

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas

Facultad de Ingeniería Química

Instituto de Física del Litoral



Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctor en Física

DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DE TÉCNICAS BASADAS EN LA FOTOCONDUCTIVIDAD PARA LA CARACTERIZACIÓN DE SEMICONDUCTORES CON APLICACIONES FOTOVOLTAICAS

Leonardo Kopprio

Director de Tesis: Dr. Javier Schmidt

Co-director de Tesis: Dr. Roberto Arce

Lugar de realización: Grupo de Física de Semiconductores – Instituto de

Física del Litoral (UNL - CONICET)

-2019-

A todos aquellos que me han iluminado el camino

AGRADECIMIENTOS

Especialmente a mis padres, que siempre me brindaron apoyo económico para que pueda estudiar. A mis abuelos, tíos, tío-abuelos, padrinos, primos y hermanos por estar siempre presentes. A mis amigos maragatos y bahienses, por su simpatía desde la distancia. A mis amigos del IFIS-Litoral, por la buena onda durante estos años. Al personal y a mis amigos del GeePs, por la buena onda durante mis estadías en París. A mis amigos del Círculo Escéptico Argentino, por las buenas discusiones. A mis amigos de almuerzo y mis amigos aikidokas. A Wari, por su compañía. Al personal del IFIS-Litoral, especialmente al grupo de semiconductores, por sus consejos, indicaciones, mates, buena predisposición, etc. Especialmente a Javier Schmidt, Roberto Arce y Christophe Longeaud, por dirigirme y orientarme durante estos años.

RESUMEN

Para la fabricación de una celda solar de lámina delgada resulta de vital importancia efectuar una calibración previa de los reactores con los cuales se depositarán los distintos semiconductores que conforman la misma. Para ello es necesario contar con técnicas de caracterización que permitan evaluar fácilmente la calidad de los materiales depositados. En esta Tesis se investigan distintas técnicas de caracterización de estado estacionario basadas en mediciones relacionadas con la fotoconductividad. Específicamente, se mide la conductividad mientras al material se lo ilumina con luz de energía mayor a su banda prohibida (*gap*), compuesta generalmente por una iluminación espacial y/o temporalmente periódica superpuesta a una iluminación homogénea y constante de mayor intensidad. Se presenta una explicación detallada sobre la forma de implementar la fotoconductividad de estado estacionario bajo una tasa de generación uniforme (SSPC) y bajo una tasa de generación uniforme modulada en el tiempo (MPC). También se detallan las técnicas del patrón de interferencia estacionario (SSPG), el patrón de interferencia móvil (MGT), el patrón de interferencia modulado en el tiempo (MPG), el patrón de interferencia vibrante (VPG) y el patrón de interferencia oscilante (OPG). En particular, se corrige la expresión de la tasa de generación de portadores inducida por la técnica MPG presentada en la bibliografía.

Inicialmente, se presenta un formalismo general que permite analizar las densidades de corriente obtenidas con las distintas técnicas fotoconductoras en un semiconductor o aislante, independientemente de los mecanismos de transporte y recombinación de portadores del material y su grado de cristalinidad. Las expresiones de las densidades de corriente correspondientes al patrón de interferencia móvil (MGT), vibratorio (VPG) y oscilante (OPG) son presentadas por primera vez en esta Tesis. Gracias a estas expresiones, se encuentra que las densidades de corriente inducidas con las técnicas MGT y VPG en la región de bajas frecuencias permiten obtener información sobre el portador minoritario.

Luego, se obtienen las expresiones de las densidades de corriente inducidas por las técnicas fotoconductoras cuando la captura y emisión múltiple de portadores libres desde los estados localizados es el principal mecanismo de transporte, termalización y recombinación. Esto ocurre en semiconductores con bajas densidades de defectos, como el silicio amorfo hidrogenado, siempre que la temperatura y la tasa de generación no sean demasiado bajas. La ventaja de este tratamiento con respecto al anterior es que resulta válido también para altas frecuencias. Mediante este formalismo resulta posible explorar los cambios que se producen en las densidades de corriente al modificar los parámetros microscópicos del material: la densidad de estados electrónicos, las movilidades de los portadores libres y los coeficientes de captura de los estados localizados.

La medición de una corriente alterna en lugar de una corriente continua, permite la utilización de un amplificador *lock-in* para filtrar el ruido electrónico y así aumentar la relación señal/ruido. Trabajos previos han utilizado la corriente alterna inducida por la técnica OPG para obtener la pequeña corriente continua inducida con MGT en ausencia de campo eléctrico externo. En este trabajo se muestra mediante una simulación numérica que, para que ambas técnicas resulten equivalentes, se debe al menos cuadruplicar la amplitud de oscilación utilizada en los trabajos previos. Con el

modulador electro-óptico del IFIS-Litoral fue imposible lograr amplitudes de oscilación tan grandes. Sin embargo, se observaron experimentalmente las mismas tendencias que fueron encontradas con la simulación numérica para pequeñas amplitudes de oscilación, validando de esta forma los resultados teóricos obtenidos. Se observó, por ejemplo, la equivalencia entre las técnicas MGT y OPG en la región de bajas frecuencias. De acuerdo a este resultado, se podría utilizar la técnica OPG para obtener información sobre el portador minoritario, en lugar de MGT. Además, se presenta una nueva forma simple de producir una corriente alterna que resulte proporcional a la corriente continua inducida por MGT. Esta consiste en modular con un chopper el haz débil en la configuración estándar de MGT, a una frecuencia suficientemente baja. Se pone a prueba esta propuesta, inicialmente mediante una simulación numérica y luego experimentalmente.

Se obtienen dos nuevos pares de fórmulas que permiten determinar la densidad de estados en las colas de banda (exponenciales) de un semiconductor amorfo, a partir de la medición de las corrientes inducidas con las técnicas SSPC, SSPG y MGT, para distintas temperaturas e intensidades de iluminación uniforme. Luego, se muestra que resulta posible estimar todos parámetros microscópicos de transporte a partir de un ajuste simultáneo de las mediciones efectuadas con SSPC y SSPG para distintas temperaturas e intensidades de iluminación. Ambos resultados fueron testeados inicialmente mediante una simulación numérica. Para poner a prueba experimental los resultados, se efectúan además mediciones del coeficiente de absorción en la región de la cola de Urbach, para determinar la pendiente de la cola de banda de valencia, y de la fotoconductividad modulada (MPC) de alta frecuencia, para estimar la densidad de estados en la región de la cola de banda de conducción y en los estados profundos. Los resultados obtenidos con estos métodos tradicionales coincidieron con los obtenidos mediante los nuevos métodos propuestos. Todas las mediciones experimentales fueron realizadas en muestras de silicio amorfo hidrogenado de calidad electrónica con contactos eléctricos coplanares de pintura de plata.

ABSTRACT

For the manufacture of a thin-film solar cell, it is vitally important to perform a pre-calibration of the reactors that will be used for the deposition of the different semiconductor layers that make up the cell. For this reason, it is necessary to develop characterization techniques that allow an easy evaluation of the quality of the deposited materials. In this Thesis, different steady-state characterization techniques based on photoconductivity-related measurements are investigated. Specifically, the conductivity is measured while the material is illuminated with light having an energy larger than the bandgap, usually composed of a spatially and/or temporally periodic illumination superimposed on a uniform and constant illumination of larger intensity. A detailed explanation is presented on how to implement the steady-state photoconductivity under a uniform generation rate (SSPC) and the photoconductivity modulated in time (MPC). The techniques of the steady-state photocarrier grating (SSPG), the moving photocarrier grating (MGT), the modulated photocarrier grating (MPG), the vibrating photocarrier grating (VPG) and the oscillating photocarrier grating (OPG), are also analyzed. In particular, we correct the expression presented in the literature of the photocarrier generation rate induced by the MPG technique.

Initially, a general formalism is presented allowing to analyze the current densities obtained with the different photoconductive techniques in a semiconductor or insulator, independently of the mechanisms of transport and recombination of carriers and the degree of crystallinity of the material. The expressions of the current densities corresponding to the moving (MGT), vibratory (VPG) and oscillating (OPG) photocarrier grating techniques are presented for the first time in this Thesis. Thanks to these expressions, it is found that the current densities induced with the MGT and VPG techniques in the low frequency regime allow obtaining information about the minority carrier.

Then, the expressions of the current densities induced by the photoconductive techniques are obtained for a material where the multiple trapping and emission of free carriers from localized states is the main transport, thermalization and recombination mechanism. This occurs in semiconductors with low defects densities, such as hydrogenated amorphous silicon, provided that the temperature and the generation rate are not too low. The advantage of this approach with respect to the previous one is that it is also valid for high frequencies. This formalism allows exploring the changes in the induced current densities when the microscopic material parameters are changed: the electronic density of states, the free carrier mobilities and the capture coefficient of the localized states.

Measuring an alternating current instead of a direct current allows the use of a lock-in amplifier to filter the electronic noise and thus increase the signal-to-noise ratio. Previous works have used the alternating current induced by the OPG technique to obtain the small direct current produced by MGT in the absence of an external electric field. In this work it is shown by means of a numerical simulation that, for both techniques to be equivalent, the amplitude of oscillation used in the previous works must be at least quadruplicated. With the electro-optic modulator of the IFIS-Litoral it was impossible to achieve such large oscillation amplitudes. However, the same tendencies that were found with the numerical simulation for small oscillation amplitudes were observed experimentally, validating in this

way the theoretical results obtained. We observed, for example, the equivalence between the MGT and OPG techniques in the low frequency region. According to this result, the OPG technique could be used to obtain information about the minority carrier, instead of MGT. In addition, a new simple way to produce an alternating current that is proportional to the direct current induced by MGT is presented. This consists of modulating the weak beam in the standard MGT configuration, at a sufficiently low frequency. This proposal is tested initially through a numerical simulation and then experimentally.

Two new pairs of formulas are obtained that allow determining the density of states in the (exponential) band tails of an amorphous semiconductor, from measurement of the currents induced with the SSPC, SSPG and MGT techniques, for different temperatures and uniform light intensities. Then, it is shown that it is possible to estimate all microscopic transport parameters from a simultaneous adjustment of the measurements made with SSPC and SSPG for different temperatures and illumination intensities. Both results are initially tested through a numerical simulation. To experimentally test these results, we also make measurements of the absorption coefficient in the Urbach tail region, to determine the slope of the valence band tail, and of the high frequency modulated photoconductivity (MPC), to estimate the density of states in the region of the conduction band tail and in the deep states. The results obtained with these traditional methods agree with those given by the new proposed approaches. All the measurements have been made in hydrogenated amorphous silicon samples of good-quality with coplanar electric contacts made of silver paint.

ÍNDICE

1 INTRODUCCION GENERAL	1
1.1 Introducción	1
1.1.1 Alcance y organización del presente trabajo	1
1.1.2 Energía fotovoltaica	3
1.1.3 Breve historia del silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H)	4
1.2 Semiconductores amorfos	5
1.2.1 Desorden y defectos	5
1.2.2 El dopaje	8
1.2.3 Densidad de estados	9
1.2.4 Propiedades ópticas y electrónicas	10
1.2.5 Conducción eléctrica	11
1.2.6 Recombinación de los portadores	14
1.2.7 Ecuaciones generales de un semiconductor	17
1.2.8 Ecuaciones generales para las técnicas fotoconductoras de estado estacionario	20
1.3 Mecanismo de captura múltiple de los portadores libres	26
1.3.1 Coeficientes de captura de los estados localizados.	26
1.3.2 Coeficientes de emisión de los estados localizados	28
1.3.3 El modelo de los dos estados monovalentes para los estados bivalentes	29
1.3.4 Densidades de corriente	31
*1.4 El silicio amorfo hidrogenado	32
1.4.1 El hidrógeno	32
1.4.2 Estados deslocalizados	33
1.4.3 Colas de bandas	35
1.4.4 Defectos	40
1.4.5 Coeficientes de captura efectivos	42
1.4.6 Equilibrio químico de la estructura de defectos	44
1.4.7 Dependencia con la temperatura de los parámetros materiales	47
2 IMPLEMENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LAS TÉCNICAS FOTOCONDUCTIVAS	50
2.1 Descripción general de los equipos y los procedimientos experimentales	50
2.1.1 Preparación de las muestras	50
2.1.2 Sistema de vacío y control de la temperatura	52
2.1.3 Iluminación	54
2.1.4 Modulador electro-óptico lineal.	55

2.1.5 Modulador acusto-óptico _____	57
2.2 Técnicas fotoconductoras de estado estacionario _____	59
2.2.1 Fotoconductividad de estado estacionario (SSPC) _____	59
2.2.2 Fotoconductividad modulada en el tiempo (MPC) _____	66
2.2.3 Patrón de interferencia estacionario (SSPG) _____	71
2.2.4 Patrón de interferencia móvil (MGT) _____	77
2.2.5 Patrón de interferencia modulado en el tiempo (MPG) _____	82
2.2.6 Patrón de interferencia oscilante de pequeña amplitud (VPG) _____	87
2.2.7 Patrón de interferencia oscilante (OPG) _____	91
3 MECANISMO DE CAPTURA Y EMISIÓN MÚLTIPLE DE PORTADORES _____	97
3.1 Desarrollo teórico _____	97
3.1.1 Ecuaciones generales para las técnicas fotoconductoras _____	97
*3.1.2 Estadística de los estados monovalentes _____	100
*3.1.3 Estadística de los estados bivalentes _____	104
*3.1.4 El modelo de los dos estados _____	109
3.1.5 Relación entre el tiempo de recombinación de pequeña señal y los parámetros γ_n, γ_p _____	111
3.2 Simulaciones Numéricas _____	113
3.2.1 Parámetros materiales correspondientes al a-Si:H _____	113
3.2.2 Equilibrio térmico _____	114
3.2.3 Tasa de generación uniforme _____	115
3.2.4 Fotoconductividad modulada en el tiempo (MPC) _____	117
3.2.5 Patrón de interferencia móvil (MGT) y estacionario (SSPG) _____	118
3.2.6 Patrón de interferencia modulado (MPG), vibrante (VPG) y oscilante (OPG) _____	118
4 IMPLEMENTACIONES DE CORRIENTE ALTERNA DEL PATRÓN DE INTERFERENCIA MÓVIL (MGT) _____	120
4.1 Patrón de interferencia oscilante (OPG) _____	120
4.1.1 Introducción _____	120
*4.1.2 Obtención de la densidad de corriente para l no entero _____	121
4.1.3 Simulaciones numéricas _____	122
4.1.4 Método experimental _____	127
4.1.5 Resultados y discusión _____	128
4.1.6 Conclusiones _____	130
4.2 Patrón de interferencia móvil chopeado (CMG) _____	130
4.2.1 Introducción _____	130
*4.2.2 Obtención de la densidad de corriente _____	132
4.2.3 Simulaciones numéricas _____	133
4.2.4 Método experimental _____	135

4.2.5 Resultados y discusión	135
4.2.6 Conclusiones	137
5 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL A PARTIR DE LA MEDICIÓN DE LA FOTOCONDUCTIVIDAD DE ESTADO ESTACIONARIO Y LA LONGITUD DE DIFUSIÓN AMBIPOLAR	139
5.1 Obtención de la densidad de estados en las colas de bandas	139
5.1.1 Introducción	139
*5.1.2 Deducción de las fórmulas	141
5.1.3 Simulación numérica	144
5.1.4 Método experimental	147
5.1.5 Discusión de los resultados experimentales	149
5.1.6 Conclusiones	152
5.2 Obtención de los parámetros materiales mediante un algoritmo de optimización basado en la enseñanza-aprendizaje	153
5.2.1 Introducción	153
5.2.2 Fundamentos teóricos	154
*5.2.3 Aproximación de las integrales	156
5.2.4 Simulaciones numéricas	159
5.2.5 Método experimental	162
5.2.6 Discusión de los resultados experimentales	165
5.2.7 Conclusiones	170
6 CONCLUSIONES GENERALES	171
Apéndice A Ecuaciones auxiliares	175
Apéndice B Ocupación de los estados bivalentes en equilibrio térmico	178
Apéndice C Obtención de las tasas de generación	180
Apéndice D Series de Fourier	184
Apéndice E Transitorios de corriente	187
Apéndice F Aproximación de la integral I_{CBT}	188
Apéndice G Lista de artículos originados en esta Tesis	190
Referencias	191

CAPÍTULO 1

INTRODUCCION GENERAL

Introducción

1.1.1 Alcance y organización del presente trabajo

La presente Tesis Doctoral se desarrolló trabajando dentro de un grupo de investigación cuyo objetivo a largo plazo es obtener una celda solar eficiente con tecnología de lámina delgada (celdas de segunda generación). Para la fabricación de una celda solar de lámina delgada deben depositarse distintas capas de materiales semiconductores, cada una con propiedades específicas. Por lo tanto, resulta de vital importancia efectuar una calibración previa de los reactores en los que se depositan los distintos semiconductores que conforman la celda solar. Por todo esto resulta fundamental contar con técnicas de caracterización que permitan evaluar la calidad de los materiales depositados.

Las técnicas basadas en mediciones de la conductividad eléctrica bajo distintas condiciones de iluminación resultan adecuadas para este propósito debido a su practicidad. En esta Tesis nos centramos en las técnicas fotoconductoras de estado estacionario, es decir, en aquellas donde la corriente se mide luego de que el sistema haya alcanzado su estado estacionario. Para implementarlas resulta necesario depositar una fina capa del semiconductor sobre un buen aislante eléctrico, como el vidrio, y luego depositar un par de contactos óhmicos separados por una distancia uniforme. La simple medición de la fotoconductividad del semiconductor, a temperatura ambiente y en estado estacionario, resulta proporcional a la calidad del mismo. Más específicamente, resulta aproximadamente proporcional al producto de la concentración del portador mayoritario por su movilidad de deriva.

Cuando se superpone a la iluminación uniforme un patrón de interferencia espacial de menor intensidad, resulta posible obtener la longitud de difusión ambipolar de los portadores, la cual aumenta con la movilidad de deriva del portador minoritario. Cuando la iluminación presenta una variación periódica en el tiempo, resulta posible extraer información sobre los tiempos de recombinación en el material. Más aún, últimamente se han utilizado alguna de estas técnicas para estimar directamente alguna porción de la densidad de estados en la banda prohibida (*gap*) del semiconductor, ya que son estos estados los que definen mayormente la calidad del material.

