la unión una corriente I_{SC} , entonces la relación entre la corriente I_L y la caída de voltaje a través de la unión, V_L , está dada por la ecuación :

$$I_L = I_{SC} + I_0 \left[\exp \frac{qV_L}{nKT} - 1 \right] + \frac{V_L}{R_P} \tag{68}$$

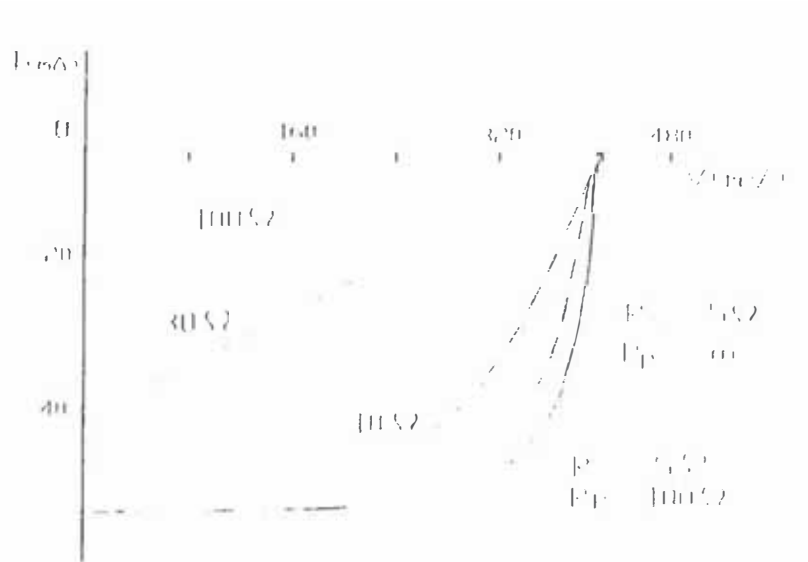
De las ecuaciones (67) y (68) :

$$V_L = \frac{nKT}{q} \ln \left(1 + \frac{I_L - I_{SC} - V_L / R_P}{I_0} \right) \tag{69}$$

donde I_0 es la corriente de saturación representado portadores libres que pueden fluir a través de la unión, atravesando la barrera bajo la influencia de activación térmica.

La figura 24 muestra la influencia de la resistencia en serie R_S sobre la performance de una celda solar :

FIGURA 24



Resistencias en paralelo aún tan bajas como 100Ω , no cambian apreciablemente la potencia de la fotocelda, por lo que se puede despreciar el efecto de R_P . REF[V. AUBRY, F. MEYER. J. APPL. PHYS. 76(12),15 December 1994].

De la ecuación (69) se deduce el fotovoltaje de circuito abierto V_{oc} , haciendo $I_L=0$:

$$V_{oc} = \frac{nKT}{q} \ln \left(\frac{-I_{sc}}{I_0} + 1 \right) \quad (70)$$

El comportamiento de la relación dada en la ecuación (68) se observa en la figura 24. Si la luz genera electrones y huecos adicionales con rapidez G , entonces la corriente fluyendo a través de la unión bajo la influencia del campo interno, I_{sc} , está dada por la relación :

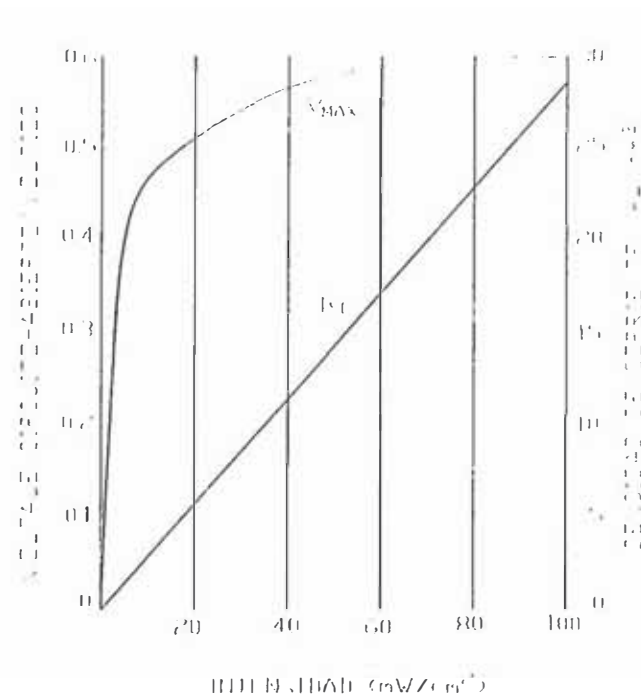
$$I_{sc} = Aq (L_e + L_h) G \quad (71)$$

donde A es el área de la unión y L_e , L_h son las longitudes de difusión de los portadores.

Cuando la intensidad de la luz es incrementada, ambos, la corriente de corto circuito y el voltaje de circuito abierto, incrementan.

La corriente I_{SC} incrementa linealmente con la intensidad de la luz, como se expresa en la ecuación (71), pero V_{oc} crece logarítmicamente (ecuación 70). Esta conducta es ilustrada en la figura 25.

FIGURA 25



Ref. : P. Rappaport, Rca Review 20, 373)1959)

La altura de la barrera representa el máximo fotovoltaje que puede ser alcanzado.

La potencia de salida es dada por :

$$P = VI \quad (72)$$

La condición para potencia máxima, P_M , puede ser obtenida cuando : $\frac{dp}{dv} = 0$, ó :

$$I_M = I_0 \beta V_M e^{\beta V_M} = I_{SC} \left(1 - \frac{1}{\beta V_M} \right) \quad (73)$$

$$V_M = \frac{1}{\beta} \text{Ln} \left(\frac{I_{SC} / I_0 + 1}{1 + \beta V_M} \right) = V_{OC} - \frac{1}{\beta} \text{Ln} (1 + \beta V_M) \quad (74)$$

donde I_M , V_M son la corriente y voltaje, respectivamente, para la potencia máxima de salida y $\beta = \frac{q}{nKT}$

De las ecuaciones (73) y (74) :

$$P_M = I_{SC} (E_m / q) \quad (75)$$

donde :

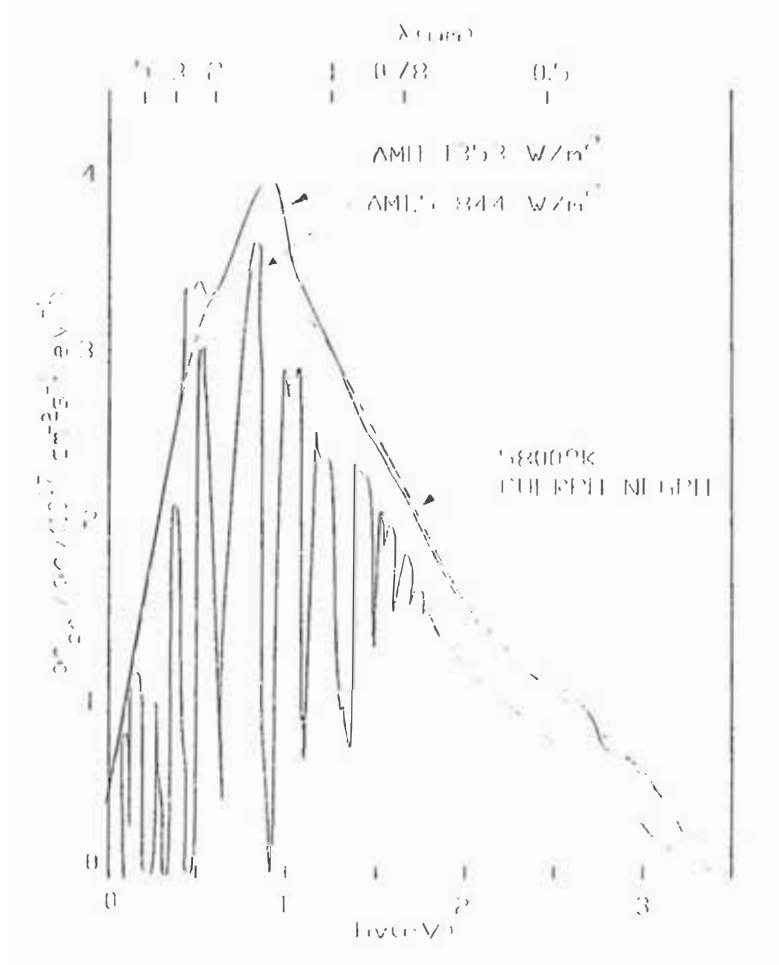
$$E_m = q \left[V_{OC} - \frac{1}{\beta} \text{Ln} (1 + \beta V_M) - \frac{1}{\beta} \right] \quad (76)$$

Esta energía E_m corresponde a la energía por fotón disipada en la carga en el punto de potencia máxima.

Bajo condiciones de AM 1.5 , la densidad de corriente de corto circuito J_{SC} puede ser obtenida gráficamente a partir de la figura 26 :

FIGURA 26

ESPECTRO SOLAR COMO UNA FUNCION DE LA ENERGIA DEL FOTON PARA AMO Y AM 1.5



REF. C.H. HENRY. J. Appl. Phys. VOL 51 PP. 4494 (1980).

$$J_{SC} (E_g) = q \int_{h\nu=E_g}^{\infty} (dn_{pn} / dh\nu) d(h\nu) \quad (77)$$

El resultado es mostrado en la curva (1) de la figura 27. Cuando J_{SC} y J_0 son conocidos, E_m puede ser obtenido por solución numérica de las ecuaciones (70), (74), (76).

La eficiencia de conversión ideal, η , está dado por el cociente de la potencia máxima de salida entre la potencia solar incidente y puede ser obtenida gráficamente desde la figura 27.

$$\eta = \frac{P_M}{P_{IN}} = \frac{I_{SC} (E_m / q)}{P_{IN}} \quad (78)$$

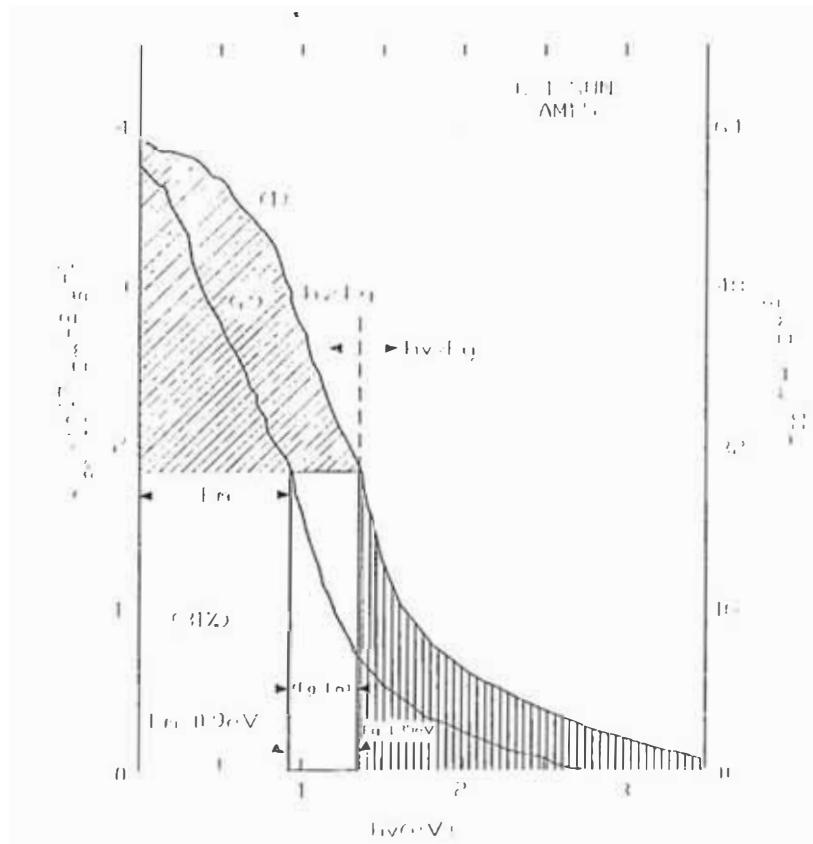
también

$$\eta = \frac{\text{area rectangular } E_m n_{ph}}{\text{area bajo la curva (1)}}$$

donde el área bajo la curva (1) es igual a $5,2 \times 10^{17} \text{ ev/cm}^2/\text{s}$

FIGURA 27

NUMERO DE FOTONES EN UN ESPECTRUM SOLAR VERSUS ENERGIA DEL FOTON, Y UN METODO GRAFICO PARA DETERMINAR LA EFICIENCIA DE CONVERSION.