El objetivo de esta Tesis es desarrollar nuevas técnicas basadas en la fotoconductividad para obtener una mayor precisión en la caracterización de semiconductores. También se pretende optimizar técnicas ya existentes, para mejorar la determinación de los parámetros para los cuales hayan sido propuestas, o implementarlas para la obtención de otros parámetros de interés físico para las cuales no hayan sido aún utilizadas.

Resulta conveniente analizar las técnicas fotoconductoras desde la óptica más general posible. Muchas de las herramientas conceptuales utilizadas para la descripción de un semiconductor cristalino, como por ejemplo la estructura de bandas, dejan de ser válidas para un semiconductor amorfo. Por ello, en este trabajo utilizamos la densidad de estados electrónicos en función de la energía para describir y caracterizar la estructura electrónica del semiconductor.

El silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) es probablemente el semiconductor amorfo mejor estudiado hasta el momento, principalmente debido a sus buenas propiedades electrónicas y sobre todo porque puede ser depositado uniformemente en forma de película delgada sobre grandes superficies a un bajo costo. Consecuentemente, los nuevos resultados teóricos obtenidos en esta Tesis son testeados experimentalmente en este material. Además, aprovechamos para resaltar las cuestiones que no están aún del todo claras en el a-Si:H, debido a que resultan especialmente interesantes para todo aquel que desee caracterizar mejor a este material.

En las siguientes subsecciones explicamos el funcionamiento de una celda solar simple y hacemos una breve reseña histórica del a-Si:H. En la primera parte de la sección 1.2 efectuamos una introducción a los semiconductores amorfos, comparándolos con los semiconductores cristalinos, que generalmente se estudian en los cursos de grado. Concluimos la sección presentando un formalismo general mediante el cual las distintas técnicas fotoconductoras pueden ser analizadas, que resulta igualmente válido para semiconductores de distinta cristalinidad y con distintos mecanismos de transporte. En la sección 1.3 introducimos los aspectos básicos del mecanismo de captura múltiple de portadores libres, siendo este el principal mecanismo de conducción y recombinación en materiales fotoconductoras como el a-Si:H. La última sección del capítulo es un resumen sobre nuestro conocimiento actual del a-Si:H. Nos centramos principalmente en describir los aspectos relacionados al transporte eléctrico, aunque no nos limitamos solamente a describir al material, sino también a las principales técnicas que han permitido determinar lo que sabemos del mismo.

En el capítulo 2 nos centramos en las técnicas fotoconductoras. En la primera sección efectuamos una descripción de los equipos necesarios para implementarlas y de los procedimientos recomendados para obtener buenas muestras y realizar mediciones precisas. En la segunda sección presentamos los aspectos básicos de cada una de las técnicas, y hacemos una revisión mayormente bibliográfica de cada una de ellas. Por defecto, siempre que no se aclare la procedencia de determinado resultado, este corresponde a una contribución original de la Tesis.

En la primera sección del capítulo 3 continuamos profundizando en el mecanismo de captura y emisión múltiple de portadores libres. En la segunda sección detallamos cómo simular la densidad de corriente generada con cada una de las técnicas fotoconductoras presentadas en el capítulo anterior, en un material donde este sea el principal mecanismo de conducción y recombinación. La importancia de las simulaciones numéricas radica en que resulta posible cambiar los parámetros microscópicos del material y observar los cambios que se producen en la densidad de corriente inducida.

En el capítulo 4 presentamos dos formas alternativas de obtener la pequeña densidad de corriente directa inducida por el patrón de interferencia móvil, a partir de una medición de corriente alterna. La ventaja de medir una corriente alterna está relacionada a la posibilidad de utilizar un amplificador *lock-in* para filtrar el ruido electrónico de la señal. En la primera subsección analizamos la técnica del patrón de interferencia oscilante, que fue propuesta inicialmente por Ventosinos *et al.* [1],

mientras que en la segunda sección presentamos una nueva técnica a la cual denominamos “patrón de interferencia móvil chopeado”.

En la primera sección del capítulo 5 presentamos dos nuevas fórmulas que permiten determinar la densidad de estados en la región próxima a los extremos del gap, a partir de mediciones de la fotoconductividad de estado estacionario y de las producidas con el patrón de interferencia móvil y estacionario. Estas son testeadas teóricamente primero, utilizando una simulación numérica, y luego experimentalmente en una muestra de a-Si:H no dopado. En la segunda sección proponemos un método para caracterizar eléctricamente un semiconductor de forma completa, mediante mediciones a distintas temperaturas e intensidades de iluminación de la fotoconductividad de estado estacionario y de la fotoconductividad bajo un patrón de interferencia estacionario. En este caso utilizamos un algoritmo de optimización para hallar los parámetros materiales que mejor reproducen los valores de las mediciones experimentales efectuadas. El método es testado en a-Si:H no dopado, utilizando inicialmente una simulación numérica y luego de forma experimental.

Finalmente, en el capítulo 6 presentamos un resumen de los principales resultados de esta Tesis. Para facilitar la lectura, gran parte de la información complementaria ha sido presentada en siete apéndices. Además, marcamos con un asterisco aquellas partes más específicas de la Tesis, que no resultan necesarias para la comprensión general de la misma, y que podrían ser omitidas en una primera lectura sin pérdida de continuidad.

1.1.2 Energía fotovoltaica

La conciencia actual sobre los riesgos ambientales y la disponibilidad limitada de los combustibles fósiles y nucleares, es un fuerte impulso para la búsqueda de fuentes renovables de energía. Esta conciencia ha sido un estímulo importante para la investigación en el campo de las fuentes de energía del mañana, incluyendo fuentes de energía tales como biomasa, hidráulica, eólica, solar térmica y solar fotovoltaica. Por el proceso de conversión fotovoltaica, la luz del sol es transformada directamente en energía eléctrica. Este proceso ocurre dentro de una celda solar y no involucra partes móviles o el uso de combustibles. Más aún, el proceso de conversión no produce productos de desecho. Por tanto, la energía fotovoltaica puede ser considerada como una fuente de energía limpia si las siguientes condiciones se cumplen: (1) los materiales utilizados para la producción del panel solar deben ser amigables con el medio ambiente, y (2) el proceso de producción debe ser no-contaminante y debe usar significativamente menos energía que la que es generada durante la vida útil del módulo. Las celdas solares basadas en Silicio cumplen ambas condiciones [2].

El principio básico de la conversión fotovoltaica es la generación de un par electrón-hueco en un material después de absorber un fotón, la subsecuente separación de los portadores de carga generados y su transporte hasta los contactos eléctricos. Como consecuencia, un material debe tener determinadas características básicas para ser utilizado en aplicaciones fotovoltaicas. En principio debe ser capaz de absorber la radiación electromagnética visible como también las aledañas. Esta condición elimina de la lista a los aislantes, por tener un gap demasiado grande y por tanto ser transparentes a las radiaciones mencionadas, como así también a los metales por no tener gap. En definitiva, deben ser semiconductores y también deben ser susceptibles de ser dopados, ya que la juntura entre dos materiales de distinto dopaje es la que produce el campo eléctrico necesario para la separación de los

pares de portadores. Finalmente, los semiconductores involucrados deben poseer una baja densidad de defectos, ya que estos actúan como centros de recombinación para los fotoportadores, impidiendo que estos lleguen al contacto correspondiente. En esta última cuestión, los semiconductores amorfos jamás han superado a sus contrapartes cristalinas. Por otro lado, producir un material cristalino cuesta generalmente mucha más energía, lo que indefectiblemente hace más cara a la celda solar.

En la figura 1.1 presentamos un esquema simple de una celda solar estándar (de primera generación). Los contactos eléctricos han sido conectados a una carga externa, que representa una batería recargándose, por ejemplo. La luz solar se encuentra inicialmente con una capa antireflectante, que garantiza que la mayor parte de esta ingrese a la celda. El corazón de la celda consiste en una juntura PN entre dos materiales de distinto dopaje, el emisor y la base. La base es la capa más gruesa de la celda y la menos dopada, en donde la mayor parte de la luz es absorbida. Los pares electrón-hueco producidos por la luz se dirigen por difusión hacia la zona próxima a la juntura, donde existe un campo eléctrico capaz de separarlos y enviar a cada uno de los portadores de distinta carga en direcciones opuestas. Aquellos portadores que lleguen al contacto respectivo contribuyen a la corriente total que se produce en el circuito [3].

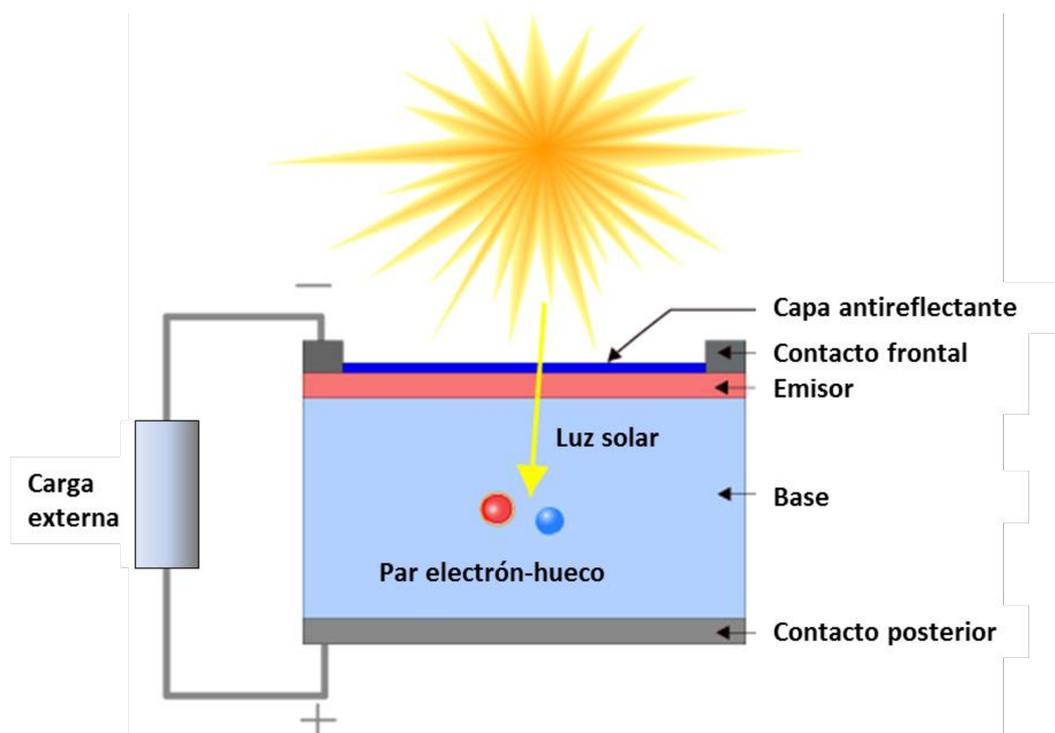


Figura 1.1: Esquema de una celda solar convencional en funcionamiento. La luz genera pares electrón-hueco que se dirigen por difusión hacia la interfaz entre el emisor y la base, donde son separados gracias a un campo eléctrico que existe en esa región y enviados en direcciones opuestas.

1.1.3 Breve historia del silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H)

Hoy en día los materiales amorfos son usados para fabricar muchos dispositivos optoelectrónicos. El silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) y sus aleaciones son probablemente los semiconductores amorfos más ampliamente utilizados para fabricar celdas solares, transistores de capa delgada y otros

dispositivos opto-electrónicos [4,5]. Los calcogenuros amorfos, que son materiales que contienen Azufre, Selenio y Telurio, son usados para fabricar discos para almacenamiento de datos, entre otras cosas. Aunque uno de los aislantes amorfos es el vidrio, bien conocido y utilizado desde hace muchos siglos, el uso de semiconductores amorfos para la fabricación de dispositivos electrónicos empezó recién en la primera parte de la década del sesenta.

El silicio amorfo hidrogenado fue producido por primera vez en la última etapa de la década del sesenta. Antes de esa época había investigaciones sobre el silicio amorfo sin hidrógeno, que podía ser preparado por pulverización catódica (*sputtering*) o evaporación térmica. El material deshidrogenado tiene una densidad de defectos muy alta que impide el dopaje, la fotoconductividad y otras características deseables de un semiconductor. Chittick con sus colegas en el Reino Unido fueron los primeros en hacer a-Si:H, usando una descarga luminiscente como técnica de deposición [6]. El gas Silano (SiH_4) es excitado por un campo eléctrico alterno de alta frecuencia, que causa la disociación de las moléculas de gas, depositándose el material en un substrato caliente. La técnica es esencialmente la misma que se usa actualmente, aunque el diseño del sistema de deposición ha evolucionado. El primer reactor era inductivo: el plasma era producido con una bobina ubicada por fuera de la cámara de cuarzo. Actualmente la mayoría de los reactores son capacitivos, ya que consisten en dos electrodos paralelos dentro de una cámara de acero inoxidable. Sin embargo, el mecanismo de deposición no es sustancialmente diferente [7].

Poco después de que Spear y LeComber reportaran que la conductividad del a-Si:H podía ser modificada efectivamente al introducir dopantes tales como el Boro y el Fósforo [8], la primera celda solar de a-Si:H fue fabricada. Carlson y Wronski reportaron la primer celda solar con una eficiencia del 2.4% en 1976 [9]. Este logro inició un periodo de interés creciente en las celdas solares de a-Si:H, durante el cual las eficiencias aumentaron rápidamente. En 1977, una celda solar del tipo barrera de Schottky Pt-a-Si:H fue reportada con una eficiencia del 5.5% [10]. En el mismo año Staebler y Wronski publicaron sus descubrimientos sobre el comportamiento metaestable del a-Si:H [11]. La iluminación prolongada del silicio amorfo hidrogenado degrada la conductividad eléctrica, pero esta puede ser completamente recuperada con un recocido a temperaturas próximas a los 150 °C. Este efecto es atribuido a la creación de defectos metaestables inducidos por la luz, que pueden degradar la eficiencia inicial de la celda entre un 10% y un 50%. Su descubrimiento llevó a la búsqueda de materiales con mejor estabilidad, o diseños de celdas solares que fueran menos susceptibles a la degradación de los materiales [12]. Uno de los acercamientos para obtener celdas estables de alta eficiencia son las celdas multijuntura. En la actualidad, eficiencias superiores al 26% pueden lograrse en heterojunturas de a-Si:H con silicio cristalino [13].

Semiconductores amorfos

1.2.1 Desorden y defectos

El desorden de la estructura atómica es la principal característica que distingue a los materiales amorfos de los cristalinos. Es de particular importancia en semiconductores, porque la periodicidad de

la estructura atómica es central a la teoría de los semiconductores cristalinos. El teorema de Bloch es una consecuencia directa de la periodicidad y describe los electrones y huecos por funciones de onda extendidas en el espacio con estados cuánticos definidos por el momento. La ausencia de una estructura atómica ordenada en los semiconductores amorfos necesita un acercamiento teórico distinto. La descripción de estos materiales es desarrollada en cambio desde los enlaces químicos entre átomos, con énfasis en las interacciones de corto alcance antes que en el orden de largo alcance.

Los átomos en el silicio amorfo hidrogenado no están completamente desordenados. Los enlaces covalentes entre los átomos son bastante parecidos a los del silicio cristalino, con aproximadamente el mismo número de vecinos, la misma longitud y ángulo de enlace en promedio. El desorden es representado por la función distribución de pares de átomos, que es la probabilidad de encontrar un átomo a una distancia R de otro átomo. Funciones distribución esquemáticas para las fases cristalina, amorfa (o líquida) y gaseosa son ilustradas en la figura 1.2. Las posiciones relativas de los átomos en un gas diluido son aleatorias (excepto a distancias muy pequeñas), mientras que un cristal perfecto está completamente ordenado aún a grandes distancias entre pares. El material amorfo tiene el mismo orden de corto alcance que el cristal, pero carece de orden de largo alcance. Las primeras pocas distancias a los vecinos más cercanos pueden distinguirse separadamente, ya que la correlación entre pares de átomos pierde estructura después de unas pocas distancias interatómicas.

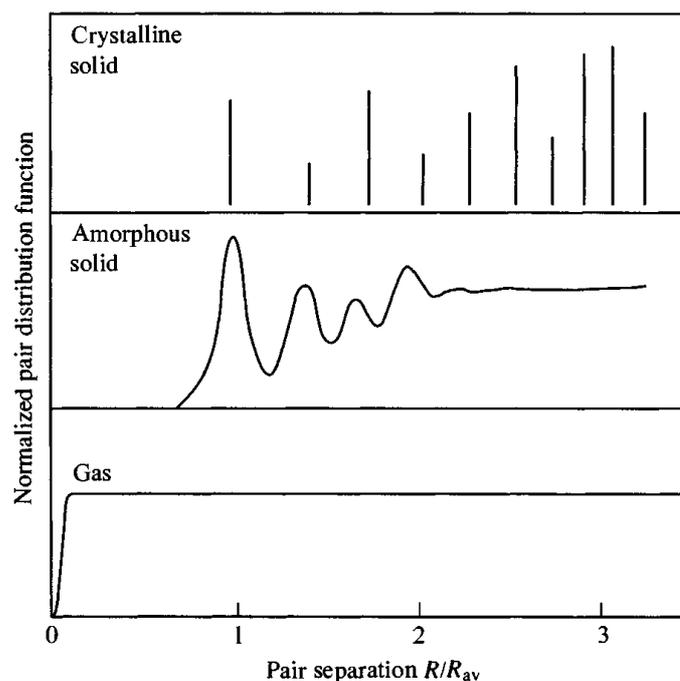


Figura 1.2: Diagrama esquemático de las funciones distribución de pares de átomos para un sólido cristalino, amorfo y un gas, escalado a la separación media del átomo vecino más cercano R_{av} [7].

El orden de corto alcance y el desorden de largo alcance conducen al modelo de la red continua aleatoria, introducido por Zachariasen para describir vidrios como la sílice [14]. La estructura periódica cristalina es reemplazada por una red aleatoria en donde cada átomo tiene un número específico de enlaces con sus primeros vecinos. La figura 1.3 es una ilustración bidimensional de tal red,

conteniendo átomos de diferentes coordinaciones (4, 3 y 1). La red aleatoria tiene la propiedad de incorporar fácilmente átomos de diferente coordinación, aún en pequeñas concentraciones. Esto está en marcado contraste con las redes cristalinas, en donde las impurezas son generalmente restringidas a tener la coordinación del huésped debido al ordenamiento de largo alcance del cristal.

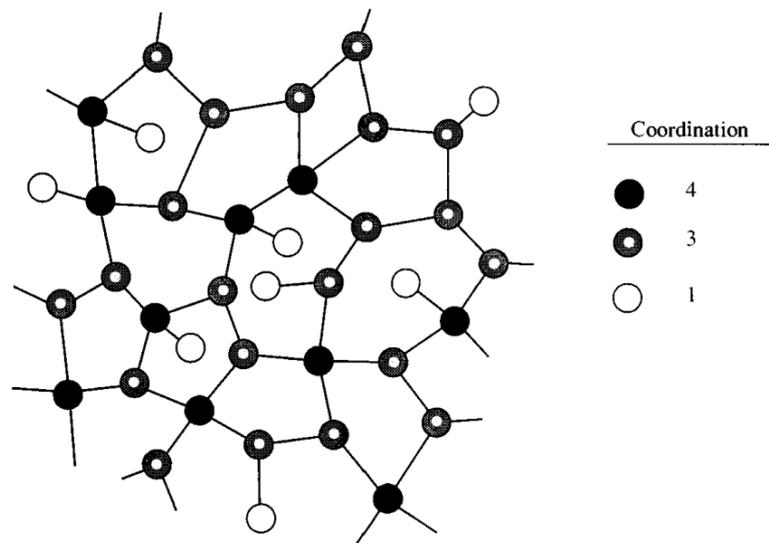


Figura 1.3: Un ejemplo de una red continua aleatoria conteniendo átomos de diferente número de coordinación [7].

Cualquier átomo que está fuera de lugar en un cristal es un defecto, siendo los más simples las vacancias y los átomos ubicados en intersticios (figura 1.4-a). La única característica estructural específica de una red aleatoria es la coordinación de un átomo con sus vecinos. Por tanto, el defecto elemental de un semiconductor amorfo es el defecto de coordinación, es decir, cuando un átomo tiene enlaces de más o de menos con sus vecinos (figura 1.4-b) [7].

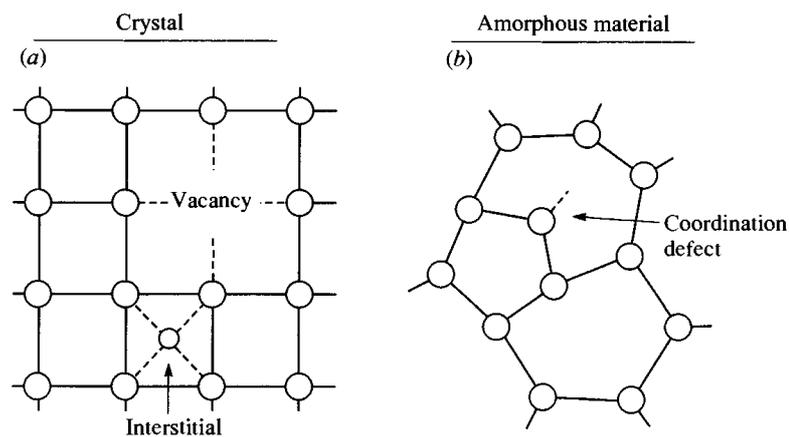


Figura 1.4: Una ilustración contrastando los distintos tipos de defectos simples en una red (a) cristalina y (b) amorfa [7].

1.2.2 El dopaje

El a-Si:H y la mayoría de los otros semiconductores amorfos están covalentemente enlazados, con geometrías de enlace y coordinaciones bien definidas. Los electrones de un átomo de silicio aislado ocupan dos estados 3s y dos 3p, además de los estados más profundos que no están involucrados en el enlace químico. Cuando los átomos se combinan para formar un sólido, la interacción electrónica divide los estados de valencia en niveles enlazantes y antienlazantes. El enlace químico ocurre porque el estado enlazante tiene una energía inferior a los niveles del átomo aislado, y el material tiene la menor energía total cuando el número máximo de electrones ocupan los estados enlazantes. Su número está restringido por el principio de exclusión de Pauli, que impide que más de dos electrones ocupen el mismo estado. Para optimizar el número de estados enlazantes, las funciones de onda atómicas se combinan para formar orbitales moleculares híbridos. Los cuatro electrones de valencia del silicio (ver figura 1.5) se combinan para dar cuatro orbitales sp^3 . Estos cuatro orbitales forman enlaces con los átomos adyacentes y, como el silicio tiene cuatro electrones de valencia, todos los enlaces están ocupados por dos electrones, uno de cada átomo que forma el enlace. La hibridación minimiza la energía total al ubicar tantos electrones como sea posible en los orbitales enlazantes.

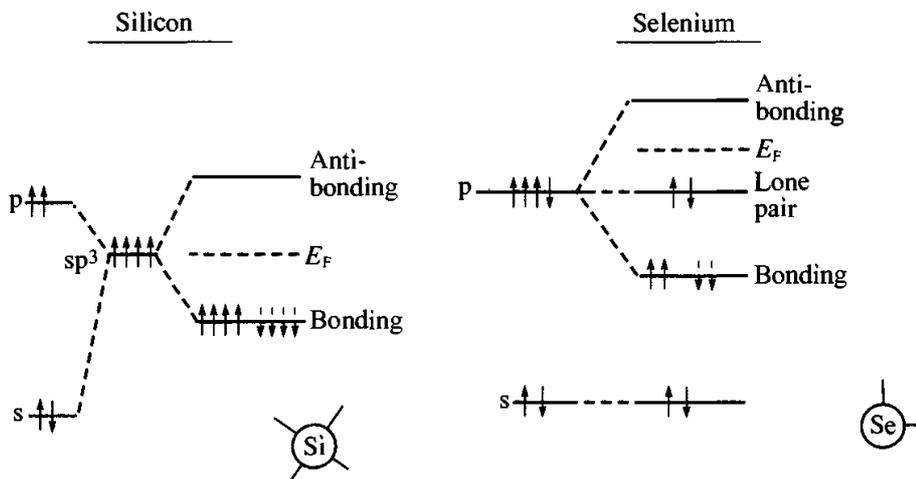


Figura 1.5: Ilustración de una configuración de enlace de átomos de (a) Silicio y (b) Selenio. La posición del nivel de Fermi E_F es indicada [7].

En la figura 1.5 también presentamos el diagrama correspondiente al Selenio, donde no se produce hibridación y los electrones de mayor energía se encuentran en estados no enlazantes. Diagramas similares pueden ser construidos para otros elementos. Se deduce de la regla 8-N que el número óptimo Z de enlaces covalentes de un átomo es [15]:

$$Z = 8 - N \text{ (para } N \geq 4 \text{ y } Z = N \text{ para } N < 4), \quad (1.1)$$

donde N es el número de electrones de valencia del átomo. La regla 8-N sintetiza el hecho de que los enlaces químicos tienden a formarse para que el máximo número de electrones estén apareados en orbitales enlazantes, el resto de los electrones estén apareados en estados no enlazantes, y los

estados antienlazantes estén vacíos. De acuerdo a la expresión (1.1) tenemos que $Z = 4$ para el Silicio (Si) y $Z = 1$ para el Hidrogeno (H).

Los roles diferentes de la química local en las redes amorfas y cristalinas se destacan al considerar el enlace de una impureza. Debido a que cada sitio atómico en un cristal es definido por la red, la impureza sustituye al anfitrión adaptándose a la química del anfitrión, u ocupa una posición que no es un punto de la red formando un defecto. Una impureza como el fósforo es tetracoordinada y actúa como un donador porque uno de sus electrones no está involucrado en el enlazamiento y es liberado a la banda de conducción. Un material amorfo no presenta puntos de la red rígidamente definidos, por tanto una impureza podría adaptarse al entorno local para optimizar su propia configuración de enlace, mientras que también permanecería como una parte de la red atómica anfitriona. La regla 8-N sugiere que el fósforo en el silicio amorfo debería poseer coordinación tres y por lo tanto ser inactivo como dopante electrónico. En efecto, pareciera seguirse de la regla 8-N que el dopaje sustitucional sería imposible en un semiconductor amorfo. En realidad, la regla no lo prohíbe pero restringe bastante el dopaje en materiales amorfos como el a-Si:H. Por el momento nadie ha obtenido a-Si:H degenerado, aunque se ha logrado disminuir la energía de activación desde 0.7-0.8 eV (correspondiente al material no dopado) hasta 0.15 eV dopando con fósforo y hasta 0.3 eV dopando con Boro. La conductividad aumenta con concentraciones de dopantes de hasta el 1%. Mayores niveles de dopaje causan una reducción considerable en la conductividad, y por tanto un incremento en la energía de activación. A estas concentraciones tan elevadas el silicio amorfo forma más bien una aleación con el dopante [7].

1.2.3 Densidad de estados

Una de las propiedades fundamentales de un semiconductor o aislante es la presencia de un gap que separa los estados ocupados de la banda de valencia de los estados vacíos de la banda de conducción. De acuerdo a la teoría de los electrones libres, el gap es una consecuencia de la periodicidad de la red cristalina. En el pasado, hubo considerable debate sobre la razón por la que los semiconductores amorfos tienen gap, y más aún uno parecido al del cristal correspondiente. Los trabajos subsecuentes explicaron que el gap está equivalentemente descrito por la separación entre los estados enlazantes y no-enlazantes, de los estados antienlazantes en el enlace covalente (ver figura 1.5). Las bandas son más fuertemente influenciadas por el orden de corto alcance, que es el mismo en el silicio amorfo o cristalino, y la ausencia de orden de largo alcance es una pequeña perturbación.

Las tres principales características de la estructura de un semiconductor amorfo son el orden de corto alcance de la red ideal, el desorden de largo alcance y los defectos de coordinación. La preservación del orden de corto alcance resulta, en términos generales, en una estructura electrónica similar en un material amorfo en comparación con su equivalente cristalino. En consecuencia, el dióxido de silicio es un aislante tanto en su forma cristalina como en su forma amorfa, y el silicio un semiconductor. Los bordes de bandas abruptos de la densidad de estados (DOS) de un cristal son reemplazados por colas de banda que se extienden dentro del gap (ver figura 1.6), que se originan por la desviación en los ángulos y longitudes de enlace como consecuencia del desorden estructural de largo alcance. Los estados electrónicos profundos dentro del gap se originan como consecuencia de

desviaciones con respecto a la red aleatoria ideal, y son ocasionados por defectos de coordinación en algunos de sus átomos [7].

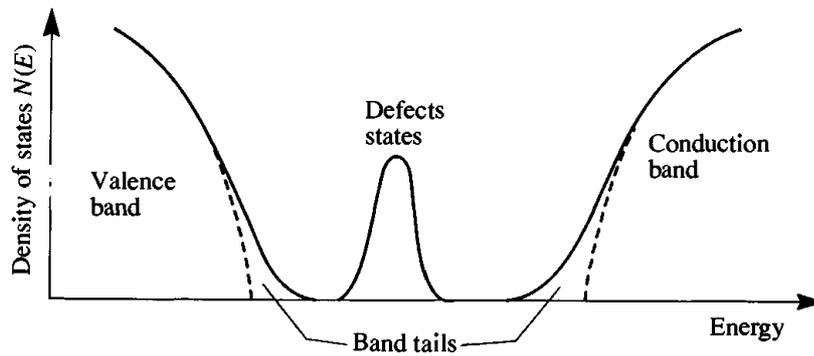


Figura 1.6: Densidad de estados (DOS) esquemática para un semiconductor amorfo mostrando las bandas, las colas de banda, y los estados de defectos en el gap. Las curvas punteadas corresponden a la densidad de estados equivalente en el cristal correspondiente [7].

1.2.4 Propiedades ópticas y electrónicas

Las funciones de onda de los estados electrónicos son las soluciones a la ecuación de Schrödinger simplificada que desprecia la interacción electrónica:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \varphi(r) + V(r) \cdot \varphi(r) = E \cdot \varphi(r), \quad (1.2)$$

donde E es la energía electrónica y $V(r)$ es la energía potencial proveniente de la estructura atómica. El potencial periódico del cristal ordenado conduce a las familiares soluciones de Bloch para las funciones de onda, que presentan un momento \mathbf{p} bien definido, y se extienden a través de todo el cristal. Las bandas son descritas por las relaciones de dispersión energía-momento, que a su vez determinan las masas efectivas de los portadores, las excitaciones electrónicas, etc.

Estas soluciones de la ecuación de Schrödinger no se aplican a un semiconductor amorfo porque el potencial $V(r)$ no es periódico. Un potencial débilmente no periódico resulta en una pequeña perturbación de las funciones de onda y tiene el efecto de dispersar los electrones desde un estado de Bloch a otro. El desorden en un semiconductor amorfo es suficientemente grande para producir que las dispersiones frecuentes hagan que la función de onda pierda la coherencia sobre una distancia de una o dos separaciones atómicas, con lo cual el momento deja de ser un buen número cuántico.

La no conservación de $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ es uno de los resultados más importantes del desorden y cambia mucho la descripción básica de los estados electrónicos. Algunas de sus consecuencias son:

- a. Las bandas no se describen más por la relación de dispersión $E-\mathbf{k}$, aunque sí por una densidad de estados $N(E)$, ilustrada en la figura 1.6. También las masas efectivas de los electrones y huecos deben ser redefinidas, ya que usualmente son expresadas como la curvatura de $E(\mathbf{k})$ [5].

- b. Las reglas de selección de la conservación del momento no se aplican a las transiciones ópticas en los semiconductores amorfos. Consecuentemente, la distinción entre gap directo e indirecto se pierde. En cambio, las transiciones ocurren entre estados que se solapan en el espacio real. La distinción es más obvia en el silicio, que tiene un gap indirecto en su fase cristalina pero no en su fase amorfa. Como consecuencia el a-Si:H absorbe mejor la luz visible que el silicio cristalino (c-Si). Nótese en la figura 1.7 que el coeficiente de absorción del a-Si:H resulta mayor al del c-Si por encima de los 1.65 eV [16].
- c. El desorden reduce la movilidad de los portadores debido a la dispersión frecuente y causa el efecto mucho más profundo de localizar la función de onda [7].

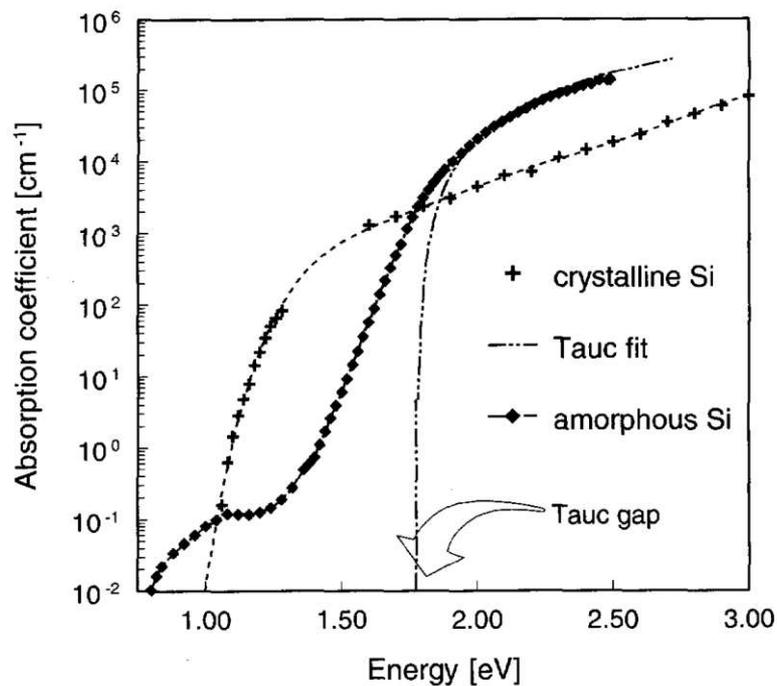


Figura 1.7: Espectro de absorción del silicio amorfo hidrogenado y del silicio cristalino. El a-Si:H resulta un mejor absorbente de luz que el silicio cristalino para la luz visible (por encima de los 1.65 eV) [16].

1.2.5 Conducción eléctrica

La teoría de localización de Anderson usa el modelo ilustrado en la figura 1.8 [7,17]. El cristal es descrito por un conjunto de pozos de potencial idénticos y la banda correspondiente a los estados electrónicos es ensanchada hasta un ancho B por la interacción entre los átomos. El estado desordenado es representado por el mismo conjunto de sitios a los cuales se les agrega un potencial aleatorio de amplitud promedio V_0 . Anderson mostró que cuando V_0/B excede un valor crítico, todos los estados electrónicos del material están localizados y no hay conducción eléctrica a 0 K. Fue evidente desde los primeros estudios en semiconductores amorfos que el criterio de Anderson para la localización no se cumplía. Los semiconductores amorfos poseen un potencial aleatorio más pequeño debido a que el orden de corto alcance restringe la distorsión de los enlaces. De todas formas, aun cuando el desorden en un semiconductor amorfo es insuficiente para alcanzar el criterio, algunos de sus estados están localizados y se encuentran en los bordes de las bandas. Por el contrario, en el

centro de la banda se encuentran los estados extendidos. Los estados extendidos y localizados están separados por un borde de movilidades, cuyo nombre proviene de que a 0 K sólo los electrones por encima de este borde son móviles y contribuyen a la conducción (ver figura 1.9). Además de originar estados localizados, el desorden también influye sobre la movilidad de los electrones y huecos en los estados deslocalizados. Las movilidades de los portadores libres se reducen por la dispersión, que aumenta con el grado de desorden. En el a-Si:H no dopado las movilidades de los estados extendidos resultan ser aproximadamente dos órdenes de magnitud inferiores que en el silicio cristalino.

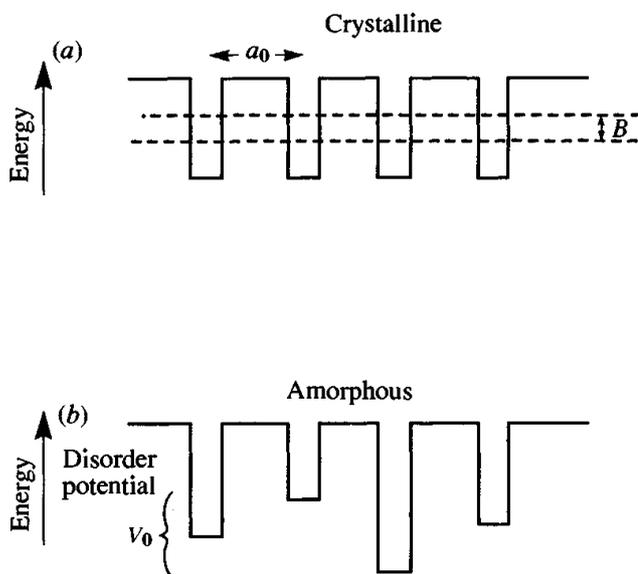


Figura 1.8: El modelo de Anderson de los pozos de potencial para una red (a) cristalina y (b) amorfa. a_0 es la separación interatómica y V_0 es el potencial aleatorio [7].