Ref. : C.H. Henry J. Appl. Phys 51, 4494 (1980)

La eficiencia ideal para una celda solar a 300°K es mostrada en la figura (22). La curva muestra un grueso máximo y no depende críticamente de E_g . Entonces, semiconductores con anchos de gaps entre 1 y 2 eV son óptimos para diseños de celdas solares.

En sistemas fotovoltaicos terrestres, la investigación básica está dirigida a reducir el costo de producción manteniendo una eficiencia de conversión mínima del 10% en la celda. Celdas solares de Silicio amorfo son importantes candidatos para sistemas fotovoltaicos.

2.5.3 Barrera Schottky y Celda Solar MIS [9]

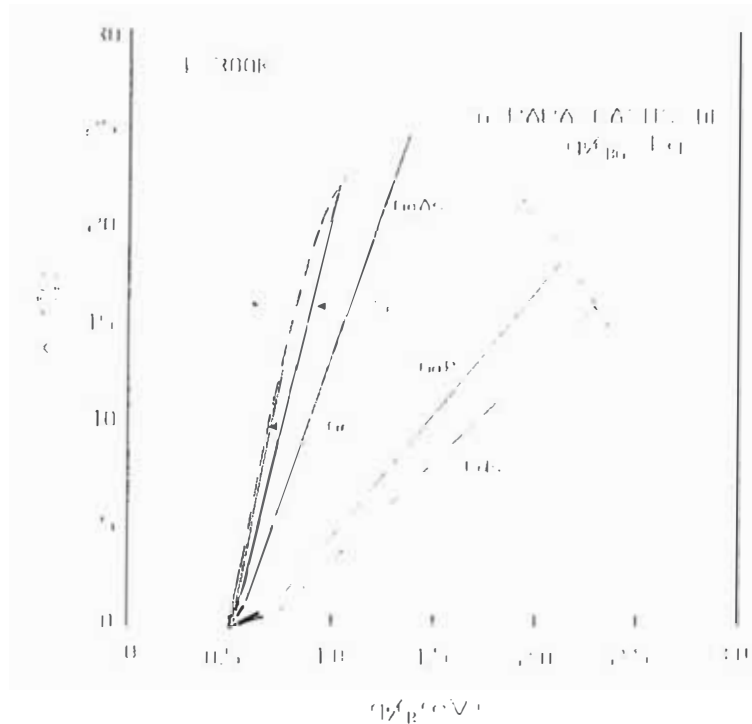
Las características básicas de diodos barrera - Schottky han sido descritos en los capítulos anteriores. Las ventajas de barreras Schottky incluyen :

- (1) Procesamiento de elaboración a bajas temperaturas, ya que no hay necesidad de efectos de difusión a altas temperaturas.
- (2) Gran adaptabilidad a ser elaboradas por la tecnología de películas delgadas. Método integral.
- (3) Alta resistencia a los efectos de radiación debido al alto campo eléctrico cerca a la superficie.
- (4) Alto rendimiento de corriente y buena respuesta espectral. Debido a la geometría, las limitaciones de tiempo de vida y efectos de recombinación superficial se minimizan.

La eficiencia ideal máxima posible de una celda solar tipo unión schottky crece con la altura de la barrera, tomando el valor límite cuando $q\phi_B = E_g$. Una gráfica de la eficiencia teórica versus la altura de la barrera, asumiendo reflexión cero y factor de idealidad, $n = 1$, no pérdidas por resistencia interna, es mostrado en la figura 28

FIGURA 28

EFICIENCIA DE CONVERSIÓN VERSUS ALTURA DE LA BARRERA. LA ENVOLVENTE MUESTRA LA EFICIENCIA MÁXIMA CALCULADA PARA $Q\phi_B = E_g$



Ref. : D.L. Pulfrey y R.F. Mc Quat. Appl. Phys Lett. 24, 167 (1974)
 "Schottky - Barrier Solar Cell Calculations"

Las dos mayores contribuciones a la respuesta espectral y a la fotocorriente viene de la región de carga espacial y la región neutra.

La contribución de la región de carga espacial es similar a la de la unión p-n. El alto campo en ésta región debe arrastrar los portadores fotogenerados hacia donde ellos puedan recombinar, dando origen a la fotocorriente :

$$J_{\text{dr}} = q T_{(\lambda)} F_{(\lambda)} [1 - \exp(-\alpha w)] \quad (79)$$

donde :

$T_{(\lambda)}$ es el coeficiente de transmisión del metal para la luz monocromática de longitud de onda λ .

$F_{(\lambda)}$ es el número de fotones incidentes /cm²/s y por unidad de ancho de banda.

Si el contacto de base es ohmico y el grosor del Bulk del semiconductor es mucho mayor que la longitud de difusión, la fotocorriente desde la región neutral está dada por :

$$J_n = q T(\lambda) F(\lambda) [\alpha L_n / (\alpha L_n + 1)] \exp (-\alpha w) \quad (80)$$

La fotocorriente total está dada por la suma de (79) y (80), para incrementar la fotocorriente, se debe incrementar el coeficiente de transmisión T y la longitud de difusión L_n .

En una celda solar MIS (metal - aislador - semiconductor), una delgada capa aislante es formada entre el metal y el semiconductor, como se muestra en la figura 12.

Las ventajas de celdas solares MIS incluyen un campo eléctrico que se extiende en la superficie del semiconductor en una dirección que ayuda a coleccionar portadores minoritarios generados por luz de corta longitud de onda y el hecho de que la región activa de las celdas está libre del daño por difusión inherente a celdas de uniones p-n.

La densidad de corriente de saturación es similar a la de la barrera Schottky con un término adicional por :

$$J_s = A^{**} T^2 \exp (- q\phi_B / KT) \exp [-\alpha_T (q \phi_T)^{1/2} \delta] \quad (81)$$

$$q\phi_T = q (\Delta + X) \quad (82)$$

$q\phi_T$ en eV es el peso promedio de la barrera presentada por la capa aislante y δ en Å es el grosor de la capa aislante.

Substituyendo : $V = V_{oc}$ y $J = 0$ en la ecuación característica IV para una barrera Schottky

$$V_{oc} = \frac{nKT}{q} \left[\ln \left(\frac{J_{sc}}{A^{**}T^2} \right) + \frac{q\phi_B}{KT} + \alpha_1 (q\phi_1)^{1/2} \delta \right] \quad (83)$$

La ecuación (83) muestra que V_{oc} de una celda solar MIS debe incrementarse cuando se incrementa δ . Sin embargo, cuando el grosor de la capa aislante δ crece, la corriente de corto circuito debe decrecer, causando una degradación de la eficiencia de conversión. Un óptimo grosor de óxido para un sistema metal - SiO_2 -Si es encontrado a ser alrededor de 20\AA .

2.5.4 Celdas Solares de Película Delgada [9]

En celdas solares de película delgada, las capas activas semiconductoras son policristalinas y son depositadas sobre sustratos eléctricamente activos ó pasivos, tales como: vidrio, plástico, cerámica, metal, grafitos ó silicio metalúrgico.

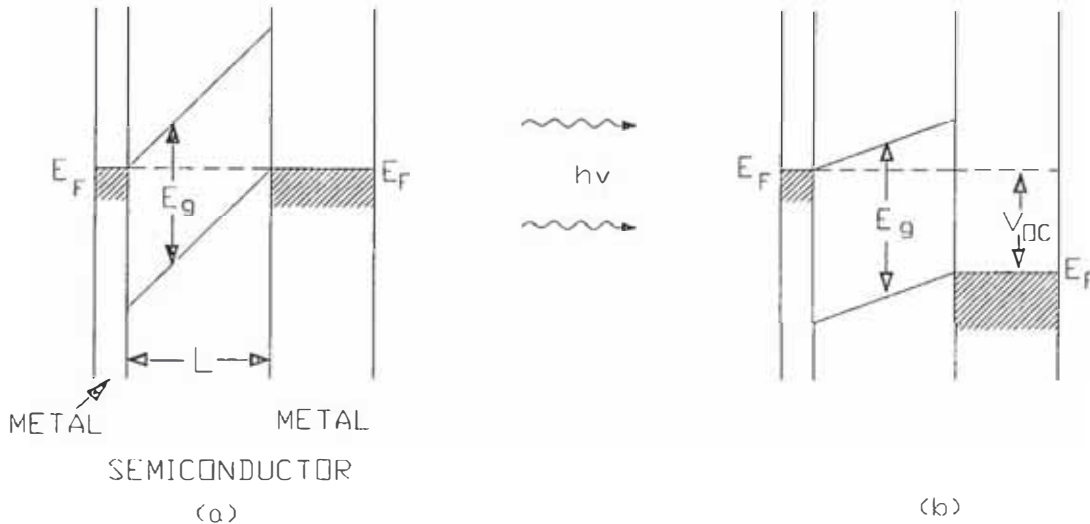
Si el grosor del semiconductor es mayor que la inversa del coeficiente de absorción, mucha luz puede ser absorbida. Si la longitud de difusión es mayor que el grosor del film , muchos portadores fotogenerados pueden ser colectados.

La principal ventaja de celdas solares de película delgada es su promisorio bajo costo; su principal desventaja es la baja eficiencia y su inestabilidad a largo plazo. La baja eficiencia es parcialmente causada por el efecto de frontera de grano y por la pobre calidad del material semiconductor formado sobre el sustrato. El problema de la estabilidad es causado por la reacción química del semiconductor con el ambiente (tal como oxígeno y vapor de agua).

La mayor eficiencia en celdas solares de película delgada, ($\approx 6\%$), ha sido obtenida en celdas de barrera Schottky con una capa metálica semitransparente. La celda solar de película delgada, idealizada, es mostrada en la figura 29

FIGURA 29

CONFIGURACION IDEALIZADA PARA UNA CELDA DE PELICULA DELGADA
 (a) EN OSCURIDAD Y (b) BAJO ILUMINACION.



Ref. Principal Conclusions of the American Physical Society Study Group on Solar Photovoltaic Energy Conversion (1979)

La figura (29-a) muestra el diagrama de bandas bajo equilibrio en la oscuridad. Este consiste de una capa de semiconductor de grosor L limitado entre dos electrodos metálicos de diferentes alturas de barrera, tal que sus niveles de Fermi son fijados cerca a los bordes de las bandas de conducción y valencia de los lados opuestos de la celda. Uno de los electrodos es lo suficientemente delgado para permitir penetración de la radiación solar relativamente atenuada. Como sugiere la figura (29-b), la luz es absorbida en la región donde existe un fuerte campo eléctrico, lo que resulta en una eficiente extracción de electrones y huecos.

Asumiendo que el semiconductor contiene una alta concentración de trampas, se puede estimar para qué concentración, las trampas pueden degradar severamente la performance de la celda. En la ausencia de trampas cargadas, el campo eléctrico debe ser uniforme y estará dado por $\xi = E_g/qL$. Cuando las trampas están presentes con una concentración n_t , la carga espacial neta debe ser n_c . Esos defectos cargados deben afectar la intensidad del campo

en $\Delta\xi = qn_c L / \epsilon_s$. Asumiendo $\epsilon_s = 4$, se encuentra que $\Delta\xi \ll \xi$ si $n_c < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, indicando que una concentración total de trampas tan alta como 10^{17} cm^{-3} puede ser tolerada, sin un serio disturbio en el campo eléctrico en el semiconductor.

El campo eléctrico debe asimismo ser capaz de extraer los electrones y huecos en un tiempo de tránsito $L / \xi \mu$ que debe ser corto comparado con el tiempo de recombinación $(n_t v \sigma)^{-1}$, donde σ es la sección transversal de captura ($\approx 10^{-14} \text{ cm}^2$) y v es la velocidad térmica ($\approx 10^7 \text{ cm/seg}$).

Esta condición será satisfecha si

$$\mu > \frac{n_t v \sigma L}{\xi} = \frac{n_t v \sigma q L^2}{E_g} \approx \frac{1 \text{ cm}^2}{v - s} \quad (84)$$

Las consideraciones discutidas anteriormente implican que celdas solares pueden ser fabricadas con semiconductores conteniendo muy alta densidad de defectos si la película semiconductor es lo suficientemente delgada y teniendo alto coeficiente de absorción cerca al borde de las bandas y movilidades suficientemente altas.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. ELABORACION DE LA UNION Ag/CdS/Au POR LA TECNICA DE EVAPORACIÓN AL VACIO

Las películas fueron depositadas por el método de evaporación al vacío, sobre vidrio portamuestras previamente limpiados.