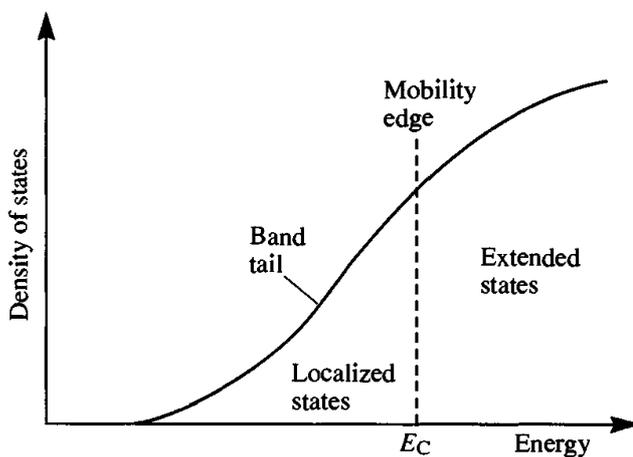


Figura 1.9: La densidad de estados (DOS) cerca del borde de la banda de conducción para un semiconductor amorfo, mostrando los estados localizados y extendidos separados por el borde de movilidades [7].

La conductividad eléctrica es el producto de la densidad de carga de los portadores $qN(E)f(E, T, F)$ por la movilidad de los portadores $\mu(E, T)$, sumada para todas las energías:

$$\sigma = \int \sigma(E)dE = q \int \mu(E,T)N(E)f(E,T,F)dE. \quad (1.3)$$

q es la carga del electrón y $f(E, T, F)$ es la función ocupación, que indica la fracción de la densidad de estados $N(E)$ que se encuentra ocupada, para una dada temperatura T y un flujo uniforme de fotones incidentes F que resulten levemente absorbidos por el material, de tal forma que su cantidad no se vea reducida significativamente por la absorción. La integral contiene contribución del transporte de electrones por encima de la energía de Fermi E_f y del transporte de huecos por debajo de E_f .

Aunque no hay conducción macroscópica en los estados localizados a 0 K, las transiciones por efecto túnel (*hopping*) ocurren entre los estados localizados (E_l) y dan lugar a conducción a temperaturas mayores, es decir que $\mu(E_l, T > 0) > 0$. Las tres regiones de la DOS donde se espera que exista conducción eléctrica se presentan en la figura 1.10. La conducción en la región próxima a la energía de Fermi, donde f resulta mayor, es por *hopping*, ya que invariablemente se encuentra en la región de estados localizados en un material amorfo. Este mecanismo domina en el silicio amorfo sin hidrógeno, en donde existe una mayor densidad de defectos, pero es menos importante en el a-Si:H. La conducción por *hopping* también puede ocurrir en las colas de bandas donde la DOS nuevamente se hace grande, aunque la concentración de portadores disminuye. La conducción en los estados extendidos ocurre sólo en la región más próxima a los bordes de movilidades, debido a que f disminuye monótonamente desde el nivel de Fermi. Los tres mecanismos son observados en a-Si:H, aunque la conductividad en los estados extendidos es el más importante [7].

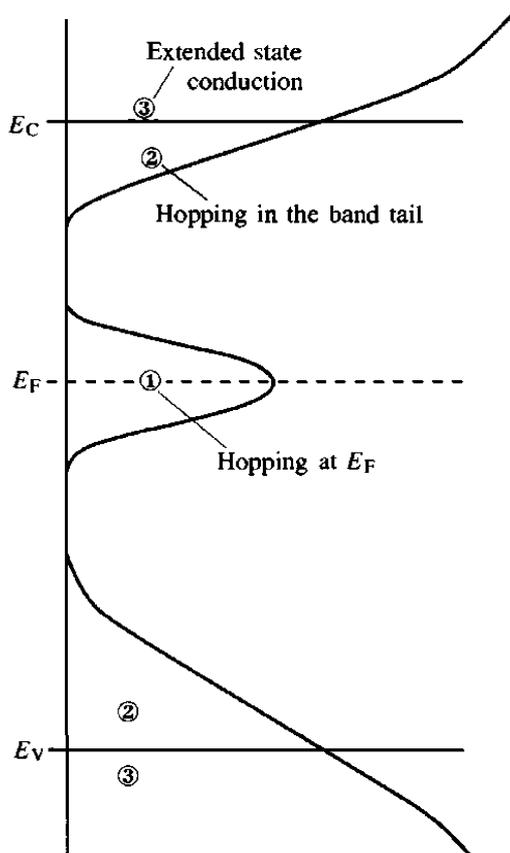


Figura 1.10: Ilustración de los tres mecanismos de conducción en semiconductores amorfos. En un material amorfo el borde de movilidades de la banda de conducción, E_C , y el borde de movilidades de la banda de valencia, E_V , delimitan la región de la DOS donde se encuentran los estados localizados, conocida como gap de movilidades (debido a que a 0 K, la movilidad de los portadores es nula en esta región) [7].

En equilibrio térmico la distribución energética de electrones no-interactuantes entre sí corresponde a la distribución de Fermi-Dirac [18]. En este caso, las concentraciones de portadores libres vienen dadas por las siguientes integrales:

$$n_e = \int_{E_C}^{+\infty} \frac{N(E)dE}{1 + e^{\frac{E-E_f}{k_bT}}} = N_C e^{\frac{E_f-E_C}{k_bT}}, \quad (1.4)$$

$$p_e = \int_{-\infty}^{E_V} \frac{N(E)dE}{1 + e^{\frac{E_f-E}{k_bT}}} = N_V e^{\frac{E_V-E_f}{k_bT}}, \quad (1.5)$$

donde k_b es la constante de Boltzmann; N_C y N_V son las densidades de estados deslocalizados efectivas, que por definición vienen dadas por:

$$N_C = e^{\frac{E_C-E_f}{k_bT}} \int_{E_C}^{+\infty} \frac{N(E)dE}{1 + e^{\frac{E-E_f}{k_bT}}} \cong \int_{E_C}^{+\infty} N(E) e^{\frac{E_C-E}{k_bT}} dE, \quad (1.6)$$

$$N_V = e^{\frac{E_f-E_V}{k_bT}} \int_{-\infty}^{E_V} \frac{N(E)dE}{1 + e^{\frac{E_f-E}{k_bT}}} \cong \int_{-\infty}^{E_V} N(E) e^{\frac{E-E_V}{k_bT}} dE. \quad (1.7)$$

Las últimas expresiones resultan al desprestigiar el uno frente al término exponencial en el denominador del integrando, o en forma equivalente, al reemplazar la distribución de Fermi-Dirac por la de Maxwell-Boltzmann. Esta aproximación es generalmente válida para semiconductores amorfos ya que, como se mencionó en la sección 1.2.2, el nivel de Fermi nunca se encuentra demasiado cerca de los bordes de movilidades E_C o E_V , debido a las restricciones que presentan estos materiales para el dopaje sustitucional. La conductividad en equilibrio térmico en los estados extendidos entonces resulta:

$$\sigma_e = q(\mu_n n_e + \mu_p p_e), \quad (1.8)$$

donde hemos supuesto que las movilidades de los electrones y huecos libres, μ_n y μ_p respectivamente, son independientes de la energía.

1.2.6 Recombinación de los portadores

El proceso de recombinación consiste en dos pasos secuenciales, como se ilustra en la figura 1.11. Un electrón o hueco excitado, primero pierde energía por muchas transiciones dentro de la banda, en donde las disminuciones de energía son pequeñas pero frecuentes. Este proceso es conocido como termalización. La tasa de termalización disminuye cuando el portador avanza hacia la cola de banda y la densidad de estados disponibles es menor. Eventualmente el electrón (hueco) completa la recombinación haciendo una transición hacia un hueco (electrón) con la emisión de una mayor energía. Los tiempos de recombinación son generalmente mucho más largos que los tiempos de termalización, por tanto los dos procesos usualmente ocurren en distintas escalas temporales. La

termalización en los estados extendidos es muy rápida y se completa en menos de 10^{-12} s. Los tiempos de recombinación para el a-Si:H se extienden sobre un rango amplio, desde los 10^{-8} a los 10^{-2} s.

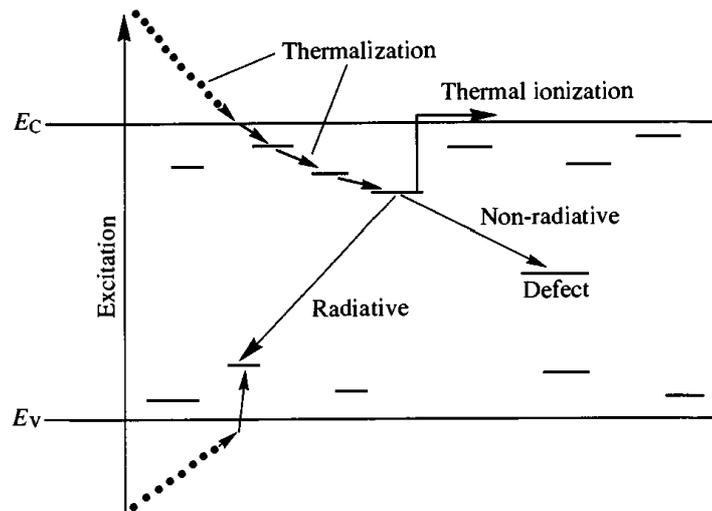


Figura 1.11: Ilustración de la recombinación electrón-hueco, mostrando la termalización y distintos mecanismos de recombinación [7].

Los mecanismos de recombinación que operan en los materiales amorfos son los mismos que en los semiconductores cristalinos. La presencia del desorden aparentemente no conduce a ningún nuevo proceso, pero influye sobre qué mecanismo se aplica bajo determinadas condiciones. La recombinación a bajas temperaturas invariablemente ocurre por efecto túnel, porque no existe la suficiente energía térmica para excitar a los portadores desde las colas de banda hacia los bordes de movilidad. La recombinación puede ser radiativa o no-radiativa. El proceso radiativo está acompañado por la emisión de un fotón, cuya detección es la base del experimento de luminiscencia. La recombinación no-radiativa es comúnmente mediada por la emisión de fonones, aunque los procesos Auger a veces son importantes, en donde un tercer portador es excitado a lo profundo de una de las bandas. El proceso de termalización ocurre por la emisión de fonones simples y es por tanto muy rápido. La recombinación no-radiativa sobre un valor grande de energía requiere la cooperación de varios fonones, lo cual disminuye casi totalmente la probabilidad de transición.

Tres mecanismos de termalización se aplican al a-Si:H. Los portadores en los estados extendidos pierden energía por la emisión de fonones simples mientras son dispersados de un estado a otro. Las transiciones entre estados localizados ocurren por efecto túnel o a través del mecanismo de atrapamiento múltiple, en donde un portador es excitado al borde de movilidades y recapturado por otro estado de la cola de banda. La termalización en las colas de banda a baja temperatura ocurre por efecto túnel entre estados localizados, ya que la baja temperatura sólo permite transiciones a estados de menor energía. La tasa de termalización de portadores por efecto túnel en las colas exponenciales de pendiente $(k_b T_0)^{-1}$ se muestra en la figura 1.12 para dos pendientes distintas, correspondientes a la cola de banda de conducción y valencia en el a-Si:H (ver sección 1.4.3). La tasa decrece muy rápido y prácticamente se detiene a una energía de $5k_b T_0$ debajo del borde de movilidades. A temperaturas elevadas, la termalización también ocurre por emisión térmica fuera de las trampas hacia el borde de movilidades, seguida de reatrapamientos. La tasa de atrapamiento múltiple es independiente de la

pendiente de la cola de banda. De acuerdo a la figura 1.12, domina por encima de los 200 K para huecos y 50 K para electrones. Los experimentos de luminiscencia resuelta en el tiempo, aunque no separan la contribución de los electrones con respecto a la de los huecos, están de acuerdo con estos resultados teóricos [7].

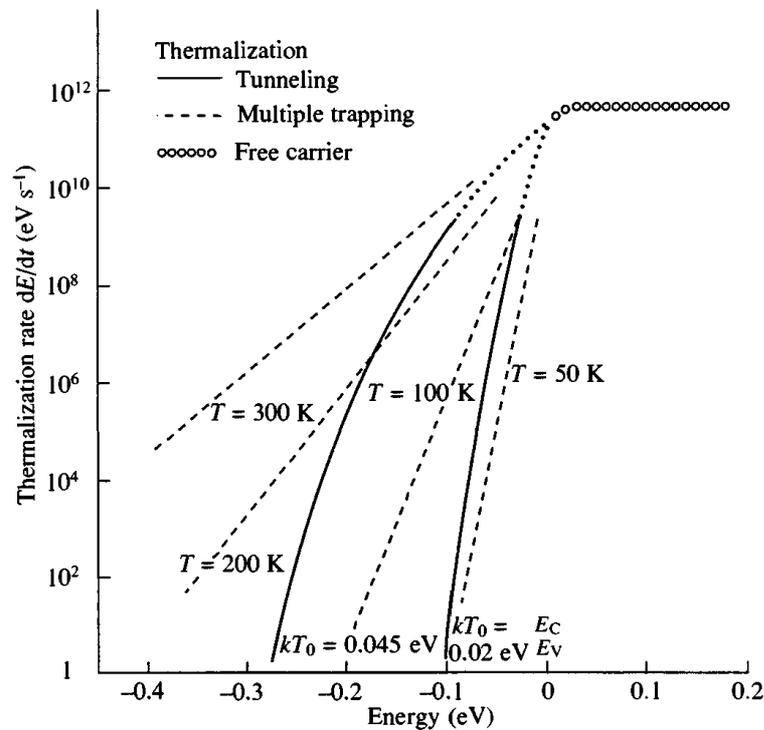


Figura 1.12: Tasas de termalización calculadas para los estados extendidos y localizados. Para la termalización en los estados localizados se presentan las contribuciones de los distintos mecanismos [7].

Los dos mecanismos de recombinación dominantes en el a-Si:H son las transiciones radiativas entre los estados de las colas de banda y las transiciones no-radiativas desde los bordes de movilidades a los estados profundos (ver figura 1.13). El mecanismo radiativo de las colas de banda

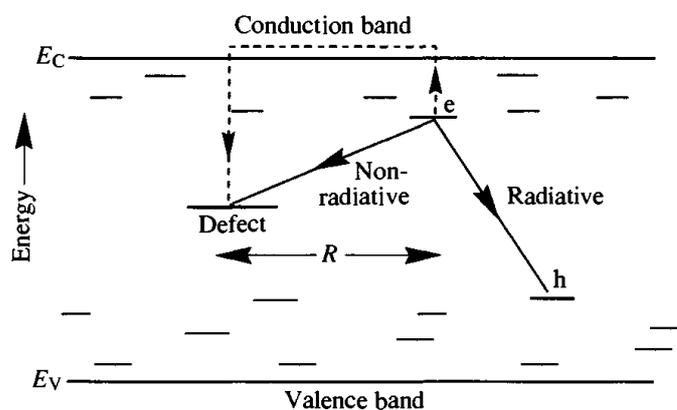


Figura 1.13: Ilustración de la competencia entre la recombinación radiativa entre las colas de bandas y la recombinación directa por efecto túnel hacia un estado de defecto (línea sólida) o a través de la excitación térmica de la cola al borde de banda (línea punteada) [7].

tiende a dominar a bajas temperaturas, y el proceso no-radiativo domina aproximadamente por encima de los 100 K. La fotoluminiscencia es la radiación emitida en el proceso de recombinación, y es por tanto una medida directa de la transición radiativa. Información sobre la recombinación no-radiativa puede generalmente ser inferida de la reducción de la intensidad de luminiscencia como consecuencia del proceso no-radiativo simultáneo. La recombinación Auger se observa en a-Si:H a temperaturas por debajo de los 50 K, cuando la tasa de generación es suficientemente alta [7].

La correlación electrón-hueco es un aspecto importante de la recombinación. La transición de recombinación necesariamente involucra dos partículas, el electrón y el hueco, y por tanto la tasa de recombinación depende de si están espacialmente correlacionados o distribuidos aleatoriamente. El apareamiento electrón-hueco en un cristal se manifiesta en efectos excitónicos, pero estos no son detectables en el espectro de absorción del a-Si:H. Los efectos de correlación son de todas formas significativos en a-Si:H, y distinguen la recombinación geminada de la no geminada. La recombinación geminada ocurre a muy bajas temperaturas, cuando no existe energía térmica suficiente para disociar el par electrón-hueco. El par se separa unos 50-100 Å durante la termalización y los portadores son atrapados en los estados de las colas de banda hasta que la recombinación tenga lugar. La recombinación es geminada cuando la densidad de pares es suficientemente baja para asegurar que el solapamiento entre pares vecinos sea despreciable. Cuando los pares se solapan, un electrón de un par puede recombinarse con un hueco de otro y la recombinación no es más geminada. Un par geminado no produce fotoconductividad debido a que el electrón y el hueco no se separan. Este efecto es observado en muchos vidrios calcogenuros y polímeros orgánicos, que tienen un mayor umbral en la energía del fotón incidente para la fotoconductividad que para la absorción óptica.

La fotoconductividad ocurre cuando los portadores son excitados ópticamente desde estados menos conductores a estados más conductores. Es decir, la iluminación produce un cambio en la ocupación de los estados electrónicos. Es una medida indirecta de la recombinación y no distingue los mecanismos radiativos de los no-radiativos. Sintéticamente, la iluminación excita electrones y huecos a los bordes de banda donde estos se desplazan hacia los electrodos bajo el campo eléctrico aplicado. Cuando los contactos son rectificantes, la única contribución a la corriente es desde los portadores excitados ópticamente y esta se denomina fotoconductividad primaria. La fotoconductividad secundaria ocurre cuando los electrones o huecos que son absorbidos en un contacto son reemplazados por portadores inyectados desde el otro contacto, como consecuencia del carácter óhmico de los contactos. Los electrones y huecos, que resultan iguales en número debido a la neutralidad de carga, contribuyen en la misma proporción a la corriente en un fotoconductor primario (transportando cada uno una carga), aunque esto no es así en un fotoconductor secundario, donde un portador podría recorrer varias veces la distancia entre los contactos antes de recombinarse. La ventaja de utilizar la fotoconductividad secundaria para caracterizar la recombinación consiste en que no se genera carga espacial que distorsione el campo eléctrico aplicado [7].