Utilizando un sistema de vacío VEECO VS-9, constituido por una bomba mecánica y una difusora, como se muestra en las figuras 30, 31 y 32, la deposición en la campana de vacío se realizó a presiones inferiores a $3 \cdot 10^{-4}$ torr.

FIGURA 30
SISTEMA DE VACIO VEECO VS-9

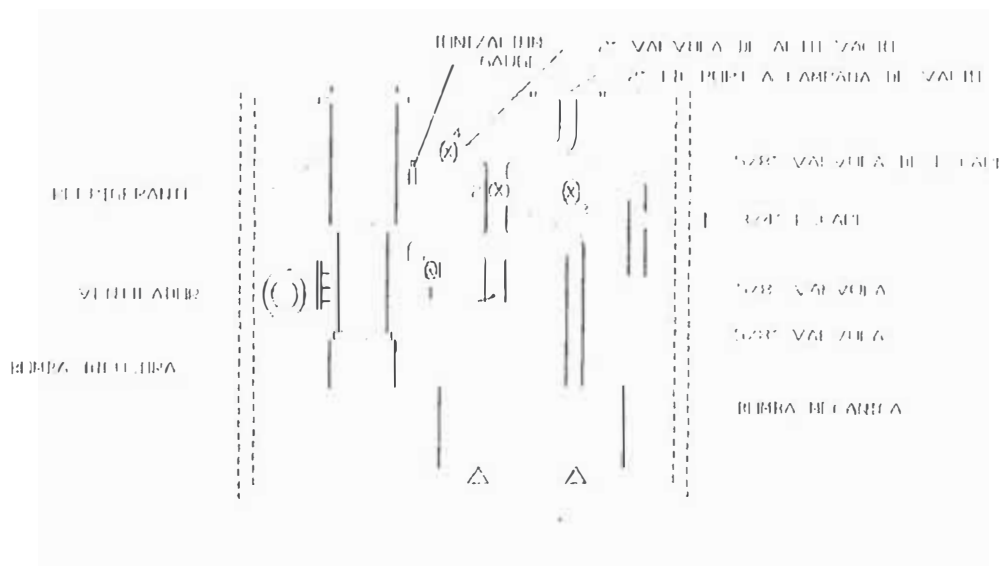


FIGURA 31
SISTEMA DE VACIO VEECO VS-9

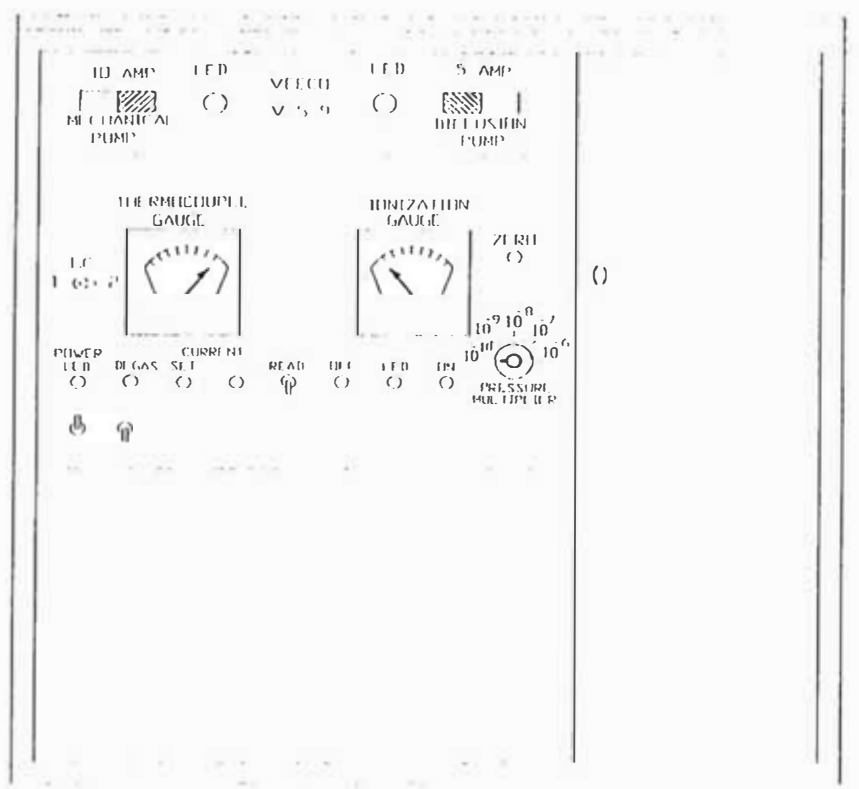
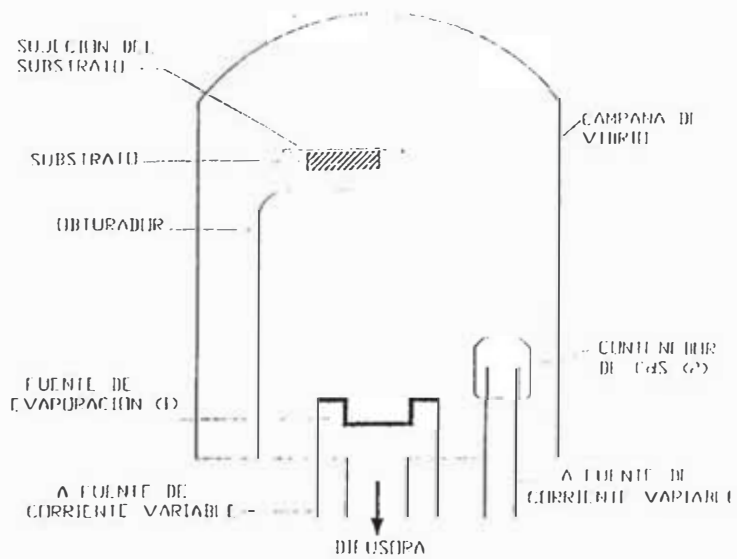


FIGURA 32
CAMPANA DE VACIO



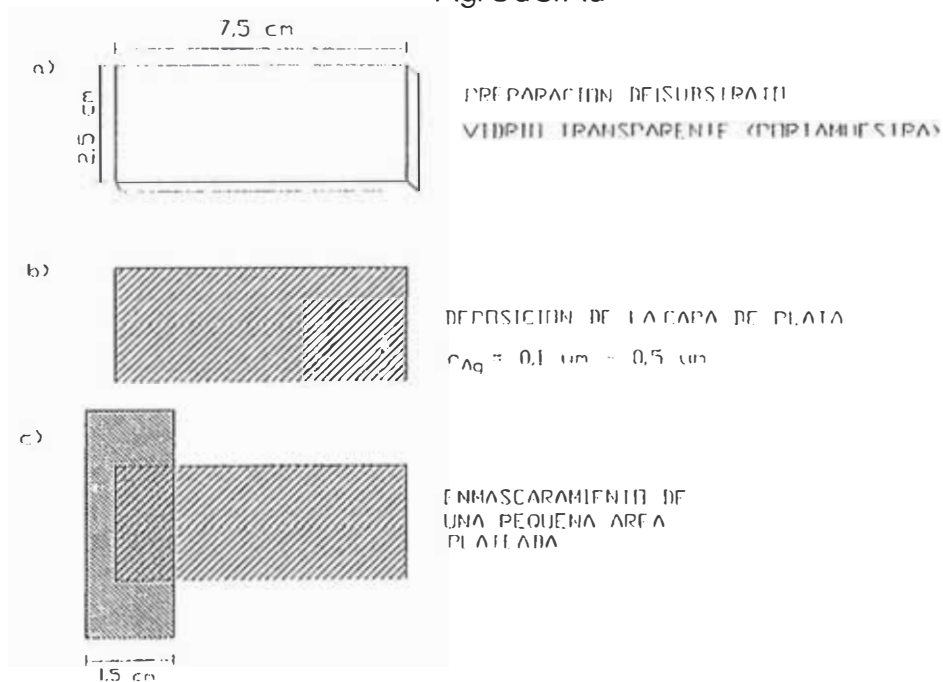
La primera capa depositada lo constituyó una película opaca de Plata, espesor de $0,1\mu\text{m}$ a $0,5\mu\text{m}$ que sirve como contacto ohmico de la unión.

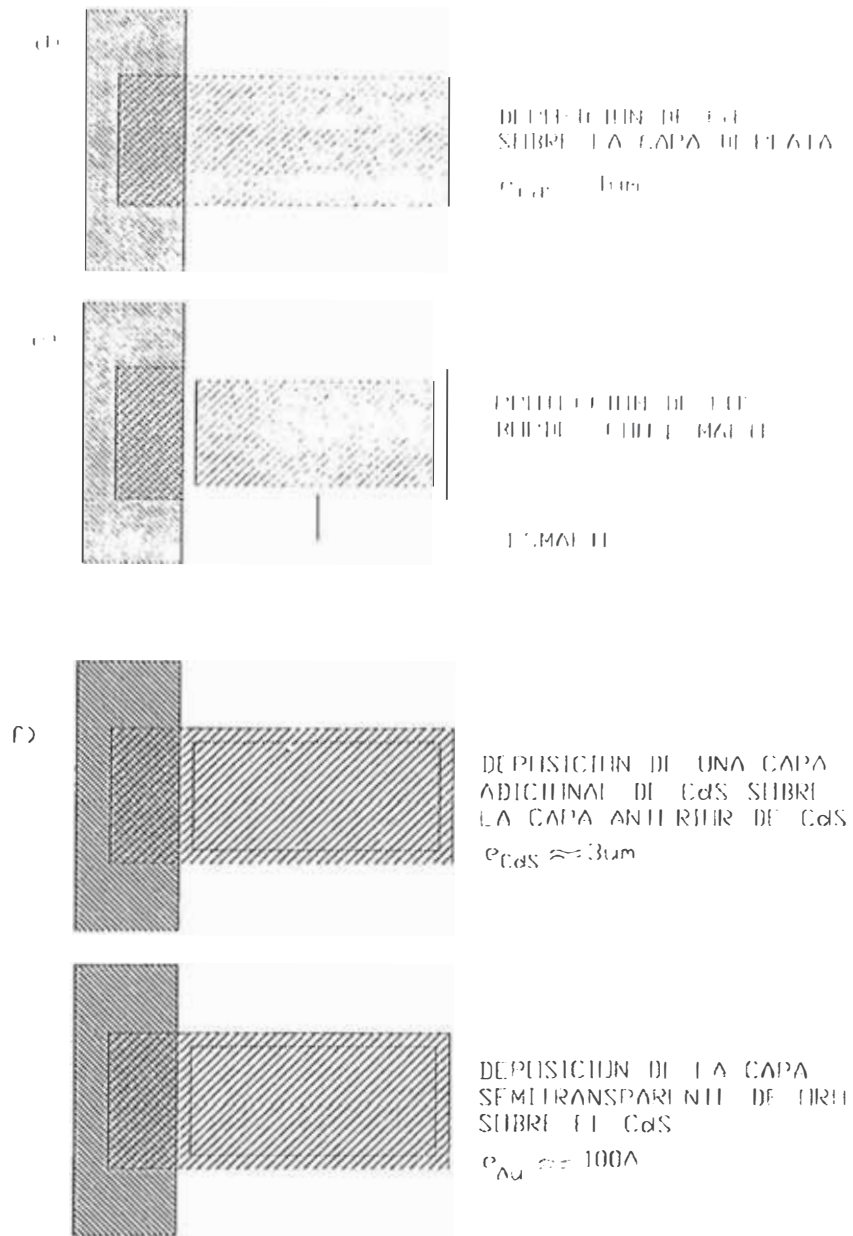
Se abrió la campana para cambiar el electrodo de Plata por el de Oro en la fuente de evaporación (1) y poner una máscara de protección a una pequeña parte del área plateada (zona finalmente usada para pegar en ella un contacto externo, usando pegamento de pintura de plata). Recuperando el vacío y luego de desgasificar el CdS se depositó sobre la Plata una capa de CdS de espesor aproximado $1\mu\text{m}$, determinado por el método gravimétrico . Se tuvo que abrir nuevamente la campana para proteger los bordes del vidrio substrato, con esmalte, para evitar cortocircuito en el diseño final de la celda.

Recuperando el vacío, se depositó sobre la capa anterior de CdS una capa adicional de CdS de aproximadamente $2\mu\text{m}$, a temperatura de substrato de 180°C [REF.TESIS DE POLO.Lab. de Óptica y de Semiconductores.UNI]. Esperando unos 30 minutos para recuperar el vacío y dejando disminuir la temperatura del substrato, se realizó la deposición de la capa Oro, de espesor aproximado 100 \AA . El proceso completo es graficado en la figura 33.

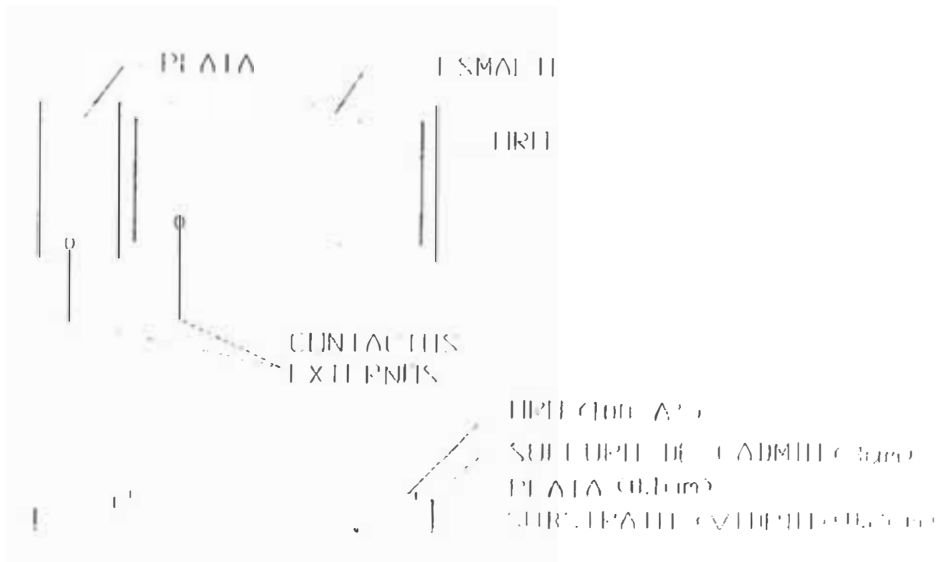
FIGURA 33

DESARROLLO ESQUEMATICO DE LA ELABORACION DE LA CELDA Ag/CdS/Au





Luego se colocan contactos externos sobre las películas de Plata y Oro usando pegamento de Plata. Siendo el diseño final



La calidad de la capa de Sulfuro de Cadmio va a tener gran influencia en el comportamiento final de la celda.

Es necesario evitar la difusión del Oro hacia el CdS, por sobrecalentamiento del sustrato, y además cuidar de formar ésta unión en buen vacío para reducir efectos de impurezas.

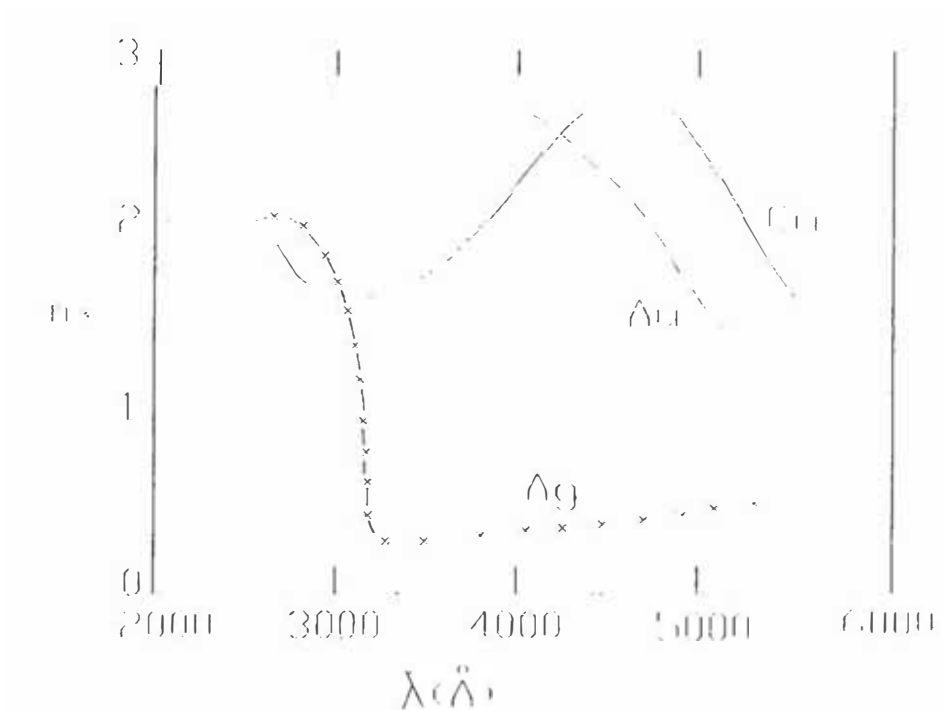
EQUIPO EMPLEADO

- Sistema de vacío VEECO VS-9
- Amperímetro por inducción : KYORITSU ELECTRICAL INST. WORKS LTD.
HEW SNAP TYPE C (JAPAN).
- Variac Type w 30 HM (GENERAL RADIO COMPANY)
0 → 280 Volt. salida.
- Variac VOLTAC.TYPE BP-20
YOKOHAMA ELECTRIC WORKS LTD.
0 → 260 Volt. salida
- Cocinilla eléctrica : IKA WERK
IKA-COMBIMAG RCH.TYPE RCH.N⁰ 55650

3.2. CARACTERISTICAS DE LA CELDA Ag/CdS/Au

El coeficiente de absorción óptica n_x y la fracción de luz a incidencia normal que entra en el metal, como funciones de la longitud de onda, para la Plata y el Oro, son mostrados en las figuras 34 y 35.

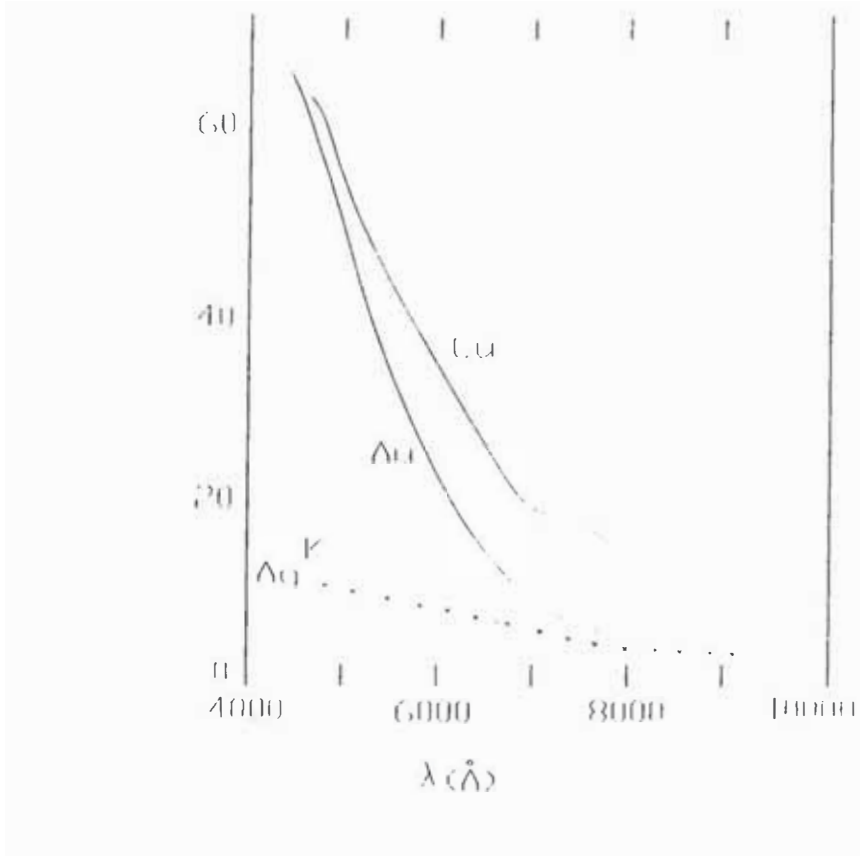
FIGURA 34
INDICE DE ABSORCION OPTICA PARA TRES METALES



REF.[15] : RICHARD WILLIAMS AND R. H. BUBE. "PHOTOEMISION IN THE PHOTOVOLTAIC EFFECT IN CADMIUM SULFIDE CRYSTALS" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. VOL. 31. N° 6. JUNE 1960.

FIGURA 35

FRACCION DE LUZ A INCIDENCIA NORMAL QUE ENTRA A EL METAL COMO UNA FUNCION DE LA LONGITUD DE ONDA.



REF.[15] : RICHARD WILLIAMS AND R. H. BUBE. "PHOTOEMISION IN THE PHOTOVOLTAIC EFFECT IN CADMIUM SULFIDE CRYSTALS" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. VOL. 31. N° 6. JUNE 1960.

Cuando la luz entra en la capa metálica, su intensidad disminuye con la distancia d , de acuerdo a la expresión :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{4\pi n_x d}{\lambda_0}\right) \quad (85)$$

donde λ_0 es la longitud de onda de la luz en el vacío.

Un alto coeficiente de absorción favorece una alta eficiencia de fotoemisión. Se observa que una apreciable absorción de la luz en la capa metálica de Oro sucede a unos pocos cientos de Angstroms de la superficie.

Al 100 Å de la superficie una absorción del 20% es calculada y una película de oro de 500 Å es suficiente para absorber toda la luz incidente sobre ésta. Sin embargo, películas opacas reducen fuertemente la corriente de la fotocelda REF.[16].

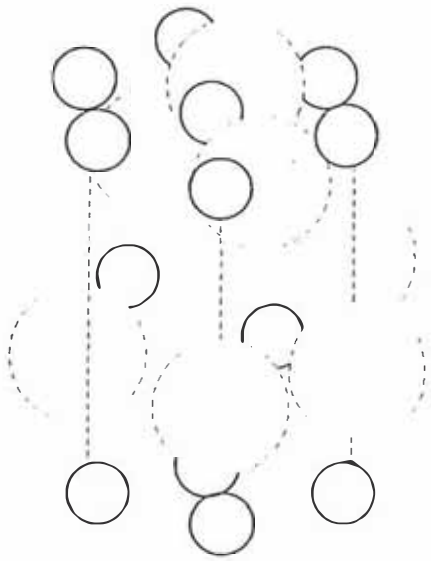
En su viaje hacia la superficie, el electrón metálico es afectado por otros electrones y por colisiones con la red cristalina; ambos mecanismos de dispersión causan un cambio en la dirección y, además, la reacción con otros electrones origina una pérdida de energía. A consecuencia del último efecto, sólo aquellos electrones que son liberados dentro de una distancia de 50Å - 100Å de la superficie tienen probabilidad apreciable de salir [1].

Se observa que la unión Oro-Sulfuro de Cadmio debe ser abrupta, ya que difusión del metal origina una región altamente insensible en el semiconductor cerca al contacto y la respuesta fotovoltaica decrece a cero.

Es conocido que CdS existe en uno u otro de las dos diferentes fases estructurales, una fase hexagonal altamente estable y una fase cúbica metastable. Cardona et. al. ha demostrado por medio de medición de reflectividad a temperatura ambiente, que tales fases tienen una diferencia en el gap energético menor de 0,1 eV. REF [26].

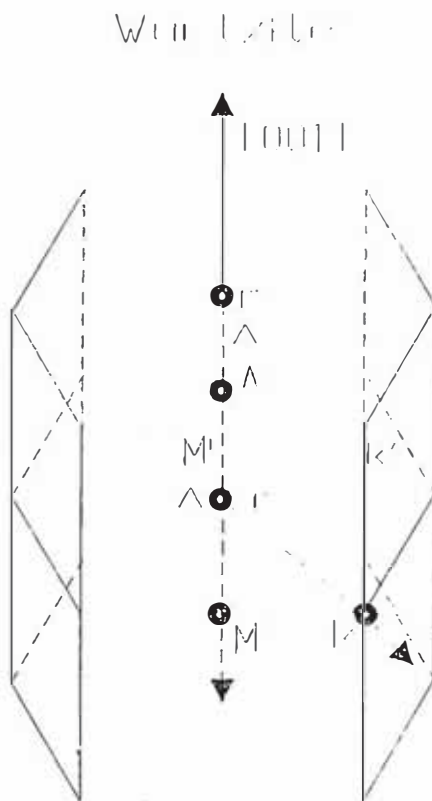
Aunque CdS es dimórfico, normalmente cristaliza con la modificación hexagonal del sulfuro de Zinc, Wurtzita, mostrado en la figura 36. REF: Tesis de Polo], REF [6, 26]. REF [26].