1.2.7 Ecuaciones generales de un semiconductor

En un semiconductor a oscuras en equilibrio térmico, la energía térmica excita alguno de los electrones ubicados por debajo del nivel de Fermi hacia niveles de energía superiores dejando huecos

en sus posiciones iniciales. En este caso, el número total de electrones N_e debe ser igual al número total de huecos P_e :

$$N_e = P_e, \quad (1.9)$$

La iluminación también es capaz de excitar electrones ubicados por debajo del nivel de Fermi. Cuando la iluminación no es uniforme o resulta fuertemente absorbida, puede inducir un campo eléctrico ξ_I , que resulta producido por la diferencia entre las concentraciones de huecos P_p y electrones N_p fotogenerados para cada posición:

$$\nabla \cdot \xi_I = \frac{q}{\varepsilon} (P_p - N_p). \quad (1.10)$$

La ecuación (1.10) es la conocida primera ecuación de Maxwell, donde ε es la constante dieléctrica del semiconductor. También es posible generar un campo eléctrico uniforme ξ_0 en el material aplicando una diferencia de potencial entre dos contactos paralelos, por tanto el campo eléctrico total ξ resulta:

$$\xi = \xi_I + \xi_0. \quad (1.11)$$

Utilizando el campo eléctrico total se puede reescribir la ecuación (1.10):

$$\nabla \cdot \xi = \frac{q}{\varepsilon} (P_p - N_p). \quad (1.12)$$

La concentración total de portadores resulta entonces:

$$N_T = N_p + N_e, \quad (1.13)$$

$$P_T = P_p + P_e. \quad (1.14)$$

Cabe aclarar que estas concentraciones representan las densidades totales de electrones y huecos, tanto si se encuentran en estados extendidos como localizados. Las técnicas fotoconductoras generalmente utilizan luz monocromática de energía mayor al gap, de intensidad suficiente para lograr que la densidad de fotoportadores sea mucho mayor a la densidad de portadores térmicos. Esta es la razón por la cual en general se desprecian los portadores generados térmicamente.

Independientemente de cuáles sean los mecanismos de recombinación, termalización y transporte eléctrico en el material, las densidades de fotocorriente electrónica y de huecos pueden escribirse respectivamente como:

$$J_n = q \mu_N(N_p) N_p \xi + q D_N(N_p) \nabla N_p, \quad (1.15)$$

$$J_p = q \mu_P(P_p) P_p \xi - q D_P(P_p) \nabla P_p, \quad (1.16)$$

donde los primeros términos corresponden a las corrientes de deriva, mientras que los segundos corresponden a las corrientes de difusión. $\mu_N(N_p)$ y $\mu_P(P_p)$ corresponden a las movilidades de deriva, mientras que $D_N(N_p)$ y $D_P(P_p)$ son los coeficientes de difusión efectivos, todos dependientes de las concentraciones de portadores fotogenerados. Para un material a temperatura uniforme, los portadores generados térmicamente sólo pueden contribuir a la corriente total de deriva. Las relaciones de Einstein generalizadas entre las movilidades y los coeficientes de difusión respectivos pueden escribirse como [19]:

$$D_N = \frac{k_b T}{a q} \mu_N, \quad (1.17)$$

$$D_P = \frac{k_b T}{b q} \mu_P, \quad (1.18)$$

donde a y b son números reales. Nguyen y O’Learly han calculado sus valores para un material con colas de banda exponenciales como el a-Si:H. Consisten en funciones positivas (≤ 1), linealmente crecientes con la temperatura en la región de bajas temperaturas y que luego de alcanzar la unidad se mantienen constantes [20–23].

Finalmente, tenemos las ecuaciones de continuidad generales para cada uno de los fotoportadores

$$\frac{\partial N_p}{\partial t} = G - R_p + \frac{\nabla \cdot J_n}{q}, \quad (1.19)$$

$$\frac{\partial P_p}{\partial t} = G - R_p - \frac{\nabla \cdot J_p}{q}, \quad (1.20)$$

donde t es la variable temporal, G es la tasa de generación de fotoportadores, que resulta proporcional a la intensidad de la iluminación, y R_p es la tasa de recombinación. Reemplazando las ecuaciones (1.15)-(1.18) en (1.19)-(1.20) se obtienen las ecuaciones generales para un semiconductor bajo una iluminación que produzca una tasa de generación arbitraria:

$$\frac{\partial N_p}{\partial t} = G - R_p + \nabla \mu_N(N_p) \cdot \left(N_p \xi + \frac{k_b T}{a q} \nabla N_p \right) + \mu_N(N_p) \nabla \cdot \left(N_p \xi + \frac{k_b T}{a q} \nabla N_p \right), \quad (1.21)$$

$$\frac{\partial P_p}{\partial t} = G - R_p - \nabla \mu_p(P_p) \cdot \left(P_p \xi - \frac{k_b T}{b q} \nabla P_p \right) - \mu_p(P_p) \nabla \cdot \left(P_p \xi - \frac{k_b T}{b q} \nabla P_p \right). \quad (1.22)$$

Cuando $G = G_0$ es constante y uniforme, $N_p = P_p = N_0$ y las ecuaciones (1.21)-(1.22) se reducen a:

$$\frac{\partial N_0}{\partial t} = G_0 - R_0. \quad (1.23)$$

La recombinación se suele escribir como $R_0 = N_0/\tau$, donde τ es el tiempo de recombinación medio de los fotoportadores. Como en estado estacionario $R_0 = G_0$, se tiene que:

$$\tau = \frac{N_0}{G_0}. \quad (1.24)$$

La distancia media que recorre cada fotoportador al moverse por difusión antes de recombinarse se conoce como longitud de difusión y viene dada por:

$$L_{N,P} = \sqrt{\tau D_{N,P}} \quad (1.25)$$

1.2.8 Ecuaciones generales para las técnicas fotoconductoras de estado estacionario

Todas las técnicas fotoconductoras analizadas en el siguiente capítulo consisten en iluminar una región del material, situada entre dos contactos eléctricos coplanares, con una iluminación no-homogénea superpuesta a un fondo de iluminación homogéneo de bastante mayor intensidad. Esta fuerte diferencia en intensidades permite linealizar el sistema de ecuaciones correspondiente a la iluminación no-homogénea, y consecuentemente obtener la solución analítica. Todas las iluminaciones no-homogéneas utilizadas son funciones periódicas en el tiempo (t) y/o en la coordenada espacial en la dirección perpendicular a los contactos (x). Como toda función periódica puede desarrollarse en series de Fourier, basta encontrar la solución de las ecuaciones para una tasa de generación armónica en el tiempo y en el espacio de frecuencia angular (Ω) y número de onda (k) arbitrarios, para luego con esta construir la solución general correspondiente. Por tanto, la tasa de generación total resulta:

$$G = G_0 + g_\Omega \operatorname{Re}\{e^{j(kx + \Omega t)}\}, \quad (1.26)$$

donde la tasa de generación armónica, g_Ω , es mucho menor que la uniforme ($g_\Omega \ll G_0$), $\operatorname{Re}\{ \}$ representa la parte real de un número complejo y j es la unidad imaginaria. Los fotoportadores en estado estacionario deben presentar la misma dependencia:

$$N_p = N_0 + Re\{\Delta N_\Omega e^{j(kx+\Omega t)}\}, \quad (1.27)$$

$$P_p = P_0 + Re\{\Delta P_\Omega e^{j(kx+\Omega t)}\}, \quad (1.28)$$

aunque ΔN_Ω y ΔP_Ω son números complejos debido a que las funciones armónicas pueden presentar una diferencia de fase con respecto a la de la tasa de generación. En lo sucesivo generalmente obviamos escribir $Re\{ \}$, aunque sólo la parte real de las expresiones es la que tiene significado físico.

La recombinación es una función de N_p y P_p , por tanto podemos hacer un desarrollo en series de Taylor en estas variables a primer orden:

$$\begin{aligned} R_p(N_p, P_p) &\cong R_p(N_0, P_0) + \left[\left(\frac{\partial R}{\partial N} \right)_0 \Delta N + \left(\frac{\partial R}{\partial P} \right)_0 \Delta P \right], \\ R_p(N_p, P_p) &\cong R_0 + \left[\frac{\Delta N_\Omega}{\tau'_N} + \frac{\Delta P_\Omega}{\tau'_P} \right] e^{j(kx+\Omega t)}, \end{aligned} \quad (1.29)$$

De forma equivalente hacemos lo mismo para las movilidades de deriva y los coeficientes de difusión efectivos:

$$\mu_N(N_p) = \mu_N(N_0) + \left(\frac{d\mu_N}{dN_p} \right)_0 \Delta N_\Omega e^{j(kx+\Omega t)} = \mu_N^0 + \mu'_N \Delta N_\Omega e^{j(kx+\Omega t)}, \quad (1.30)$$

$$D_N(N_p) = D_N(N_0) + \left(\frac{dD_N}{dN_p} \right)_0 \Delta N_\Omega e^{j(kx+\Omega t)} = D_N^0 + D'_N \Delta N_\Omega e^{j(kx+\Omega t)}. \quad (1.31)$$

Reemplazando P_p por N_p en las expresiones anteriores se obtienen las expresiones correspondientes a los huecos. Obsérvese que en las 3 expresiones anteriores hemos utilizado el subíndice o superíndice "0" para designar el proceso de evaluar una función en N_0 y/o P_0 , a diferencia de los casos anteriores donde lo habíamos usado para designar un valor particular de una función o un valor determinado de un parámetro. Para el campo eléctrico en el material se tiene:

$$\xi = \xi_I + \xi_0 = \xi_0 + Re\{\Delta \xi_\Omega e^{j(kx+\Omega t)}\}, \quad (1.32)$$

Reemplazando las ecuaciones (1.27), (1.28) y (1.32) en (1.12), y agrupando los términos uniformes por un lado y los términos armónicos por el otro, se obtiene el siguiente par de ecuaciones:

$$N_0 = P_0, \quad (1.33)$$

$$\Delta \xi_{\Omega} = \frac{q}{jk\varepsilon} (\Delta P_{\Omega} - \Delta N_{\Omega}). \quad (1.34)$$

Reemplazando las ecuaciones (1.26)-(1.34) en (1.21)-(1.22) y agrupando los términos uniformes y los armónicos por separado, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$G_0 = R_0, \quad (1.35)$$

$$W_1^{\Omega} \Delta N_{\Omega} + W_2 \Delta P_{\Omega} = g_{\Omega}, \quad (1.36)$$

$$W_3 \Delta N_{\Omega} + W_4^{\Omega} \Delta P_{\Omega} = g_{\Omega}, \quad (1.37)$$

donde las frecuencias W_1^{Ω} , W_2 , W_3 y W_4^{Ω} vienen dadas por las siguientes ecuaciones, (siempre que $k \neq 0$, ya que hemos utilizado la ecuación (1.34) que no está definida para este valor):

$$W_1^{\Omega} = j\Omega + \frac{1}{\tau'_N} + k^2 \frac{k_b T}{q} \mu_N^1 + \frac{q}{\varepsilon} \mu_N^0 N_0 - jk \mu_N^1 \xi_0, \quad (1.38)$$

$$W_2 = \frac{1}{\tau'_P} - \frac{q}{\varepsilon} \mu_N^0 N_0, \quad (1.39)$$

$$W_3 = \frac{1}{\tau'_N} - \frac{q}{\varepsilon} \mu_P^0 P_0, \quad (1.40)$$

$$W_4^{\Omega} = j\Omega + \frac{1}{\tau'_P} + k^2 \frac{k_b T}{q} \mu_P^1 + \frac{q}{\varepsilon} \mu_P^0 P_0 + jk \mu_P^1 \xi_0, \quad (1.41)$$

donde las movilidades μ_N^1 y μ_P^1 vienen dadas por:

$$\mu_N^1 = \mu_N^0 + \mu'_N N_0; \quad \mu_P^1 = \mu_P^0 + \mu'_P P_0. \quad (1.42)$$

Como mostraron Ritter *et al.* [19], estas movilidades están relacionadas con los parámetros a y b de las ecuaciones (1.17) y (1.18):

$$\mu_N^1 = \frac{\mu_N^0}{a}; \quad \mu_P^1 = \frac{\mu_P^0}{b}. \quad (1.43)$$

Combinando las ecuaciones (1.43) con las ecuaciones (1.17) y (1.18) se observa que se verifican las relaciones de Einstein entre $\mu_{N,P}^1$ y $D_{N,P}^0$:

$$D_N^0 = \frac{k_b T}{q} \mu_N^1, \quad D_P^0 = \frac{k_b T}{q} \mu_P^1. \quad (1.44)$$

Obsérvese que las ecuaciones (1.36) y (1.37) constituyen un sistema de ecuaciones lineal para las amplitudes armónicas de los fotoportadores, cuya solución analítica es:

$$\Delta N_\Omega = \frac{(W_4^\Omega - W_2)g_\Omega}{Det_\Omega}, \quad (1.45)$$

$$\Delta P_\Omega = \frac{(W_1^\Omega - W_3)g_\Omega}{Det_\Omega}, \quad (1.46)$$

donde Det_Ω es el determinante del sistema de ecuaciones y viene dado por:

$$Det_\Omega = W_1^\Omega W_4^\Omega - W_2 W_3, \quad (1.47)$$

Para evitar sobrecargar de ecuaciones esta sección hemos colocado en el apéndice A las expresiones correspondientes a las partes reales e imaginarias de las ecuaciones (1.45)-(1.47), ya que resultarán útiles en los cálculos.

Podemos escribir la fotoconductividad total σ_p como la suma de la fotoconductividad producto de la tasa de generación uniforme y la fotoconductividad proveniente de la tasa de generación armónica:

$$\sigma_p = q(\mu_N N_p + \mu_P P_p) = \sigma_0 + Re\{\Delta\sigma_\Omega e^{j(kx+\Omega t)}\}, \quad (1.48)$$

donde σ_0 y $\Delta\sigma_0$ vienen dados por:

$$\sigma_0 = q(\mu_N^0 N_0 + \mu_P^0 P_0) = q(\mu_N^0 + \mu_P^0) N_0, \quad (1.49)$$

$$\Delta\sigma_\Omega = q[\mu_N^1 \Delta N_\Omega + \mu_P^1 \Delta P_\Omega]. \quad (1.50)$$

Las densidades de corriente de deriva J_d y de difusión J_D en cada punto resultan ser respectivamente:

$$J_d = \left(\sigma_0 + \frac{\Delta\sigma_\Omega e^{j(kx+\Omega t)} + \Delta\sigma_\Omega^* e^{-j(kx+\Omega t)}}{2} \right) \left(\xi_{\xi_0} + \frac{\Delta\xi_\Omega e^{j(kx+\Omega t)} + \Delta\xi_\Omega^* e^{-j(kx+\Omega t)}}{2} \right), \quad (1.51)$$

$$J_D = jk \frac{q}{2} [(D_N^0 \Delta N_\Omega - D_P^0 \Delta P_\Omega) e^{j(kx+\Omega t)} + (D_N^0 \Delta N_\Omega^* - D_P^0 \Delta P_\Omega^*) e^{-j(kx+\Omega t)}], \quad (1.52)$$

donde hemos utilizado la propiedad $Re\{C\} = (C + C^*)/2$, válida para un número complejo arbitrario C y su complejo conjugado C^* . Desarrollando el producto en la ecuación (1.51) se obtiene:

$$J_d = \sigma_0 \xi_0 + \frac{1}{4} [\Delta \sigma_\Omega \Delta \xi_\Omega^* + \Delta \sigma_\Omega^* \Delta \xi_\Omega + \Delta \sigma_\Omega \Delta \xi_\Omega e^{j2(kx+\Omega t)} + \Delta \sigma_\Omega^* \Delta \xi_\Omega^* e^{-j2(kx+\Omega t)}] + \frac{1}{2} [(\sigma_0 \Delta \xi_\Omega + \xi_0 \Delta \sigma_\Omega) e^{j(kx+\Omega t)} + (\sigma_0 \Delta \xi_\Omega^* + \xi_0 \Delta \sigma_\Omega^*) e^{-j(kx+\Omega t)}]. \quad (1.53)$$

Debido a la periodicidad espacial de la iluminación, basta calcular la densidad de corriente media en un período Λ para obtener la densidad de corriente media total:

$$J = \frac{1}{\Lambda} \int_0^\Lambda (J_D + J_d) dx = J_0 + \Delta J. \quad (1.54)$$

J_0 y ΔJ vienen dadas por:

$$J_0 = \sigma_0 \xi_0, \quad (1.55)$$

$$\Delta J = \frac{1}{2} Re\{\Delta \sigma_\Omega \Delta \xi_\Omega^*\} = \frac{1}{2} [Re\{\Delta \sigma_\Omega\} Re\{\Delta \xi_\Omega\} + Im\{\Delta \sigma_\Omega\} Im\{\Delta \xi_\Omega\}]. \quad (1.56)$$

donde $Im\{\}$ representa la parte imaginaria de un número complejo. Nótese que todos los términos que contengan los factores $e^{\pm j(kx+\Omega t)}$ y $e^{\pm 2j(kx+\Omega t)}$ se anulan al efectuar la integral de la ecuación (1.54) debido a su periodicidad, y por tanto sólo quedan los términos constantes de la corriente de deriva. Reemplazando las expresiones (1.34) y (1.50) en la ecuación (1.56) y efectuando un poco de algebra, se obtiene:

$$\Delta J = \frac{q^2}{2k\varepsilon} (\mu_N^1 + \mu_P^1) [Re\{\Delta N_\Omega\} Im\{\Delta P_\Omega\} - Im\{\Delta N_\Omega\} Re\{\Delta P_\Omega\}]. \quad (1.57)$$