FIGURA 36



La zona de Brillouin $\frac{u}{A}$ para el material tipo wurtzita es mostrado en la figura 37.

FIGURA 37



Exceso de Cadmio produce conductividad tipo n y la energía de activación "Ea", de los electrones, encontrada, es de 0,161 eV. [REF. 37] : Aníval Valera, Gelacio Tafur : "Caracterización Termoeléctrica de Películas Delgadas Semiconductoras Policristalinas de Sulfuro de Cadmio". TECNIA VOL 6 N° 1 . UNI 1996].

Información adicional acerca de la concentración de portadores N(-), N(+) y sus movilidades $\mu(-)$, $\mu(+)$, la resistividad ρ y conductividad eléctrica σ y conductividad eléctrica σ_0 , además, son obtenidos en ésta referencia

$$\begin{aligned}N(+)& - 8.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \\N(-)& - 3.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3} \\\mu(n-)& = 400 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1} \\\mu(n+)& = 15 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1} \\\rho & - 3,87 \Omega \text{ cm} \\\sigma_0 & = 0.2 \text{ s } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

Caracterización óptica del CdS provee información acerca del coeficiente de absorción α y el gap energético de las películas elaboradas de CdS por el método de evaporación al vacío. Gaps energética entre 2,36 eV - 2,45 eV son encontrados. [REF. 12] : OSCAR VARAS. "CARACTERIZACION OPTICA DEL SULFURO DE CADMIO". UNI 1987]. En las figuras 38 y 39 se muestran curvas típicos de la transmitancia y el coeficiente de absorción α del CdS versus la longitud de onda λ de la luz incidente :

FIGURA 38

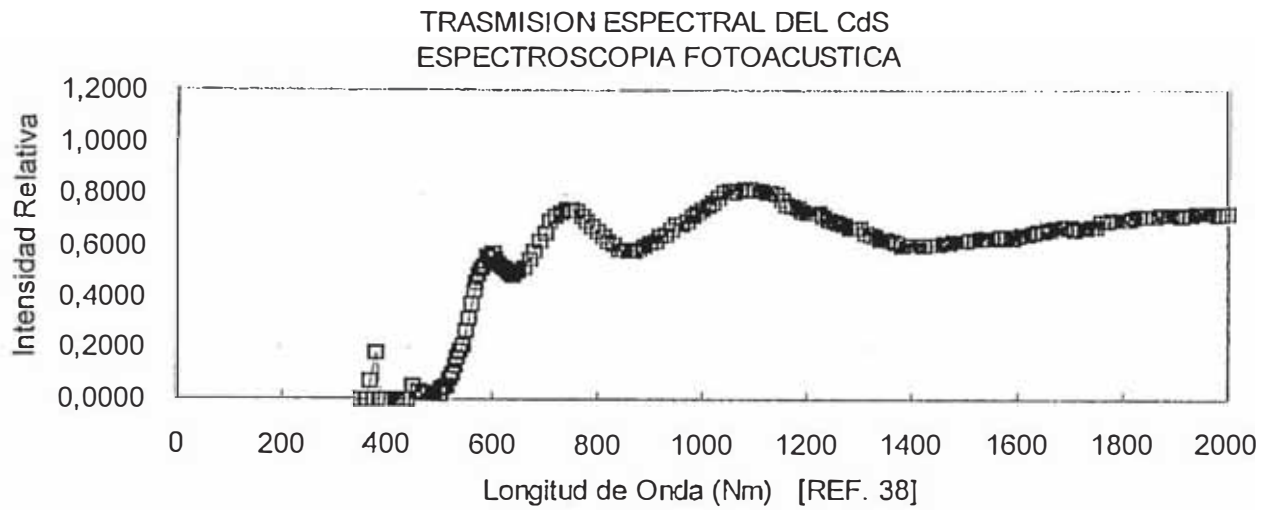
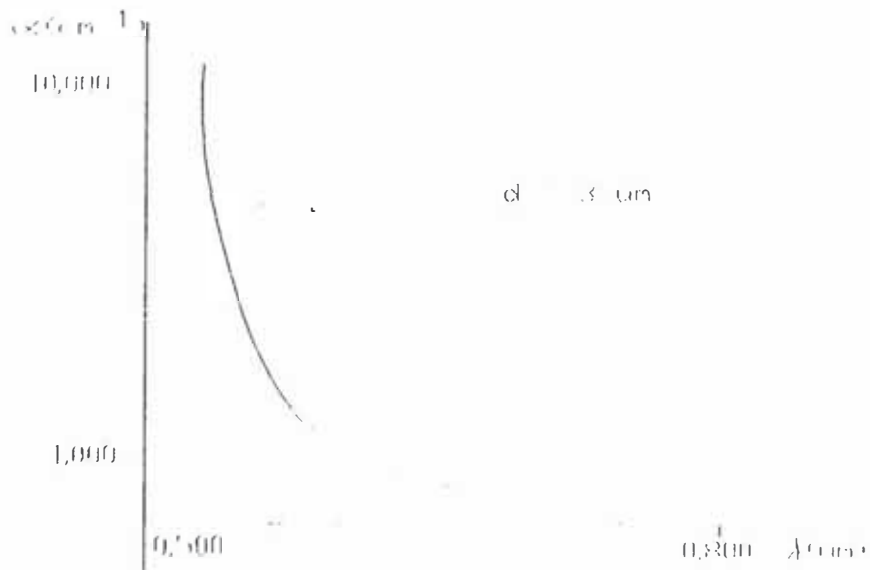


FIGURA 39

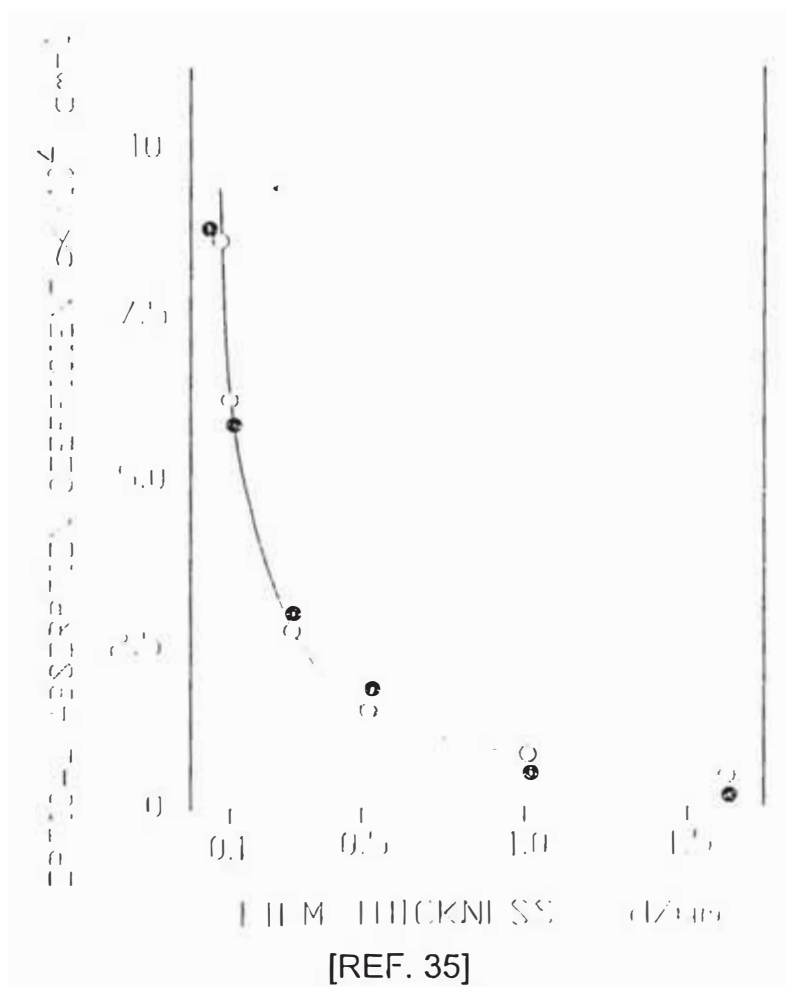
COEFICIENTE DE ABSORCION (α) DEL CdS



REF [12]

Ambos, el coeficiente de absorción óptica α y la densidad de portadores N_D de la película semiconductor son sensibles al grosor del film (d). Jean Ebothe encuentra dependencias para α : $\alpha \approx f(d^{-1})$ y para N_D : $N_D \approx f(d^{-m})$ cuyas formas precisas varían con el valor de m y dependen de la influencia del sustrato. [REF. 35]. Propiedades eléctricas de películas semiconductoras asimismo no han sido aún completamente correlacionados con el grosor de el material. Todos éstos fenómenos conciernen a películas de hasta $10\mu\text{m}$. Fuerte variación en α con respecto al grosor de la película (d) es encontrado, en ésta referencia, para grosores menores de $1,5\mu\text{m}$. Como se observa en la figura 40.

FIGURA 40
 COEFICIENTE DE ABSORCION OPTICA DE PELICULAS DE SULFURO DE CADMIO DEPOSITADAS SOBRE SUBSTRATO DE VIDRIO PARA UNA LONGITUD DE ONDA DE 510 Nm.



La intensidad de la luz transmitida a través de una película semiconductor de espesor "d" está dada por la expresión

$$I_t = I_0 e^{-\alpha d} \quad (86)$$

Como se observa en la figura 39, la región de fuerte absorción, en la película de CdS, comprende longitudes de onda en el intervalo : 500 nm - 600 nm y un cálculo del espesor de la película necesario para absorber el 99% de la luz incidente, indica:

$$d = \frac{\ln 100}{\alpha} = 102,33 \mu\text{m} \quad (\alpha \text{ correspondiente a } \lambda = 610 \text{ nm})$$

Luego, un espesor de película de CdS de 100 μm sería suficiente para absorber toda la luz incidente en ella. Sin embargo, sólo electrones y huecos generados en ó cerca de la región de carga espacial son acelerados por el campo eléctrico existente interno para producir una corriente neta con alta eficiencia.

Para calcular el ancho "w" de la región de carga espacial haciendo uso de la ec (2), es necesario primeramente calcular N_D a partir de la ecuación (18) :

$$n(w) = n = N_C \exp\left(-\frac{qV_n}{KT}\right)$$

$$n = N(-) = 3,1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

$$qV_n = Ea = 0,1617 \text{ eV}$$

Considerando $T = 300^\circ\text{K}$

$$\Rightarrow N_C = 1,62 \times 10^{22} \text{ m}^{-3} = N_D$$

Reemplazando en la ec (2) :

$$W = \sqrt{\frac{2 \epsilon_s}{q N_D} \left[(\phi_m - \phi_s) - V - \frac{KT}{q} \right]}$$

Usando : $\epsilon_S = 12 \epsilon_0$ [REF. 18]. Y de nuestro diagrama de bandas de energía (Fig. 44) obtenida de mediciones de fotocorriente espectral :

$$V = 0$$

$$\phi_m - \phi_s = 1,24 \text{ eV} - 0,1617 \text{ eV} = 1,078 \text{ eV}$$

y considerando : $T = 300^\circ\text{K}$

$$\Rightarrow W = 0,29 \mu\text{m} = 2,900 \text{ \AA}$$

En un ancho de $0,29 \mu\text{m}$ sólo uria pequeña parte de la luz incidente, de acuerdo con ésto, sería absorbida, limitando el valor de la eficiencia cuántica a valores muy por debajo de los observados en celdas buenas ($\eta = 0,1$). Para explicar los hechos experimentales, es necesario asumir que el spectrum de absorción del semiconductor en la barrera es muchos órdenes de mangitud mayor que en el bulk.

Aunque existe alguna base para tal asumpción en el caso de una unión formada por metal difundido en el semiconductor, éste no sería nuestro caso si la unión formada es buena.

Para calcular la longitud de difusión (l_D) de los electrones en la unión, hacemos uso de la ec. (28b) :

$$l_D = \frac{3 \sqrt{2\pi m^* KT}}{4e} \mu_{(-)}$$

Usando el valor de $m^* = 0.205 m_e$ [REF: J.J. HOPFIELD AND D.G. THOMAS, PHYS. REV. 122, 35. 1961]

Y considerando $T = 300^\circ\text{K}$:
 $l_D = 130 \text{ \AA}$

Observando pues que : $l_D \ll W$.

Haciendo uso de la ec (3) podemos calcular el valor del campo en la interface :

$$\xi_{(x)} = \frac{q N_D}{\epsilon_s} (W - X)$$

$$\xi_m = \xi_{(x=0)} = \sqrt{\frac{2q N_D}{\epsilon_s} \left[(\phi_m - \phi_s) - V - \frac{KT}{q} \right]}$$

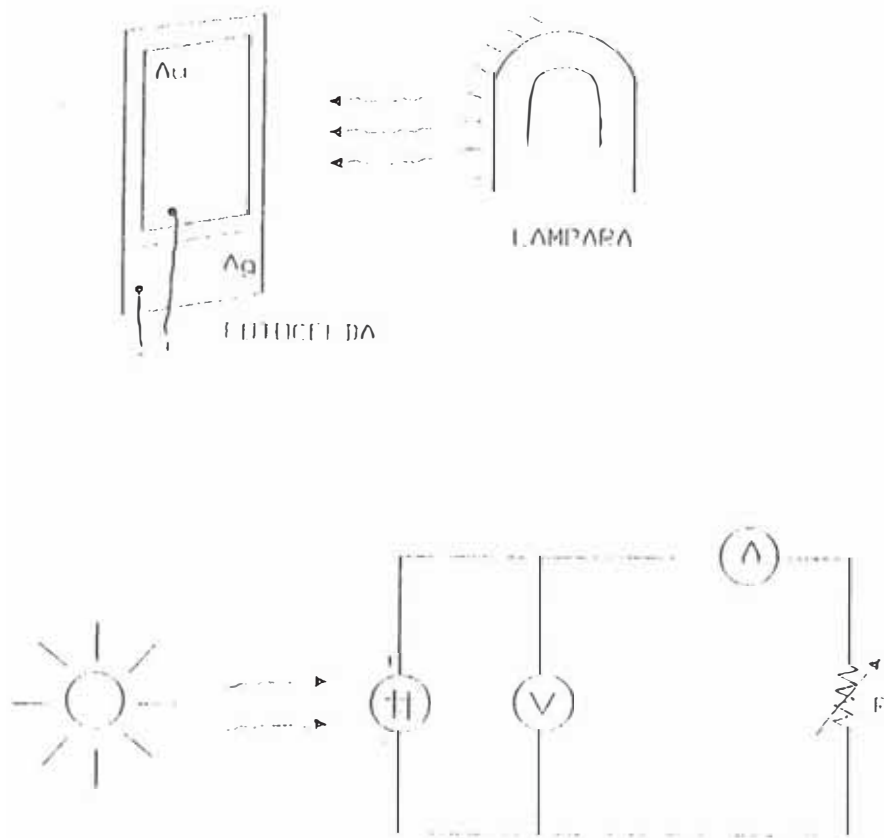
$$\Rightarrow \xi_m = 0,71 \times 10^5 \text{ V/cm}$$

Alvim M. Goodman [REF. 18] encuentra en barreras schottky Au/CdS valores de $N = 10^{22} \text{ m}^{-3}$ y para $(\phi_m - \phi_s) \approx 1 \text{ eV}$, $\epsilon \approx 12\epsilon_0$. Si la interfaz de óxido es CdO, $\epsilon_\delta \approx \epsilon$ (ver figura 12). Aquí se menciona que si el contacto es íntimo, δ debe ser pequeño ($< 4 \text{ \AA}$), de otra manera, δ debe ser mucho mayor debido quizás a la formación de una capa de óxido y δ ($10 \text{ \AA} - 100 \text{ \AA}$) son esperados.

3.3. CARACTERIZACION ELECTRICA DE LA CELDA CONSTRUIDA

3.3.1. Arreglo Experimental y Curvas IV Obtenidas

FIGURA 41
ARREGLO EXPERIMENTAL



EQUIPO EMPLEADO :

A : KEITHLEY 614 - ELECTROMETER

V : KEITHLEY 197. AUTORANGING MICROVOLT DMM.

DECADE RESISTOR : TYPE 1433 U : 0 - 100 Ω

GENERAL RADIO COMPANY

LAMPARA DE : SMITH - VICTOR

LUZ BLANCA MODEL AP - 12 A (250 WATTS)

RADIOMETRO : LABORATORIO DE ENERGIA SOLAR . UNI

3.3.2. Determinación de Parámetros de las Celdas :

V_{oc} , I_{cc} , R_s , R_p , V_M , I_M , P_M eficiencia, factor fill :

Muestra (1) :

Como se observa, de la curva IV de ésta celda :

$$V_{oc} = 493 \mu v$$

$$I_{cc} = 7,05 \mu A$$

$$R_s = \frac{1}{\operatorname{tg} \theta} = \frac{434 - 354}{2 - 0,87} = 71 \Omega$$

$$R_p = \frac{1}{\operatorname{tg} \theta} = \frac{79 - 2}{7,05 - 5,93} = 69 \Omega$$

Usando la ecuación (74) para determinar V_M :

$$V_M = V_{oc} - \frac{KT}{q} \ln \left(1 + \frac{q}{KT} V_M \right)$$

Reemplazando el valor de V_{oc} , considerando $T = 300^\circ K$ y por cálculo iterativo, encontramos:

$$V_M = 248 \mu v$$

A partir de éste valor de V_M encontramos :

$$I_M = 3,67 \mu A$$

Medición de la radiación luminosa incidente sobre la fotocelda indicó una potencia incidente, para un área de 1 cm^2 de :

$$P_i = 23 \text{ mw}$$

Luego, usando la ec. (78) para calcular la eficiencia de la celda y reemplazando los valores obtenidos :

$$\eta = \frac{V_M I_M}{P_i} = \frac{248 * 3,67 * 10^{-12}}{23 * 10^{-3}}$$

$$\eta = 0,04 * 10^{-6}$$

El factor fill de la celda está dado por la expresión

$$FF = \frac{V_M I_M}{V_{oc} I_{cc}} \quad (87)$$

Para la muestra (1) :

$$FF = \frac{248 * 3,67}{493 * 7,05} = 0,26$$

Cálculos análogos para las demás muestras, proveen resultados que son mostrados en la tabla 7.

Podemos calcular la eficiencia teórica ideal para la fotocelda Ag/CdS/Au en las condiciones mostrados en la figura 27. Sabiendo que :

$$J_{sc} = q Q_{Eg} \quad (88)$$

Y para un gap del CdS de 2,38 eV (determinado por espectroscopia optoacústica y por fotocorriente espectral) : [REF. 38].

$$Q_{Eg} = 0,33 * 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

de donde :

$$J_{sc} = 5,28 \text{ mA/cm}^2$$

Mediciones de fotocorriente espectral, detallados posteriormente, muestran una altura de barrera formada : $q\psi_B = 1,24 \text{ eV}$.

Usando éste valor en la ec. (55) y considerando : $T = 300^\circ\text{K}$, $A^{**} = 120 \text{ A/cm}^2$ $^\circ\text{K}^2$, $n \approx 1$, entonces :

$$J_s = 1,44 * 10^{-14} \text{ A/cm}^2$$

Reemplazando los valores encontrados para J_{sc} y J_s en la ec. (70), se encuentra que:

$$V_{oc} = 0,68 \text{ voltios}$$

Usando éste valor de V_o como valor de partida en la ec. (74) y por cálculo iterativo, se encuentra

$$V_M = 0,59 \text{ voltios}$$

Reemplazando éste valor de V_M en la ec. (73) se obtiene J_M :

$$J_M = 2,81 \text{ mA/cm}^2$$

Luego la potencia máxima P_M :

$$P_M = I_M V_M = 1,65 \text{ mw/cm}^2$$

Y de acuerdo a la ec. (78), η esperado :

$$\eta = 2\%$$

3.3.3 Determinación de la Altura de la Barrera Formada ($q\psi_B$) :

Recordando la ecuación (68)

$$I_{L_i} = I_{sc} + I_0 \left[\exp \left(\frac{qV_{L_i}}{nKT} \right) - 1 \right] + \frac{V_{L_i}}{R_p} \quad (68)$$

Si : $\frac{qV_{L_i}}{nKT} \ll 1$ (89)

$$I_L = I_{sc} + I_0 \frac{qV_L}{nKT} + \frac{V_L}{R_p}$$

$$I_L = I_{sc} + \left(\frac{I_0 q}{nKT} + \frac{1}{R_p} \right) V_L \quad (90)$$

donde : $V_L = V - I_L R_s$ (ec (67))

La ecuación (90) de la recta obtenida describe la recta experimental obtenida para las diversas muestras, lo que afirma la condición supuesta : ec. (89).

Si : $V_L = 0$, en la ec (90). Entonces :

$$I_L = I_{cc} = I_{sc} \quad (91)$$

Si : $I_L = 0$, en la ec. (90). Entonces :

$$-I_{sc} = \left(\frac{I_0 q}{nKT} + \frac{1}{R_p} \right) V_{oc}$$

de donde, despejando lo :

$$I_0 = \frac{nKT}{q} \left(\frac{-I_{sc}}{V_{oc}} - \frac{1}{R_p} \right) \quad (92)$$

Observamos que la ec. (92) no nos permite conocer I_0 , ya que n es desconocido. Además es necesario una determinación muy cuidadosa de los parámetros I_{sc} , V_{oc} y R_p , lo que experimentalmente es no siempre logrado debido a fácil deterioro de la celda al aproximarnos a I_{sc} por ejemplo.

Si hubiera sido posible determinar l_0 , reemplazando éste valor en la ec. (55), en donde $l_0 = l_s$, entonces $q_{1/B}$ podría haber sido determinado.

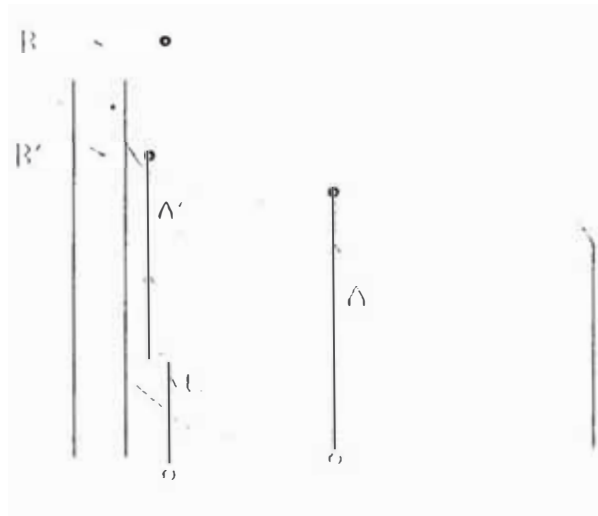
3.4. RESPUESTA ESPECTRAL DE LA CELDA

Información de la dependencia espectral de la respuesta fotoeléctrica de la celda, en el rango de energía de 0,7 a 3 eV, es usada para estudiar el diagrama de niveles de energía de la celda. Los resultados son interpretados como provenientes de procesos de generación alternativos.

Podemos identificar fotoemisión interna, absorción óptica banda-banda, y absorción de estados extendidos.

FIG 42

PROCESOS FUNDAMENTALES PRESENTES EN LA INTERACCIÓN DE LA LUZ CON UNA CONFIGURACIÓN METAL/SEMICONDUCTOR/METAL



- A : Absorción banda - banda
- B : Fotoemisión interna
- C : Estados Interfaciales

En éste trabajo se interpreta cuantitativamente la respuesta fotoeléctrica del sistema a partir del espectro de fotoconductividad. En la figura 42 se muestra el diagrama energético del sistema, en donde la primera interfase forma una barrera Schottky y la segunda una unión ohmica; en ella se indican los procesos de fotogeneración más importantes que tienen lugar.

El proceso A tiene lugar en el bulk propiamente dicho, se trata de transiciones interbanda resultantes al interior del gap. Las transiciones B y C son básicamente efectos de borde y por lo mismo dependen fuertemente de los materiales vecinos y de la formación de la interfase.

Una de las asunciones más importantes que se hace en éste trabajo con respecto a la fotocorriente resultante de la fotocelda, es que obedece el principio de superposición, por el cual es posible aislar las contribuciones individuales de cada uno de los procesos participantes.

3.4.1 Arreglo Experimental y Espectros Obtenidos

El diseño experimental básico empleado en las mediciones de fotocorriente espectral se muestra en la figura 43. La luz de la lámpara halógena (L) es pulsada por el chopper (ch) y luego descompuesta por el monocromador (M) en el rango de 0,7 eV a 3eV. El rayo incide directamente sobre la muestra, generándose la respuesta de fotocorriente, la que es amplificada por el lock-in y cuya señal es canalizada por medio de una interface a una PC donde los datos de fotocorriente son promediados y guardados para posterior análisis.