Sustituyendo las expresiones (A.1)-(A.4) en la ecuación anterior y continuando con el álgebra se encuentra:

$$\Delta J = \frac{q^2 g_\Omega^2}{2k\varepsilon |Det_\Omega|^2} (\mu_N^1 + \mu_P^1) \left[\begin{array}{l} Im\{W_1^\Omega\} (Re\{W_4^\Omega\} - W_2) \\ + Im\{W_4^\Omega\} (W_3 - Re\{W_1^\Omega\}) \end{array} \right]. \quad (1.58)$$

Reemplazando las expresiones (1.38)-(1.41) en la expresión anterior se halla finalmente la expresión para la densidad de corriente:

$$\Delta J = \frac{q^2 g_\Omega^2 (\mu_N^1 + \mu_P^1)}{2\varepsilon |Det_\Omega|^2} \left[(\mu_P^1 - \mu_N^1) \frac{k_b T}{q} \Omega k - \xi_0 \left(2k^2 \frac{k_b T}{q} \mu_P^1 \mu_N^1 + (\mu_N^1 + \mu_P^1) \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \right) \right], \quad (1.59)$$

donde $|Det_\Omega|^2 = Re\{Det_\Omega\}^2 + Im\{Det_\Omega\}^2$ y sus componentes vienen dadas por:

$$Re\{Det\} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon \tau'} + k^2 \frac{k_b T}{q} \left[\mu_N^1 \left(\frac{1}{\tau'_P} + \frac{q \mu_P^0 P_0}{\varepsilon} \right) + \mu_P^1 \left(\frac{1}{\tau'_N} + \frac{q \mu_N^0 N_0}{\varepsilon} \right) \right] - \Omega^2 + k(\mu_N^1 - \mu_P^1) \xi_0 \Omega + k^2 \mu_N^1 \mu_P^1 \left(\xi_0^2 + k^2 \left(\frac{k_b T}{q} \right)^2 \right), \quad (1.60)$$

$$Im\{Det\} = \Omega \left[\frac{1}{\tau'} + k^2 \frac{k_b T}{q} (\mu_N^1 + \mu_P^1) + \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \right] + k \xi_0 \left[\frac{\mu_P^1}{\tau'_N} - \frac{\mu_N^1}{\tau'_P} + \frac{q}{\varepsilon} N_0 (\mu_N^0 \mu_P^1 - \mu_N^1 \mu_P^0) \right]. \quad (1.61)$$

τ' se conoce como el tiempo común de recombinación de pequeña señal y viene dado por:

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau'_N} + \frac{1}{\tau'_P}. \quad (1.62)$$

La longitud de difusión $L_{N,P}^D$ (de pequeña señal) es una medida de la distancia que recorre un fotoportador al moverse por difusión desde que es generado hasta su recombinación:

$$L_{N,P}^D = \sqrt{D_{N,P} \tau'} = \sqrt{\frac{k_b T}{q} \mu_{N,P}^1 \tau'}, \quad (1.63)$$

Mientras que la longitud de deriva (de pequeña señal) es una medida de la distancia que recorre el fotoportador hasta su recombinación, al moverse como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico externo:

$$L_{N,P}^d = \mu_{N,P}^1 \tau' \xi_0. \quad (1.64)$$

La ventaja del tratamiento teórico efectuado en estas últimas dos subsecciones radica en la generalidad de las ecuaciones presentadas [24]. Los primeros trabajos que analizaron las técnicas fotoconductoras en los semiconductores amorfos utilizaron este formalismo (ver sección 2.2), probablemente en parte debido a la incertidumbre que existía inicialmente sobre los mecanismos de transporte y recombinación específicos para estos semiconductores. Este formalismo permitió relacionar las mediciones de fotoconductividad bajo determinadas condiciones experimentales con las movilidades de deriva, la longitud de difusión ambipolar de los fotoportadores y el tiempo común de recombinación de pequeña señal de los fotoportadores τ' . Es decir, permitió utilizar las mediciones de fotoconductividad para determinar alguno de estos parámetros. Aunque como advierte Hattori et. al. [24], este tratamiento sólo resulta válido para bajas frecuencias.

Mecanismo de captura múltiple de los portadores libres

1.3.1 Coeficientes de captura de los estados localizados.

Hemos señalado que, para temperaturas suficientemente altas, el mecanismo de captura múltiple de los portadores libres por parte de los estados localizados en el gap de movilidades resulta el principal mecanismo de termalización y de recombinación en el a-Si:H. Merazga *et al.* [25] explican cuantitativamente los resultados de las mediciones de fotoconductividad de estado estacionario, para tasas de generación de portadores relativamente altas ($G_0 \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$), suponiendo que la conducción eléctrica ocurre tanto en los estados extendidos como por saltos múltiples (*hopping*) en la cola de banda de conducción. Obtienen que, por encima de los 110 K, la conducción en los estados extendidos resulta el mecanismo dominante. En este caso los estados localizados sólo actúan como trampas y centros de recombinación para los portadores libres. Los resultados de esta sección son solamente válidos cuando el mecanismo de captura múltiple es el principal mecanismo de termalización, recombinación y transporte.

En los semiconductores cristalinos también existen estados localizados en el gap, que actúan principalmente como trampas y centros de recombinación para los portadores que se encuentran en los estados extendidos, aunque sus distintas posiciones energéticas se encuentran mejor definidas y generalmente su concentración es menor que en un material amorfo (ver figura 1.14). Los estados localizados más simples que se encuentran en el gap corresponden a estados monovalentes, es decir que no pueden ser ocupados por más de un portador. A cada uno de estos defectos se le asocia un coeficiente de captura electrónico c_n y un coeficiente de captura de huecos c_p . También se encuentran estados localizados más complejos, conocidos como estados bivalentes o anfotéricos, que pueden ser

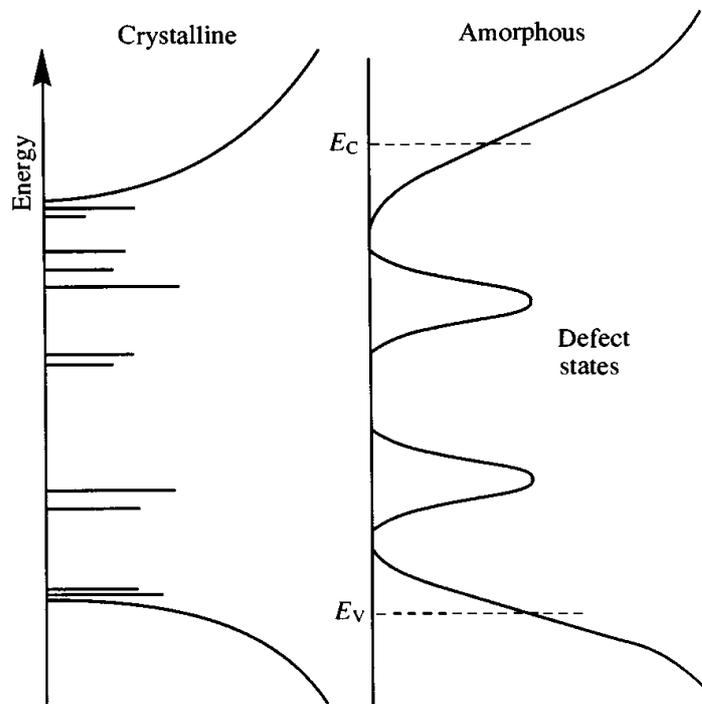


Figura 1.14: Comparación esquemática de la forma general de la distribución de defectos en el gap en un semiconductor cristalinos y uno amorfo [7].

ocupados cada uno de ellos por hasta dos portadores. Si ocupar con el primer electrón uno de estos estados requiere una energía E , ocuparlo con el segundo electrón requiere una energía distinta $E + U$, donde U es la energía de correlación electrónica. Los primeros defectos mencionados (monovalentes) son los que producen los dopantes activos en un material cristalino, mientras que los segundos (bivalentes) corresponden a los defectos de coordinación, por ejemplo, los enlaces colgantes que quedan en la superficie no pasivada de un material cristalino. El enlace colgante de un átomo, presenta carga positiva cuando está ocupado por dos huecos y tiene asociado en este caso únicamente un coeficiente de captura electrónico c_n^+ , ya que no puede atrapar otro hueco (principio de exclusión de Pauli). Similarmente, cuando está ocupado por dos electrones presenta carga negativa y tiene asociado sólo un coeficiente de captura de huecos c_p^- , porque no puede atrapar otro electrón. Cuando está ocupado por un electrón y un hueco presenta carga neutra y puede atrapar tanto un electrón (c_n^0) como un hueco (c_p^0).

Los coeficientes de captura de un estado localizado (o trampa) corresponden a la velocidad media del portador libre v_i en el material, multiplicada por la sección transversal de captura de la trampa σ_i :

$$c_i = v_i \sigma_i, \quad i = n, p. \quad (1.65)$$

Cuando la longitud de captura d_i ($\sigma_i = \pi d_i^2/4$) es mucho más pequeña que el camino libre medio de los portadores libres a_i (como generalmente ocurre en los semiconductores cristalinos), el movimiento de los portadores es balístico y podemos suponer una velocidad térmica para los portadores libres (por ejemplo, para el silicio cristalino se tiene que $v_i \sim 10^7 \sqrt{T/300}$ cm s⁻¹). Cuando se verifica la relación inversa entre d_i y a_i , el transporte no es más balístico, sino más bien difusivo o Browniano. Según la teoría del borde de movilidades de Mott, la velocidad viene dada por $v_i \sim \pi \hbar / (m_i a_i)$, que resulta para el a-Si:H aproximadamente igual a 10⁷ cm s⁻¹. m_i es la masa efectiva del portador y \hbar es la constante de Planck reducida [7,26,27].

Un estado monovalente puede ser aceptor o donador, dependiendo de su estado de carga al ser ocupado por los portadores. Un estado aceptor (0/-) presenta carga neutra cuando está ocupado por un hueco, mientras que presenta carga negativa cuando está ocupado por un electrón. En cambio un estado donador (+/0) presenta carga neutra cuando está ocupado por un electrón y carga positiva cuando está ocupado por un hueco. Debido a la interacción electrostática entre la trampa y los portadores libres, la sección transversal de captura de la trampa debe ser mayor cuando está cargada que en el caso contrario. Con lo cual para un estado aceptor debería verificarse la relación $\sigma_p > \sigma_n$ entre sus secciones de captura, mientras que para un estado donador debería verificarse la relación inversa $\sigma_n > \sigma_p$. Por la misma razón, para los estados anfotéricos deberían verificarse las siguientes relaciones entre sus secciones de captura: $\sigma_n^+, \sigma_p^- > \sigma_n^0, \sigma_p^0$ [16].

Si la energía del portador libre al ser atrapado por una trampa es dispersada mediante la emisión de fonones, resultará más probable la captura del portador cuando la energía de la trampa sea lo más cercana posible a la energía del portador libre, ya que la probabilidad de captura decrece exponencialmente con el número de fonones emitidos. Es decir que, si tenemos dos trampas de energías E_1 y E_2 tales que $E_2 > E_1$, se deberían verificar las siguientes relaciones entre las secciones de captura: $\sigma_n(E_2) > \sigma_n(E_1)$ y $\sigma_p(E_1) > \sigma_p(E_2)$.

1.3.2 Coeficientes de emisión de los estados localizados

De acuerdo al principio de balance detallado, en equilibrio térmico cada proceso se encuentra en equilibrio con el proceso inverso [28,29]. Es decir que, para cada conjunto de estados localizados de determinada energía, la tasa de captura de electrones (huecos) desde el borde de movilidades E_C (E_V) resulta igual a la tasa de emisión de electrones (huecos) hacia el borde de movilidades respectivo. En equilibrio térmico la tasa de captura de electrones libres desde los estados monovalentes de energía E_T es $c_n(E_T)(1 - f_e^n(E_T)) n_e N_M(E_T)dE$, mientras que la tasa de emisión de portadores desde estos estados hacia el borde de movilidad resulta $e_n(E_T)f_e^n(E_T)N_M(E_T)dE$, donde n_e es la concentración de electrones libres y viene dada por la expresión (1.4). $N_M(E_T)dE$ es la concentración de estados localizados monovalentes de energía E_T , $e_n(E_T)$ (s^{-1}) es el coeficiente de emisión de electrones de estos estados hacia E_C mientras que $f_e^n(E_T)$ es un número adimensional entre 0 y 1, que indica la ocupación electrónica de este conjunto de estados en equilibrio térmico. En equilibrio térmico, al igual que para los estados extendidos, la ocupación de los estados monovalentes corresponde a la distribución de Fermi-Dirac, ya que suponemos que los portadores en este caso tampoco interactúan entre sí ($U = 0$). Igualando la tasa de captura con la tasa de emisión, se obtiene la expresión del coeficiente de emisión de electrones en función del coeficiente de captura de electrones:

$$e_n(E) = \frac{c_n(E) n_e (1 - f_e^n(E))}{f_e^n(E)} = c_n(E) N_C \exp\left(\frac{E - E_C}{k_b T}\right), \quad (1.66)$$

Obsérvese que, si suponemos un coeficiente de captura independiente de la energía, el coeficiente de emisión resulta una función que crece cuanto más próxima se encuentre la trampa electrónica al borde de movilidades E_C . De forma equivalente se obtiene el coeficiente de emisión de huecos en función del coeficiente de captura de huecos, que presenta un comportamiento similar pero esta vez respecto al borde de movilidades de huecos E_V :

$$e_p(E) = \frac{c_p(E) p_e (1 - f_e^p(E))}{f_e^p(E)} = c_p(E) N_V \exp\left(\frac{E_V - E}{k_b T}\right). \quad (1.67)$$

$f_e^p(E)$ es la función ocupación de huecos en equilibrio térmico para los estados monovalentes de energía E . Debido a que cada uno de estos estados sólo puede estar ocupado por un hueco o un electrón, se debe verificar la siguiente relación entre las funciones de ocupación:

$$f_e^n(E) + f_e^p(E) = 1. \quad (1.68)$$

Cada estado localizado bivalente se caracteriza generalmente por la energía E , correspondiente a la ocupación de este estado con el primer electrón, y tiene asociados cuatro coeficientes de captura: $c_n^0(E)$, $c_p^0(E)$, $c_n^+(E)$, $c_p^-(E)$, como mencionamos en la subsección anterior. Por supuesto que también tiene asociados cuatro coeficientes de emisión, correspondientes a los procesos inversos. Los estados neutros pueden emitir huecos y electrones ($e_p^0(E)$, $e_n^0(E)$), los estados positivos sólo emiten huecos ($e_p^+(E)$), mientras que los estados negativos sólo pueden emitir electrones ($e_n^-(E)$). Las funciones de

ocupación en equilibrio térmico para estos estados se obtienen en el apéndice B, y por supuesto verifican la siguiente igualdad:

$$f_e^+(E) + f_e^0(E) + f_e^-(E) = 1, \quad (1.69)$$

donde $f_e^+(E)$ corresponde a la proporción de estados doblemente ocupados por huecos, $f_e^0(E)$ a la proporción de estados simplemente ocupados y $f_e^-(E)$ a la proporción de estados doblemente ocupados por electrones. Igualando cada una de las tasas de captura de portadores con la tasa de emisión correspondiente al proceso inverso, para una densidad de estados bivalentes $N_{BS}(E)$ se obtienen las siguientes expresiones para los coeficientes de emisión en función de los coeficientes de captura:

$$e_n^0(E) = \frac{f_e^+(E) c_n^+(E) n_e}{f_e^0(E)} = \frac{c_n^+(E)}{2} N_C \exp\left(\frac{E - E_C}{k_b T}\right), \quad (1.70)$$

$$e_p^0(E) = \frac{f_e^-(E) c_p^-(E) p_e}{f_e^0(E)} = \frac{c_p^-(E)}{2} N_V \exp\left(\frac{E_V - E - U}{k_b T}\right), \quad (1.71)$$

$$e_n^-(E) = \frac{f_e^0(E) c_n^0(E) n_e}{f_e^-(E)} = 2 c_n^0(E) N_C \exp\left(\frac{E + U - E_C}{k_b T}\right), \quad (1.72)$$

$$e_p^+(E) = \frac{f_e^0(E) c_p^0(E) p_e}{f_e^+(E)} = 2 c_p^0(E) N_V \exp\left(\frac{E_V - E}{k_b T}\right). \quad (1.73)$$

Si despreciamos la dependencia con la energía de los coeficientes de captura, nuevamente obtenemos que los coeficientes de emisión de un portador resultan mayores cuanto más próxima esté la trampa al borde de movilidades del portador respectivo.

1.3.3 El modelo de los dos estados monovalentes para los estados bivalentes

La concentración de carga atrapada en equilibrio térmico por una densidad de estados localizados bivalentes $N_{BS}(E)dE$, situados en el gap a una energía E , resulta $q Q_{BS}^e(E) N_{BS}(E)dE$, con $Q_{BS}^e(E)$ dado por:

$$Q_{BS}^e(E) = f_e^+(E) - f_e^-(E) = \frac{1 - \exp\left(\frac{2E_f - 2E - U}{k_b T}\right)}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_f - E}{k_b T}\right) + \exp\left(\frac{2E_f - 2E - U}{k_b T}\right)}, \quad (1.74)$$

donde hemos utilizado las expresiones de las funciones de ocupación halladas en el Apéndice B. E es la energía necesaria para ocupar un estado bivalente con un electrón, mientras que $E + U$ es la energía necesaria para ocuparlo con el segundo electrón. Podemos expresar la ecuación (1.74) en función de

otros dos valores de energía: $E_1 = E - k_b T \ln(2)$ y $E_2 = E + U + k_b T \ln(2)$, que resultan muy próximos a las energías necesarias para ocupar el estado con el primer y segundo electrón:

$$Q_{BS}^e(E) = \frac{\exp\left(\frac{E_1 - E_f}{k_b T}\right) - \exp\left(\frac{E_f - E_2}{k_b T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{E_1 - E_f}{k_b T}\right) + \exp\left(\frac{E_f - E_2}{k_b T}\right)}. \quad (1.75)$$

Si suponemos que $U \gg k_b T$, como ocurre para los defectos del a-Si:H, resulta posible expresar el denominador de la ecuación anterior como el producto de los factores $\left(1 + \exp\left(\frac{E_1 - E_f}{k_b T}\right)\right)$ y $\left(1 + \exp\left(\frac{E_f - E_2}{k_b T}\right)\right)$, ya que $\exp\left(\frac{E_1 - E_2}{k_b T}\right) = \frac{1}{4} \exp\left(\frac{-U}{k_b T}\right) \ll 1$, con lo cual la ecuación (1.75) puede reescribirse luego de algunas manipulaciones algebraicas como:

$$Q_{BS}^e(E) \cong \frac{1}{\left(1 + \exp\left(\frac{E_f - E_1}{k_b T}\right)\right)} - \frac{1}{\left(1 + \exp\left(\frac{E_2 - E_f}{k_b T}\right)\right)} = f_e^p(E_1) - f_e^n(E_2), \quad (1.76)$$

Hemos hallado que, en equilibrio térmico, la carga de un conjunto de estados bivalentes de energía E para los cuales $U \gg k_b T$, resulta igual a la carga del mismo número de estados donores situados a una energía E_1 y el mismo número de estados aceptores situados a una energía mayor E_2 . A pesar de que hemos deducido este resultado para condiciones de equilibrio térmico, este modelo simplificado de los estados bivalentes presenta una validez más general, que continúa siendo analizada en la sección 3.1.4. Debido a que la estadística de los estados monovalentes resulta bastante más sencilla que la de los estados bivalentes, el modelo sugiere reemplazar la densidad de defectos bivalentes $N_{BS}(E)$, por una densidad de estados monovalente donora $N_{DON}(E + k_b T \ln(2))$ con la misma dependencia funcional con la energía, más una densidad de estados aceptora $N_{ACC}(E - U - k_b T \ln(2))$ también con la misma dependencia funcional, pero desplazada hacia mayores energías. A los estados donores se les asocian los coeficientes de captura c_n^+ y c_p^0 de los estados bivalentes, mientras que a los estados aceptores se les asocian los coeficientes de captura c_n^0 y c_p^- . Para simplificar aún más la cuestión, muchas veces se desprecia el ligero desplazamiento que experimentan las densidades de estados donores y aceptores con la temperatura [16,30].