Los resultados a mostrar en lo que sigue se ejecutaron empleando la técnica DC.

[13].

EQUIPO UTILIZADO

LAMPARA (LUZ BLANCA)	:	ORIEL (600 watts)
MONOCROMADOR	:	M4Q115 2957 CARL ZEISS GERMANY
DIGITAL MULTIMETER	:	M4650CR VOLTCRAFT - M4650 CR
ELECTROMETER	:	KEITHLEY 614
LOOK-IN	:	MODEL 124

Las curvas de fotocorriente obtenidas para una misma muestra y para dos zonas distintas en ella, en un área de 3mm^2 son mostradas a continuación :

La fotocorriente resultante se expresa a través de un factor η : número de portadores de carga por unidad de fotones incidentes que contribuyen de manera efectiva a la corriente total (eficiencia cuántica).

La señal de fotocorriente normalizada es obtenida

$$\text{Spectro} = \frac{\text{FOTOCORRIENTE OBTENIDA}}{\text{NEGRO DE HUMO}} \quad (93)$$

Se define la eficiencia cuántica, η , como :

$$\eta = \frac{\text{N}^\circ \text{ de portadores de carga fotogenerados}}{\text{N}^\circ \text{ de fotones incidentes}} \quad (94)$$

siendo :

$$\text{N}^\circ \text{ de fotones incidentes} = \frac{NH}{h\nu} \quad (95)$$

NH : Espectro de emisión de la lámpara (L)

Entonces :

$$\eta = \frac{I_{hc}}{NH\lambda} \quad (96)$$

Por lo tanto de las relaciones anteriores

$$\eta = h\nu * \text{spectro}$$

Las curvas de fotocorriente experimental obtenidas, en función de la longitud de onda, son mostradas : Curvas MOS12 Y MOS14. Como se puede observar, la respuesta MOS14 obtenida corresponde a una fuerte contribución metálica y de la interfase y nos servirá para analizar los procesos de generación fundamentalmente debidos a fotoemisión interna y estados superficiales. La curva de fotocorriente mostrada MOS12 corresponde a una zona analizada donde la capa metálica es muy delgada y la contribución de bulk es predominante.

3.4.2 Análisis de las Curvas de Fotocorriente Obtenidas

Análisis de la curva experimental MOS14:

A partir de los datos de fotocorriente obtenidos (GRAF. MOS 14) y usando las relaciones dadas en las ecuaciones (93) al (97), graficamos la eficiencia cuántica η versus la energía de los fotones incidentes, $h\nu$, (Gráfico G1).

Graficando el $\ln \eta$ versus $\ln (h\nu - 0,7)$, se encuentra una recta de pendiente 5/2 montándose en los datos experimentales en el rango de energía : 0,7 eV a 1,24 eV. El gráfico, G2 de la eficiencia cuántica experimental obtenida y la función

$$\eta_1 = 0,018 (h\nu - 0,7)^{5/2}$$

Muestra que una primera contribución a la eficiencia cuántica η es dada por la función η_1 , siendo la energía umbral de 0,7 eV. Esta primera contribución corresponde al proceso "C" mostrado en la figura 42 y es debida a la presencia de estados interfaciales en el bulk cercano a la interface Au/CdS y está de acuerdo a los resultados obtenidos por E.O. Kane, mostrados en la Tabla 4 y donde da cuenta que la posición inicial de la curva η versus $h\nu$ puede ser expresada en la forma : $\eta = A (h\nu - E_T)^S$ y donde $S = 5/2$ para transición indirecta considerado ó sin considerar dispersión elástica. [REF. 8].

A partir de $h\nu = 1,24\text{eV}$ una nueva contribución a la fotocorriente es observada en el gráfico G2.

El gráfico G3 de $\ln (\eta - \eta_1)$ versus $\ln (h\nu - 1,24)$ muestra una recta de pendiente 3 en el rango de energía : 1,24eV a 1,92 eV. La nueva contribución a la fotocorriente observada en el gráfico G2 es debido entonces a fotoemisión de electrones desde el metal, los cuales atraviezan la barrera de óxido en la interface Au/CdS, por efecto túnel (proceso B' en la figura 42). Esta nueva contribución η_2 está dada por la función:

$$\eta_2 = 0,305 (h\nu - 1,24)^3$$

Restando a la eficiencia cuántica el término correspondiente a la primera contribución (η_1) y graficando la resultante y asimismo η_2 versus $h\nu$ (gráfico G4), observamos que η_2 se acopla bien a la curva experimental hasta la energía correspondiente a 1,92 eV, donde nuevamente se observa la existencia de otra contribución a la fotocorriente resultante.

La nueva contribución es identificada a ser causada por el proceso de fotoemisión interna sobre la barrera de potencial (proceso B en la figura 42) y se deja expresar por la función

$$\eta_3 = 1,93 (h\nu - 1,92)^2$$

donde el exponente lo dá la pendiente de la parte lineal de la gráfica $\ln (\eta - \eta_1 - \eta_2)$ versus $\ln (h\nu - 1,92)$ (GRAF. 5).

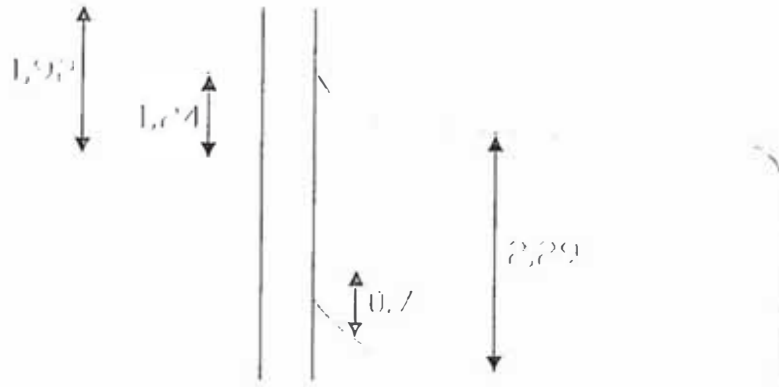
El gráfico G6 muestra la concordancia de la función η_3 con la curva de eficiencia cuántica experimental hasta la energía de 2,29 eV, donde se observa el inicio de la contribución de una contracorriente. Esta contracorriente es debida al inicio de procesos interbanda en el bulk (procesos A, A' en la figura 42). Dichos procesos se dejan expresar por la relación

$$\eta_4 = 28,5 (h\nu - 2,29)^{5/2}$$

Graficando $\eta - \eta_1 - \eta_2$ y $\eta_3 - \eta_4$ versus $h\nu$, (gráfico G7) observamos que hay un buen acople con la curva experimental en el rango de 2,29 eV a 2,48 eV a partir del cual se observa una nueva contribución a la fotocorriente debido a procesos cuyo análisis queda pendiente.

Podemos ahora a partir de nuestro conocimiento de los diferentes procesos que origina la fotocorriente resultante, volver a dibujar la figura 42, mostrando los valores de energía encontrados

FIGURA 44



La contribución η_4 muestra que el gap de la película de CdS es de 2,29 eV.

Observamos que hemos logrado construir una unión Schottky Au/CdS con una altura de barrera : $q\psi_B = 1,24$ eV, habiéndose formado en la interface Au/CdS una barrera de óxido de altura : $q\psi_T = 0,68$ eV. Encontramos la presencia de un estado interfacial en el CdS a 0,7 eV del borde de la banda de Valencia y un gap indirecto de 2,29 eV lo que concuerda con el valor del gap obtenido mediante análisis espectral del CdS usando la técnica de espectroscopia fotoacústica. [REF. 38].

ANALISIS DE LA CURVA EXPERIMENTAL MOS 12 :

A partir de la curva experimental MOS 12 y usando las relaciones dadas en las ecuaciones (93) al (97), se obtiene y gráfica la eficiencia cuántica η versus la energía de los fotones incidentes, $h\nu$, (gráfico G9). Se observa una primera contribución a η , en el rango de energía 0,7 eV a 1,24 eV, (gráfico G10), dada por la función η_1

$$\eta_1 = -0,0005 (h\nu - 0,7)^{5/2}$$

Y correspondiendo a estados interfaciales en el bulk cercano a la interface Au/CdS, observándose concordancia con η_1 obtenido en el análisis anterior.

A partir de 1,24 eV una nueva contribución, η_2 , es observada en gráfico G10 y es dada por la función

$$\eta_2 = -0,05 (h\nu - 1,24)^3$$

Correspondiendo a tunelaje de los electrones fotoemitidos desde la capa metálica hacia el semiconductor, a través de la capa interfacial aislante formada en la interface Au/CdS.

El gráfico (G11) de $\eta - \eta_1$ y η_2 versus $h\nu$ muestra el buen acople de la función η_2 hacia 1,90 eV a partir del cual el inicio de una contribución de contracorriente es observado. Graficando $\eta - \eta_1 - \eta_2$ y η_3 versus $h\nu$, siendo η_3 :

$$\eta_3 = 0,4 (h\nu - 1,82)^{5/2}$$

Observamos (Gráfico G12) una primera contribución del bulk correspondiendo al proceso A' mostrado en la figura 42. En el gráfico G12 se observa también el inicio de fuerte contribución a η (η_4) iniciándose en 2,22 eV y siendo expresada por la función:

$$\eta_4 = 1,85 (h\nu - 2,22)^{5/2}$$

En el gráfico G13 se muestra la concordancia de la función η_4 con la curva $\eta - (\eta_1 + \eta_2 + \eta_3)$ en el intervalo de energía 2,1 eV a 2,6 eV.

Desde 2,6 eV hasta 2,9 eV se observa una disminución de la eficiencia cuántica η . Restando de la curva experimental de η las contribuciones $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4$ y graficando la función resultante versus $h\nu$, encontramos que en el rango de energía de 2,58 eV hasta 2,9 eV la función η_5 reproduce bien el resultado experimental :

$$\eta_5 = -5,2 (h\nu - 2,58)^2$$

Siendo ésta contribución debida a fotoemisión interna desde la capa metálica de Oro. En el análisis de ésta zona de la fotocelda construída se observa la ausencia de una contribución importante a la eficiencia cuántica η proveniente de fotoemisión interna, debiéndose ello a la delgadez de la película de Oro en ésta zona.

De la función η_4 encontramos un gap para la película de CdS de 2,22 eV que está en concordancia con el gap encontrado en el análisis de la muestra anterior (2,29 eV).

3.4.3 Determinación de la Eficiencia Cuántica

De acuerdo a la ecuación (94)

$$\eta = \frac{N^{\circ} \text{ de portadores de carga fotogenerados}}{N^{\circ} \text{ de fotones incidentes}} = \frac{n_q}{n_f}$$

donde:

$$n_q = i/q$$

$$n_f = IA/h\nu$$

siendo:

- i fotocorriente de respuesta de la celda
- A área iluminada (3mm^2)
- ν frecuencia de radiación incidente
- I Intensidad de radiación incidente sobre la fotocelda

La intensidad de radiación, emitida por la lámpara, que llega a la fotocelda construída se mide usando un radiómetro directo.

Una curva I versus Rendija "R" del monocromador, para $\lambda=650$ nm, es mostrado en la figura 46. [REF. 39]. A partir de ésta curva y teniendo en cuenta que trabajamos con $R=2$, se encuentra que:

Radiómetro K & Z / peq 06 :

$$1 \text{ Mv} \dots\dots\dots 47,8 \text{ W m}^{-2}$$

$$0,225 \text{ Mv} \dots\dots\dots 10,75 \text{ W m}^{-2} \text{ (sin chopper)}$$

Considerando pérdida por el sistema de pulsado (Chopper)

$$I = 5,37 \text{ W m}^{-2}$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{i h \nu}{I A} = \frac{\left(\frac{0,110438}{2 \times 10^6} \right) \left(\frac{1240,758}{650} \right)}{5,37 (3 \times 10^{-6})} = 6,5 \times 10^{-3} \text{ (muestra MOS14)}$$

$$\eta = \frac{i h \nu}{I A} = \frac{\left(\frac{0,01353}{2 \times 10^6} \right) \left(\frac{1240,758}{650} \right)}{5,37 (3 \times 10^{-6})} = 0,80 \times 10^{-3} \text{ (muestra MOS12)}$$

CONCLUSIONES

Se han elaborado, por la técnica de evaporación al vacío, celdas fotovoltaicas Au/CdS/Ag. Estudiándose las propiedades eléctricas de los contactos formados, por mediciones de : (1) característica voltaje-corriente y (2) fotocorriente espectral.

El contacto rectificante Au/CdS es obtenido para una unión abrupta metal-semiconductor. Se observó que espesores óptimos de la película de Oro están en el rango de 100 \AA . Un ancho de la región de carga espacial de $0,29 \text{ \mu m}$ y una longitud de difusión electrónica de 130 \AA fueron estimados, observándose que grosores del bulk mayores de 1 \mu m son suficientes.

Entendemos que para incrementar la fotocorriente se debe aumentar el coeficiente de absorción en el bulk y la longitud de difusión electrónica, siendo éstos parámetros fuertemente dependientes del grosor del bulk para valores menores de $1,5 \text{ \mu m}$ y siendo las características eléctricas de éstas películas delgadas, en la actualidad, no completamente determinadas.

Análisis de la característica V-I de las celdas construidas muestran una débil respuesta fotoeléctrica como consecuencia de alta resistividad del bulk, cortocircuitos en fronteras de grano y propiedades de la interfase, características que no han sido aún optimizadas, siendo las limitaciones técnicas del equipo empleado determinantes. Mayor investigación sobre celdas hechas variando condiciones deben ser llevadas a cabo.

Análisis de fotocorriente espectral, determinan eficiencias cuánticas monocromáticas : $\eta_1 = 0,0065$ y $\eta_2 = 0,0080$ para una muestra hecha , analizada en dos regiones y para áreas de contacto de 3 mm^2

Un gap de 2,2 eV es encontrado y los procesos de transporte de carga son dilucidados lográndose construir un modelo de bandas de energía para la celda.

Aquí cabe mencionar que estudios de contactos metálicos hechos, por diferentes técnicas, sobre cristales de CdS [REF : 15...24] han sido realizados en un esfuerzo por determinar el umbral de energía para emisión fotoeléctrica y el origen de la fotocorriente observada. Allí se encontraron barreras formadas para la unión Au/CdS en el rango de energía de 0,58 eV a 0,92 eV correspondiendo el umbral fotoeléctrico a procesos de fotoemisión interna desde el metal.

En éste trabajo se observa una altura de barrera formada de 1,24 eV, correspondiendo el umbral de emisión de 0,7 eV a transporte de carga debido a estados localizados en la interfase, estando de acuerdo a lo observado por O. Kane [REF 8] para la región inicial de la respuesta fotoeléctrica para transición indirecta.

Se ha demostrado la efectividad del método espectroscópico para dilucidar de un modo directo propiedades físicas del conjunto de materiales que conforman una celda solar, aún en base al débil efecto fotovoltaico que muestren. Los resultados obtenidos en éste trabajo nos dan primeros conocimientos acerca de la geometría adecuada para optimizar el efecto fotovoltaico de éste tipo de celdas y orienta posteriores esfuerzos al diseño de celdas con mejores eficiencias y menor degradación.

REFERENCIAS

- [1] Aldert Van der Ziel
"SOLID STATE PHYSICAL ELECTRONICS"
Prentice Hall, New Jersey (1968)
- [2] Jacques I. Pankove
"OPTICAL PROCESSES IN SEMICONDUCTORS"
Dover Publications, Inc. N.Y. (1971)
- [3] F. Abeles, Editor
"OPTICAL PROPERTIES OF SOLIDS"
North - Holland Publishing Company (1972)
- [4] B.O. SERAPHIN
"OPTICAL PROPERTIES OF SOLIDS NEW DEVELOPMENTS"
North - Holland Publishing Company (1976)
- [5] Aden B. Meinel
"APPLIED SOLAR ENERGY; AN INTRODUCTION"
Addison - Wesley Publishing Company (1976)
- [6] V. Stupelman; Filaretov G.
"SEMICONDUCTOR DEVICES"
Editorial Mir (1976)
- [7] Ben G. Streetman
"SOLID STATE ELECTRONIC DEVICES"
Prentice - Hall Series in Solid State Physical Electronics (1980)
- [8] Kc Kao, W. Hwang
"ELECTRICAL TRANSPORT IN SOLIDS"
Pergamon Press Ltd. (1981)
- [9] S.M. Sze
"PHYSICS OF SEMICONDUCTOR DEVICES"
John Wiley y & Sons (1981)
- [10] A. Valera P.
"ENERGIA SOLAR BASICA I"
Universidad Nacional de Ingeniería (1993)
- [11] V. Ricardo Vega Salas
"CELDAS SOLARES DE SULFURO DE CADMIO - SULFURO DE COBRE"
Tesis de Licenciatura (UNI - 1984)

- [12] O.H. Varas Rojas
"CARACTERIZACION OPTICA DEL CdS"
Tesis de Licenciatura (UNI - 1987)
- [13] Carlos R. Paucarchuco Muzurrieta
"CONSTRUCCION Y EVALUACION DE UN EQUIPO PARA DETERMINAR MEDICIONES DE FOTOCORRIENTE ESPECTRAL"
Tesis de Licenciatura (UNI - 1990)
- [14] R.H. Fowler
"THE ANALYSIS OF PHOTOELECTRIC SENSITIVITY CURVES FOR CLEAN METALS AT VARIOUS TEMPERATURES"
PHYSICAL REVIEW VOL. 38. JULY 1,1931
- [15] R. WILLIAMS And R. H. Bube
"PHOTOEMISION IN THE PHOTOVOLTAIC EFFECT IN CADMIUM SULFIDE CRYSTALS"
J. Appl. Phys - Vol 31 N° 6 pp. 968 - 978 JUNE 1960
- [16] E. D. FABRICIUS
"PHOTO EFFECT IN AU - CdS AND Cu - CdS PHOTOVOLTAIC CELLS"
J. APPL PHYS - VOL 33 N° 4 pp. 1597 - 1603 APRIL 1962
- [17] Minko Balkanski And J.M. Besson
"DOUBLE PHONON PROCESSES IN CADMIUM SULFIDE"
J. Appl. Phys. supplement to Vol 32 N° 10 pp. 2292 - 2297 October 1961
- [18] Alvin M. Goodman
"METAL - SEMICONDUCTOR BARRIER HEIGHT MEASUREMENT BY THE DIFFERENTIAL CAPACITANCE METHOD - ONE CARRIER SYSTEM"
J. Appl. Phys. Vol 34 N° 2 pp 329 - 338 FEBRUARY 1963
- [19] Alvin M. Goodman
"EVAPORATED METALLIC CONTACTS TO CONDUCTING CADMIUM SULFIDE SINGLE CRYSTALS"
J. Appl. Phys. Vol 35 N° 3 pp. 573 - 580 MARCH 1964
- [20] B. A. Kulp
"DEFECTS IN CADMIUM SULFIDE CRYSTALS"
J. Appl. Phys. Vol 36 N°2 pp 553 - 558 FEBRUARY 1965
- [21] C.R. Crowell And S.M. Sze
"CURRENT TRANSPORT IN METAL - SEMICONDUCTOR BARRIERS"
Solid - State Electronics Pergamon Press 1966 Vol 9 pp. 1035 - 1048.

- [22] K.W. Boer, G. A. Duseel, And P. Voss
 "EXPERIMENTAL EVIDENCE FOR A REDUCTION OF THE WORK FUNCTION OF BLOCKING GOLD CONTACTS WITH INCREASING PHOTO CURRENTS IN CdS"
 Physical Review Vol 179 N° 3 pp 703 - 712 IS MARCH 1969
- [23] IL NUOVO CIMENTO NOVEMBER 1980
 "MEASUREMENTS OF THE LONGER DIFFUSION IN CdS Y CdSe OF BARRIER SCHOTTKY"
- [24] A.C. Rastogi And K.S. Balakrishnan
 "TECHNOLOGY OF ALL ELECTROPLATED CdS : Cu_xS SOLAR CELLS"
 In. J. Solar Energy Vol I pp 357 - 366 (1983)
- [25] T. Ishida And H. Ikoma
 "BIAS DEPENDENCE OF SCHOTTKY BARRIER HEIGHT IN GaAs FROM INTERNAL PHOTOEMISSION AND CURRENT VOLTAGE CHARACTERISTICS"
 J. Appl. Phys. Vol 74 N° 6, IS SEPTEMBER 1993
- [26] M. Myrayama And T. Nakayama
 "CHEMICAL TREND OF BAND OFFSETS AT WURTZITE/ZINC-BLENDE HETEROCRYSTALLINE SEMICONDUCTOR INTERFACES"
 Physical Review B Vol 49 N° 7 pp 4710 - 4723, IS FEBRUARY 1994
- [27] T.P. Chen, T.C. Lee, S. Fung And C.D. Beling
 "DETERMINATION OF LEAKAGE RESISTANCE OF SCHOTTKY CONTACTS BY PHOTOVOLTAGE MEASUREMENTS"
 J. Appl. Phys. Vol 75 N° 11. I JUNE 1994
- [28] S. Bredikhin, T. Hattori And M. Ishigame
 "SCHOTTKY BARRIERS AND THEIR PROPERTIES IN SUPERIONIC CRYSTALS"
 Physical Review B Vol 50 N° 4, pp. 2444 - 2449, 15 JULY 1994 - II
- [29] R. Guang - bao, W. Zhan - guo, Xu Bo, Zhou Ving
 "THEORETICAL INVESTIGATION OF THE DYNAMIC PROCESS OF THE ILLUMINATION OF GaAs"
 Physical Review B Vol 30 N° 8 pp. 5189 - 5195 15 AUGUST 1994 - II
- [30] V. Aubry And F. Heyer
 "SCHOTTKY DIODES WITH HIGH SERIES RESISTANCE: LIMITATIONS OF FORWARD I-V METHODS"
 J. Appl. Phys - Vol 76, N° 12, pp. 7973 - 7984, 15 DECEMBER 1994

- [31] D. Sands And C.G. Scott
 "EVIDENCE FOR BIAS DEPENDENT BARRIER HEIGHTS IN GOLD-EPITAXIAL CdTe SCHOTTKY DIODES"
 J. Appl. Phys. Vol 77, N° 7, pp. 3295 - 3299, 1 APRIL 1995
- [32] Tomonori Ito
 "RECENT PROGRESS IN COMPUTER - AIDED MATERIALS DESIGN FOR COMPOUND SEMICONDUCTORS"
 J. Appl. Phys. Vol 77, N° 10, pp. 4845 - 4884, 15 MAY 1995
- [33] A. Carbone And P. Mazzetti
 "TEMPERATURE DEPENDENCE OF PHOTOCONDUCTIVITY AND NOISE IN CdS - BASED DEVICES"
 Physical Review B, Vol 51 N° 19 pp. 13261 - 13268, 15 MAY 1995 - I
- [34] V. P. Singh, O.M. Erikson, And J.H. Chao
 "ANALYSIS OF CONTACT DEGRADATION AT THE CdTe - ELECTRODE INTERFACE IN THIN FILM CdTe - CdS SOLAR CELLS"
 J. Appl. Phys. Vol 78, N° 7 pp. 4538 - 4542, 1 OCTOBER 1995
- [35] Jean Ebothe
 "MODELING OF OPTICAL AND ELECTRICAL BEHAVIOR OF SEMICONDUCTING THIN FILMS : APLICATION TO SPRAYED CdS ON TRANSPARENT SUBSTRATES"
 J. Appl. Phys. Vol 77, N° 1, pp. 233 - 239, 1 JANUARY 1995
- [36] S.A. Tomás, O. Vigil, J.J. Alvarado - Gil, R. Lozada - Morales, O. Zelaya Angel, H. Vargas, A. Ferreira da Silva
 J. Appl. Phys, Vol 78, N° 4, pp. 2204 - 2207, 15 AUGUST 1995
- [37] A. Valera Palacios, G. Tafur Anzualdo
 "CARACTERIZACION TERMOELECTRICA DE PELICULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS POLICRISTALINAS DE SULFURO DE CADMIO CdS"
 Tecnia, Vol 6, N° 1 pp. 65 - 67 1996 UNI, Lima - Perú.
- [38] A. Valera P., C. Eyzaguirre, L. Mosquera
 "ANALISIS ESPECTRAL DEL CdS USANDO LA TECNICA DE ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA"
 Laboratorio de Energía Solar - UNI Lima - Perú (1995). Informe Interno.
- [39] C. Eyzaguirre "Desarrollo de un Espectrómetro Optoacústico y su Aplicaciones a Materiales Fotovoltaicos y Biológicos"
 Tesis de Maestría UNI 1997