Para finalizar esta sección, comprobamos que el modelo de los dos estados sirve también para hallar la proporción de estados simplemente ocupados en equilibrio térmico $f_e^0(E)$. La función $f_e^0(E)$ se utiliza para calcular la concentración de defectos que se encuentran simplemente ocupados:

$$D_{BS}^e = \int_{E_V}^{E_C} f_e^0(E) N_{BS}(E) dE, \quad (1.77)$$

la cual es responsable del paramagnetismo en el material y puede medirse directamente con la técnica de resonancia de espín electrónico (ver sección 1.4.4). La proporción de estados simplemente ocupados obtenida con el modelo de los dos estados en equilibrio térmico resulta:

$$d_{BS}^e = f_e^n(E_1) f_e^p(E_2) + f_e^p(E_1) f_e^n(E_2) \cong f_e^0(E), \quad (1.78)$$

Reemplazando las expresiones correspondientes a las funciones de ocupación f_e^n y f_e^p dadas por las funciones de Fermi-Dirac, y utilizando el supuesto de que $U \gg k_b T$, obtenemos la igualdad aproximada con $f_e^0(E)$ que viene dada por la ecuación (B11).

1.3.4 Densidades de corriente

Cuando el mecanismo de conducción eléctrica dominante es la conducción en los estados extendidos, las densidades de corriente para los electrones y los huecos vienen dadas respectivamente por:

$$J_n = q\mu_n n \xi + qD_n \nabla n, \quad (1.79)$$

$$J_p = q\mu_p p \xi - qD_p \nabla p, \quad (1.80)$$

donde n y p son las concentraciones de portadores en los estados extendidos. Las movilidades (μ_n, μ_p) y los coeficientes de difusión (D_n, D_p) corresponden también a las de los estados extendidos. En este caso, se verifican las conocidas relaciones de Einstein válidas para un semiconductor no degenerado:

$$D_n = \frac{k_b T}{q} \mu_n \approx \frac{\pi \hbar}{6 m_n}, \quad (1.81)$$

$$D_p = \frac{k_b T}{q} \mu_p \approx \frac{\pi \hbar}{6 m_p}. \quad (1.82)$$

Las aproximaciones corresponden a las obtenidas por Mott, de acuerdo a las cuales los coeficientes de difusión (y por tanto también las movilidades) resultan inversamente proporcionales a la masa efectiva del portador correspondiente [7].

Igualando las corrientes de deriva de las expresiones (1.15)-(1.16) con las de las expresiones (1.79)-(1.80), podemos encontrar una expresión simple para las movilidades de deriva en este caso:

$$\mu_N^0 = \frac{\mu_n (n_0 - n_e)}{N_0} \cong \frac{\mu_n n_0}{N_0}, \quad \mu_P^0 = \frac{\mu_p (p_0 - p_e)}{P_0} \cong \frac{\mu_p p_0}{P_0}, \quad (1.83)$$

donde n_0 y p_0 son respectivamente las concentraciones de electrones y huecos libres para una tasa de generación uniforme G_0 . Igualando las corrientes de difusión de las expresiones (1.15)-(1.16) con las de las expresiones (1.79)-(1.80), respectivamente, y utilizando las ecuaciones (1.44), se obtiene:

$$\mu_N^1 = \mu_n \frac{dn_0}{dN_0}, \quad \mu_P^1 = \mu_p \frac{dp_0}{dP_0}. \quad (1.84)$$

Combinando las ecuaciones (1.43), (1.81) y (1.82) se tiene:

$$a = \frac{n_0 - n_e}{N_0} \frac{dN_0}{dn_0} \cong \frac{n_0}{N_0} \frac{dN_0}{dn_0}; \quad b = \frac{p_0 - p_e}{P_0} \frac{dP_0}{dp_0} \cong \frac{p_0}{P_0} \frac{dP_0}{dp_0}. \quad (1.85)$$

Este modelo continúa siendo desarrollado en el capítulo 3. Su importancia en relación a las técnicas fotoconductoras es que ha permitido relacionar directamente la densidad de estados localizados con las mediciones de fotoconductividad.

Los tiempos de recombinación para los portadores libres fotogenerados se definen de forma similar al tiempo de recombinación para la carga total:

$$\tau_n = \frac{n_0 - n_e}{G_0} \cong \frac{n_0}{G_0}, \quad \tau_p = \frac{p_0 - p_e}{G_0} \cong \frac{p_0}{G_0}. \quad (1.86)$$

Combinando las ecuaciones (1.24), (1.83) y (1.86) se obtienen las siguientes equivalencias:

$$\mu_n \tau_n = \mu_N \tau; \quad \mu_p \tau_p = \mu_P \tau. \quad (1.87)$$

Las expresiones aproximadas en las ecuaciones (1.83), (1.85) y (1.86) son válidas siempre que los portadores generados térmicamente resulten despreciables frente a los portadores fotogenerados.

* El silicio amorfo hidrogenado

1.4.1 El hidrógeno

El hidrógeno puede penetrar parcialmente la red de silicio. Las configuraciones de enlace estables son los enlaces Si-H y los enlaces Si-Si no tensionados, ya que están demasiado fuertemente ligados para ser rotos por el hidrógeno. Los enlaces Si-Si altamente tensionados tienen energías suficientemente cercanas al potencial químico del hidrogeno como para romperse y transformarse en enlaces Si-H o en enlaces Si-Si más fuertes. Por tanto, el hidrogeno elimina de la película en crecimiento los enlaces débiles tensionados, resultando en una red más ordenada. Tal proceso ocurre sólo cuando hay suficiente difusión de hidrogeno en la superficie durante el crecimiento, y es la razón por la cual se necesita una temperatura de crecimiento suficientemente elevada para obtener las mejores películas. No es coincidencia que la temperatura óptima de crecimiento sea aquella a la cual la difusión del hidrógeno comienza a ser medible.

Mucha de la información sobre los enlaces Si-H proviene de mediciones de absorbancia infrarroja (IR). El hidrógeno es un átomo liviano, y debido a que la frecuencia del fonón es $\sqrt{K/m}$, donde K es la constante de fuerza del enlace y m es la masa reducida, las frecuencias de los modos del hidrógeno

están por encima de los modos de la red de silicio, permitiendo que sean fácilmente observables. Por su parte, la resonancia magnética nuclear de protones brinda información sobre el ambiente que rodea a los átomos de hidrógeno. La señal proviene de las transiciones entre los diferentes estados de spin del núcleo, que son separados en energía por un campo magnético aplicado. Un protón aislado tiene una frecuencia de resonancia precisamente definida, pero la interacción entre átomos en un sólido modifica la resonancia debido a una variedad de mecanismos.

A partir de experimentos realizados con las técnicas mencionadas en el párrafo anterior, resulta claro que el a-Si:H tiene una estructura inhomogénea con dos fases bien definidas. Existen cavidades hidrogenadas embebidas en una matriz amorfa en donde el hidrógeno está aleatoriamente disperso con una concentración del 2-3%. La superficie de las cavidades contiene configuraciones de enlace tipo Si-H o Si-H₂, y la densidad de cavidades varía con las condiciones de deposición. La inhomogeneidad del material también puede ser observada con difracción de neutrones o rayos X a pequeños ángulos. Aún en materiales de buena calidad las cavidades no desaparecen, pero se vuelven más isotrópicas en tamaño (~ 5 Å) y distribución.

La habilidad del hidrógeno para entrar, salir y moverse dentro del a-Si:H tiene tanto propiedades benéficas como indeseables. La baja densidad de defectos es un resultado beneficioso del enlazamiento del hidrogeno con enlaces débiles o rotos del silicio. Por otro lado, el hidrógeno es responsable de la inestabilidad del a-Si:H a elevadas temperaturas. El hidrógeno es completamente removido del a-Si:H por recocido a temperaturas por encima de los 400 °C, degradando las propiedades en una forma que no puede ser revertida salvo que el hidrogeno sea deliberadamente reintroducido. A temperaturas intermedias (menores a los 300 °C) la movilidad del hidrogeno causa fenómenos metaestables reversibles que detallamos en la subsección 1.4.6 [7].

1.4.2 Estados deslocalizados

En un semiconductor amorfo como el a-Si:H, los estados localizados son muy importantes porque actúan principalmente como trampas y centros de recombinación para los portadores libres. Se ha observado experimentalmente que su concentración, así como su distribución energética específica en el gap, dependen principalmente de las condiciones de deposición (ver subsección 2.1.1), como así también de la iluminación a la que se lo somete posteriormente (ver subsección 1.4.6). El hidrógeno presente durante la deposición, además de disminuir notablemente el número de defectos con respecto a los obtenidos para el silicio amorfo no-hidrogenado, produce un ensanchamiento del gap como consecuencia del desplazamiento de la banda de valencia hacia menores energías. Los enlaces débiles Si-Si son reemplazados por enlaces Si-H más fuertes. Por tanto, el gap en el a-Si:H depende de la concentración de hidrógeno en el material. En el a-Si:H de alta calidad (~10% H) el gap de movilidades es de aproximadamente 1.8 eV.

Despreciando el efecto del hidrógeno, debido a su baja concentración, una representación de orbitales moleculares para los átomos de Silicio es suficiente para predecir la forma general de la densidad de estados en el a-Si:H (ver figura 1.15). Los estados s y p se combinan para formar los orbitales híbridos sp³ del enlace tetraédrico del Silicio. Estos orbitales son separados por la interacción para formar las bandas de valencia y de conducción. La banda de valencia comprende $\frac{3}{4}$ de estados p y $\frac{1}{4}$ de estados s, con los estados p ubicados a mayores energías, como en el átomo aislado. El

ordenamiento es el mismo en la banda de conducción, con los estados s situados a menores energías. Cualquier orbital de silicio no enlazante, tal como los enlaces colgantes, no son separados por la interacción de enlace y dan estados situados en el gap [7].

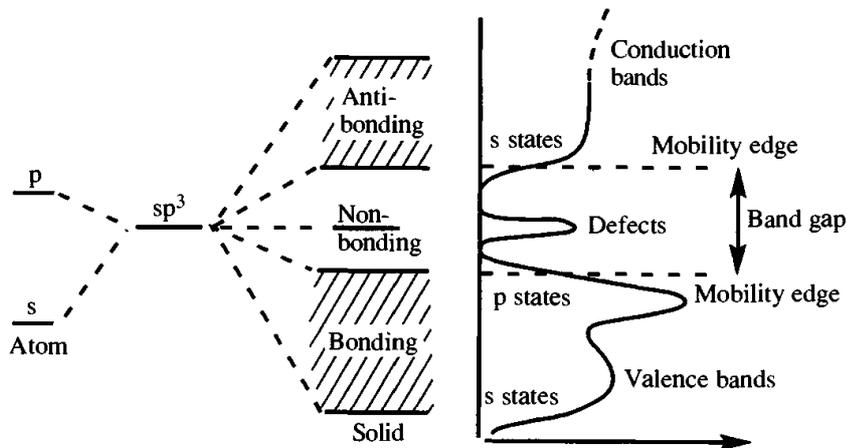


Figura 1.15: Modelo de orbitales moleculares esquemático de la estructura electrónica del silicio amorfo y su correspondiente densidad de estados [7].

En la figura 1.16 presentamos una gráfica más precisa de la densidad de estados típica del silicio amorfo hidrogenado no dopado de buena calidad en la zona del gap [22,31]. Los estados deslocalizados tienen una dependencia funcional con la energía del tipo raíz cuadrada, al igual que en el silicio cristalino, y se unen de forma suave a las colas de banda (es decir, la función y la derivada son continuas en ese punto).

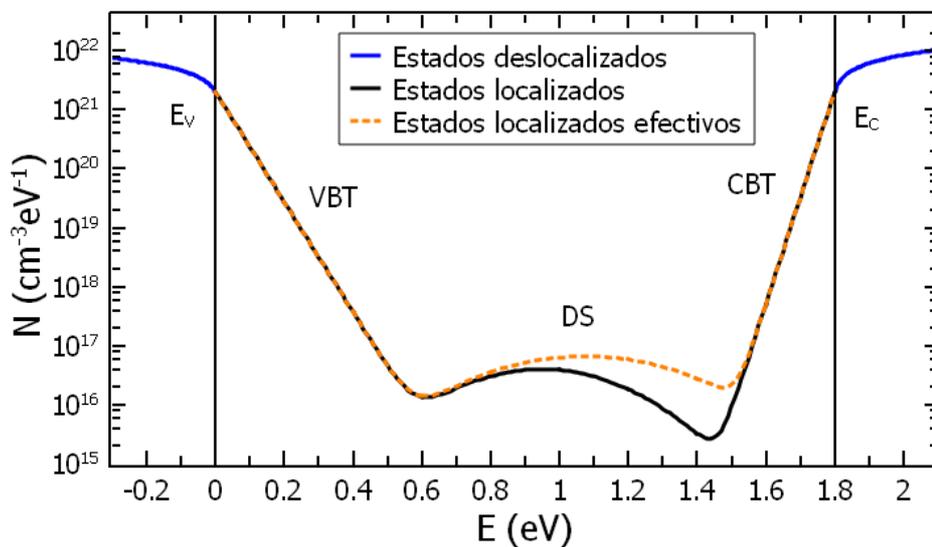


Figura 1.16: El trazo continuo corresponde a una densidad de estados típica del a-Si:H no dopado basada en un modelo empírico, donde la distribución energética graficada de los estados profundos (DS) corresponde a cuando estos están simplemente ocupados. La línea punteada representa la densidad de estados localizados monovalentes equivalente obtenida con el modelo de los dos estados.

Una medida directa de la densidad de estados deslocalizados se obtiene a través de la espectroscopia óptica de fotoemisión, donde la densidad de estados deslocalizados en la banda de valencia se determina con la distribución de energía cinética de los electrones eyectados por un haz de radiación electromagnética de suficiente energía. Los estados deslocalizados vacíos de la banda de conducción son observados por la inversa del proceso de fotoemisión. En este caso, la muestra es expuesta a un flujo de electrones de energía variable mientras se mide la radiación electromagnética emitida a una cierta energía. La conclusión de los experimentos de fotoemisión es que, en común con la mayoría de los otros semiconductores amorfos covalentes, la forma general de las bandas de valencia y conducción del a-Si:H son una versión suavizada de la densidad de estados del silicio cristalino. La presencia de hidrógeno, además de agrandar el gap, produce algunos picos en la banda de valencia, pero a energías demasiado alejadas del gap como para tener alguna influencia en la conductividad eléctrica [7].

1.4.3 Colas de bandas

Como hemos mencionado anteriormente, las colas de banda son una consecuencia del desorden de largo alcance de la red atómica amorfa. Experimentalmente se ha observado que estas consisten aproximadamente en funciones exponenciales que decrecen desde los bordes de movilidades hacia el interior del gap. Los parámetros que describen el decremento de las funciones exponenciales son las temperaturas características: T_C para la cola de banda de conducción (CBT) y T_V para la cola de banda de valencia (VBT). Se ha observado experimentalmente que, para el a-Si:H de buena calidad, T_V resulta siempre mayor a T_C , es decir que la VBT resulta más ancha que la CBT (ver figura 1.16).

Los átomos de silicio tienen aproximadamente el mismo orden local tetraédrico que el silicio cristalino, con una variación de los ángulos de enlace del $\sim 10\%$ y una dispersión más pequeña en la longitud de enlace. La diferencia en las pendientes de la cola de banda de conducción y la cola de banda de valencia se puede explicar observando el modelo simple de la figura 1.15. La cola de banda de conducción está constituida por estados de carácter s, que son esféricamente simétricos y no son influenciados por la dispersión en los ángulos de enlace. Por el contrario, la cola de banda de valencia está compuesta por estados de carácter p, que no sólo se ven afectados por el desorden en las longitudes de enlace, sino también de los ángulos de enlace, dando como resultado una mayor dispersión en la energía de los estados. Modelos computacionales recientes han evidenciado aún mayores diferencias entre los estados correspondientes a las diferentes colas de banda [32–34].

Los modelos actuales para la densidad de estados del a-Si:H suponen que los estados de la cola de banda de conducción son de carácter aceptor, mientras que los correspondientes a la cola de banda de valencia son de carácter donador. La mayor amplitud de la cola de banda de valencia con respecto a la cola de banda de conducción, implica entonces una mayor cantidad de estados donadores con respecto al número total de estados aceptores, permitiendo explicar el hecho experimental de que el a-Si:H no-dopado (intrínseco), sea ligeramente tipo n.

En general se suponen secciones de captura independientes de la energía para cada cola de banda. Debido a la interacción Coulombiana de las colas con los portadores libres, algunos trabajos [16] suponen válida para la cola de banda de conducción (estados aceptores) la relación entre sus secciones de captura $\sigma_n^{CBT} > \sigma_p^{CBT}$, mientras que para la cola de banda de valencia (estados donadores)

se adopta la relación inversa $\sigma_p^{VBT} > \sigma_n^{VBT}$. Otros trabajos [25,35] suponen que $\sigma_n^{CBT} > \sigma_n^{VBT}$ y que $\sigma_p^{VBT} > \sigma_p^{CBT}$, como consecuencia de que la cola de banda de conducción se encuentra más próxima en energía a los electrones libres y la cola de banda de valencia se encuentra más próxima en energía a los huecos libres (ver sección 1.3.1). Obsérvese que el último par de desigualdades es incompatible con el primero.

El valor de la densidad de estados en los bordes de movilidades es de aproximadamente $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, mientras que su valor en la región profunda del gap en el a-Si:H de buena calidad no supera los $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Por tanto, se necesita una resolución de 5 a 6 órdenes de magnitud para observar adecuadamente las colas de bandas. Una versión más sofisticada de la técnica de fotoemisión, que mide la totalidad de los electrones emitidos, tiene la sensibilidad requerida y puede usarse para medir la cola de banda de valencia.

En los semiconductores o aislantes amorfos, el coeficiente de absorción α tiene una dependencia exponencial para energías ligeramente menores al gap. La cola exponencial es llamada cola o borde de Urbach, después de su primera observación en cristales de haluros alcalinos [36]. Actualmente este comportamiento se considera una consecuencia de la presencia ubicua de colas de banda en los semiconductores amorfos. Debido a que en el a-Si:H de buena calidad T_V resulta ser bastante mayor a T_C , la pendiente de la cola de Urbach coincide con la pendiente de la cola de banda de valencia [37]. Es decir que una forma de obtener una medición directa de la pendiente de la cola de banda de valencia, es a través de la medición del coeficiente de absorción en la región de Urbach. Para energías mayores al gap se verifica aproximadamente:

$$\sqrt{\hbar\omega \alpha(\hbar\omega)} \propto \hbar\omega - E_G, \quad (1.88)$$

de donde resulta posible obtener el gap óptico E_G , que en general resulta ser similar al gap de movilidades [7]. En la figura 1.17 presentamos la medición del coeficiente de absorción (línea continua) para las energías próximas al gap en una muestra de a-Si:H

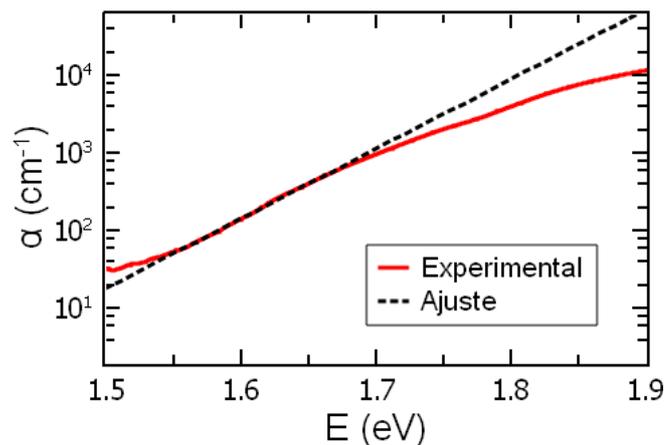


Figura 1.17: Coeficiente de absorción en función de la energía de la radiación incidente, obtenido de la transmitancia y reflectancia óptica. La línea sólida corresponde a una medición efectuada a los 295 K, mientras que la línea punteada es un ajuste de la región lineal conocida como cola de Urbach.

no dopado a temperatura ambiente. Puede observarse que, por encima de los 1.55 eV y por debajo de los 1.7 eV, el coeficiente de absorción presenta una dependencia exponencial con la energía, es decir, presenta un comportamiento lineal cuando α se grafica en escala logarítmica. La línea punteada corresponde a un ajuste de la cola de Urbach, de donde se obtiene $T_V = 562$ K.

Hay varias técnicas disponibles para medir la absorción óptica en el a-Si:H. La transmitancia y reflectancia óptica y la elipsometría miden transiciones en la zona de alta absorción, correspondiente a la región de altas energías. En el régimen de baja absorción (correspondiente a las energías menores al gap), la medición se hace difícil por la limitación del espesor de la muestra a unos pocos micrómetros. La intensidad de la luz transmitida T_f a través de la muestra es aproximadamente:

$$T_f = (1 - R_f)^2 e^{-\alpha d}, \quad (1.89)$$

donde R_f es la reflectividad y d es el espesor. Se necesitarían valores muy precisos de R_f y T_f cuando la absorbancia, αd , es pequeña. La técnica espectroscópica de deflexión fototérmica (*Photothermal Deflection Spectroscopy*, PDS) supera este problema al medir el calor absorbido en la película, que es proporcional a αd cuando $\alpha d \ll 1$. Otra buena forma de medir αd es a través de la dependencia espectral de la fotoconductividad, para lo cual es necesario modular temporalmente la iluminación con la ayuda de una rueda ranurada (chóper). Las técnicas más conocidas que caen en esta categoría son el método de la fotocorriente constante (*Constant Photocurrent Method*, CPM) y la espectroscopia de la transformada de Fourier de la fotocorriente (*Fourier Transform Photocurrent Spectroscopy*, FTPS) [7,22,38,39]. Una medición precisa del coeficiente de absorción en la región de baja absorción permite reconstruir la DOS del material, pero el análisis de estas técnicas está fuera del alcance del presente trabajo. Una discusión reciente de este tema puede hallarse en la Tesis de Puspitosari [40]. La región de los estados deslocalizados de la DOS, graficada en la figura 1.16, ha sido sugerida principalmente de las mediciones del coeficiente de absorción. En este caso las densidades de estados efectivas, obtenidas con las ecuaciones (1.6)-(1.7) para cada borde de banda, resultan:

$$N_i = N(E_i) k_b T \sqrt{\frac{\pi T}{2T_i}} e^{\frac{T_i}{2T}} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{T_i}{2T}} \right) + \sqrt{\frac{2T_i}{\pi T}} e^{-\frac{T_i}{2T}} \right), \quad i = C, V, \quad (1.90)$$

donde $\operatorname{erf}(\)$ es la función error.

La distribución energética de las colas de banda también puede ser obtenida a través de la tasa de excitación térmica de los portadores atrapados durante el transporte eléctrico (ver figura 1.18). Cuando el mecanismo de *hopping* puede despreciarse, la conducción de los electrones y huecos ocurre por el atrapamiento frecuente en los estados de las colas de banda, seguido por la excitación térmica hacia los estados conductores. La movilidad de deriva de los portadores, $\mu_{N,P}$, es consecuentemente más baja que la movilidad de los estados extendidos correspondiente, $\mu_{n,p}$, y depende de la temperatura debido a la activación térmica. En este caso se tiene que

$$\mu_{N,P} = \frac{\mu_{n,p} \tau_f}{\tau_f + \tau_t}, \quad (1.91)$$

donde τ_f y τ_t son los tiempos promedio que los portadores pasan en los estados extendidos y en las trampas, respectivamente.

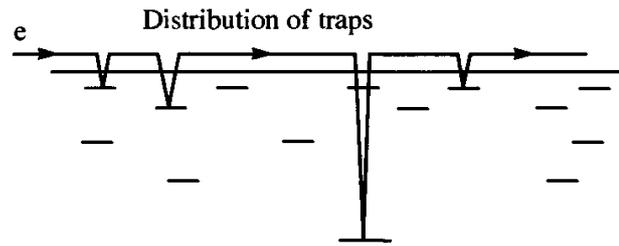


Figura 1.18: Ilustración del transporte de portadores libres limitado por el atrapamiento múltiple de los mismos en una distribución de estados localizados [7].

La medición de la movilidad de deriva $\mu_{N,P}$ provee por tanto una forma de explorar la distribución de la densidad de estados en la cola de banda. Para ello generalmente se utiliza la técnica de tiempo de vuelo (*Time Of Flight*, TOF) desarrollada por Spear en 1968 [41]. En una estructura tipo capacitor, los portadores son generados cerca de un electrodo con un pulso corto de luz fuertemente absorbida y se separan bajo la acción del campo eléctrico aplicado, de forma tal que los que tienen una carga son colectados por el electrodo cercano, mientras que los que tienen carga contraria atraviesan la muestra y llegan al electrodo opuesto. La corriente persiste hasta que estos portadores hayan atravesado la muestra y la medición de este tiempo de tránsito permite obtener su movilidad de deriva.

Algunos ejemplos de transitorios de corrientes se presentan en la figura 1.19. Experimentalmente se define como tiempo de tránsito al instante de tiempo donde se produce el cambio de pendiente en las curvas. Obsérvese cómo este aumenta con la disminución de la temperatura, debido a la disminución de la tasa de reemisión térmica de los portadores. Cuando la corriente disminuye con el tiempo antes del tiempo de tránsito, como ocurre en todas las isotermas presentadas, salvo la producida por electrones a 300 K, el transporte se denomina dispersivo. El transporte dispersivo puede ser explicado cuantitativamente si se supone una densidad de estados que disminuye exponencialmente con la energía desde el borde de movilidades. A partir de un ajuste de las curvas

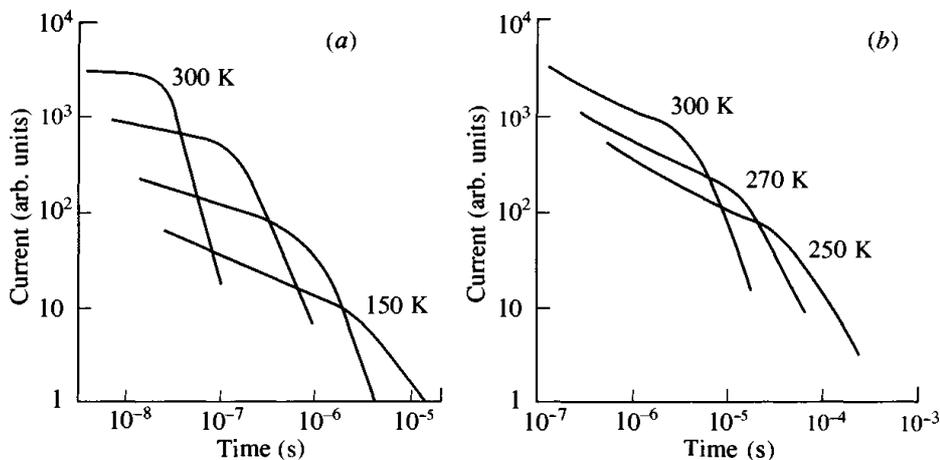


Figura 1.19: Ejemplos de los pulsos transitorios de corrientes de (a) electrones y (b) huecos a diferentes temperaturas para el a-Si:H [7].

experimentales para electrones y huecos con las expresiones teóricas, para las temperaturas donde el transporte es dispersivo, puede obtenerse la temperatura característica de las colas de banda T_C y T_V , respectivamente [7]. Además, se puede obtener una estimación de los valores de las movilidades en los estados extendidos a partir del ajuste de los valores de movilidades de deriva obtenidos para transporte dispersivo a distintas temperaturas. Tiedje *et al.* [42] reportan valores de 13 y 1 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para las movilidades en los estados extendidos de los electrones y huecos, respectivamente, con valores de $T_C = 300$ K y $T_V = 450$ K para las colas de banda. Otros autores encuentran valores similares para estos parámetros en el a-Si:H [7,31].

Si se combinan los resultados obtenidos con las técnicas de tiempo de vuelo junto a los obtenidos a partir de las técnicas de fotoemisión para el a-Si:H, se obtiene la gráfica 1.20 para la densidad de estados en las bandas de valencia y conducción. Por debajo de E'_V la DOS en la banda de valencia resulta una función lineal de la energía, y por encima de E'_V resulta una función exponencial decreciente. Un comportamiento similar ocurre para la banda de conducción: por debajo de E'_C la DOS es una función exponencial creciente, mientras que presenta un comportamiento lineal por encima de E'_C . Obsérvese que los bordes de movilidades E_V y E_C se encuentran en la región lineal de las bandas. Para esta DOS las densidades de portadores libres efectivas, obtenidas con las ecuaciones (1.6) y (1.7) para cada borde de banda, resultan:

$$N_V = k_b T N(E_V) \left(1 + \frac{k_b T}{k_b T_V + E'_V - E_V} \right) = k_b T N(E_V) \left(1 + \frac{N(E'_V) T}{N(E_V) T_V} \right), \quad (1.92)$$

$$N_C = k_B T N(E_C) \left(1 + \frac{k_b T}{E_C - E'_C + k_b T_C} \right) = k_B T N(E_C) \left(1 + \frac{N(E'_C) T}{N(E_C) T_C} \right). \quad (1.93)$$

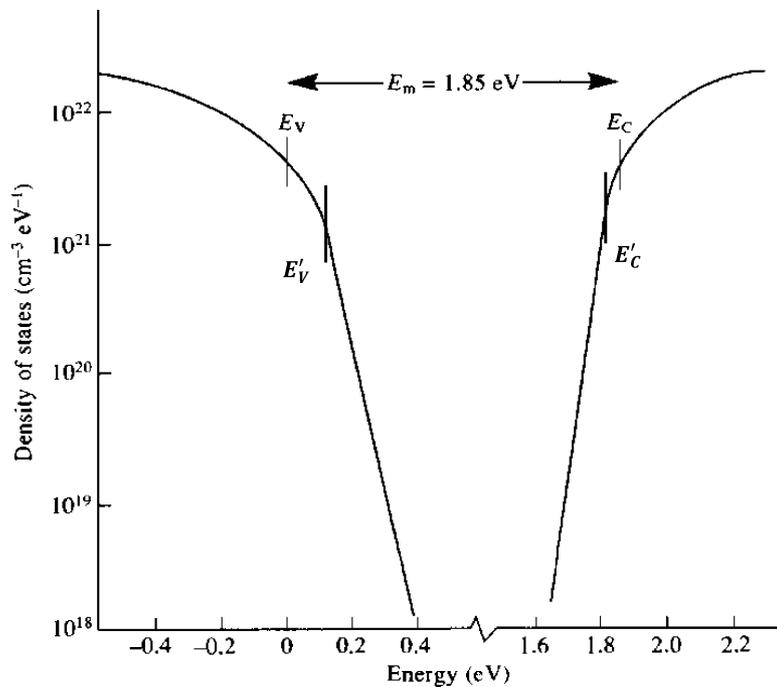


Figura 1.20: Densidad de estados correspondientes a las bandas de conducción y valencia para el a-Si:H, derivada experimentalmente de las técnicas de fotoemisión y tiempo de vuelo. E_m es el gap de movilidades, E_V y E_C son los bordes de movilidades, E'_V y E'_C [7].

Por encima de la temperatura ambiente, la conductividad en equilibrio térmico σ_e para una muestra tipo n se debe principalmente a los electrones libres. Despreciando el segundo término de la ecuación (1.8) y utilizando la expresión (1.4) se obtiene:

$$\sigma_e \cong q \mu_n N_C e^{\frac{E_f - E_C}{k_B T}} \cong q \mu_n k_B T N(E_C) e^{\frac{E_f - E_C}{k_B T}}, \quad (1.94)$$

donde N_C fue obtenido de la ecuación (1.93) al despreciar el segundo término dentro del paréntesis. Al factor que acompaña a la función exponencial se lo conoce como la mínima conductividad metálica y se ha hallado experimentalmente que su valor ronda los $100 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para el a-Si:H dopado tipo n. Despejando $N(E_C)$ y utilizando la estimación de μ_n de los experimentos de tiempo de vuelo se obtiene que $N(E_C) \sim 2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ [7].

1.4.4 Defectos

Los defectos electrónicos reducen la fotosensibilidad, suprimen el dopaje y empeoran el funcionamiento de un dispositivo de a-Si:H. Su alta concentración en silicio amorfo puro hace a este material de menor utilidad en aplicaciones electrónicas, mientras que el material hidrogenado resulta más interesante debido a que su concentración de defectos se encuentra ampliamente reducida. Los defectos se definen como una desviación de la red amorfa ideal, que no es más que una red continua aleatoria en donde todos los enlaces son satisfechos de acuerdo a la regla 8-N. En la red ideal de a-Si:H, entonces, todos los átomos de silicio están tetra-coordinados y todos los átomos de hidrógeno están mono-coordinados.

Todos los electrones en una red ideal están apareados en estados enlazantes o no-enlazantes. Si la coordinación de un átomo es mayor o menor que la ideal, entonces el estado neutro del átomo tiene un electrón desapareado. Argumentos similares se aplican a estados correspondientes a impurezas. Cualquier impureza que se encuentre unida con su número óptimo de enlaces es esperable que forme parte de la red ideal y sus estados contribuyan sólo a las bandas de valencia y conducción. Oxígeno, nitrógeno, carbono, y germanio se comportan generalmente de esta manera, formando aleaciones con el a-Si:H. La mayor parte de los átomos de fósforo y boro que se agregan como dopantes, están en sitios inactivos tri-coordinados, con estados que forman parte de las bandas. Los estados donores y aceptores tetra-coordinados, por el contrario, son similares a los defectos de coordinación, presentan espín debido al electrón desapareado y resultan en un distintivo estado en el gap.

El principio de exclusión de Pauli afirma que cada nivel cuántico de un defecto puede estar ocupado hasta por dos electrones, es decir que en principio los estados de defecto en un material amorfo corresponden a estados bivalentes. Las energías electrónicas del primer y segundo electrón no son las mismas debido principalmente a la repulsión electrón-electrón. Los dos electrones se repelen entre sí con una interacción Coulombiana que está ausente cuando el estado está simplemente ocupado. Otra contribución a la energía de correlación electrónica U proviene de la relajación de la red atómica. La adición de un segundo electrón a un estado localizado de un átomo puede producir un acomodamiento de sus enlaces, produciendo una disminución de la energía total W :

$$U = \frac{q^2}{4\pi\epsilon r_e} - W, \quad (1.95)$$

donde r_e es la separación efectiva entre los electrones.

La transferencia de carga entre estados de defecto que presentan distinta ocupación viene dada por la siguiente reacción:



en donde un estado de defecto simplemente ocupado, D^1 , puede capturar un electrón de otro defecto simplemente ocupado, para dar origen a un defecto doblemente ocupado, D^2 , y a un defecto vacío de electrones, D^0 , o viceversa. La energía correspondiente a la configuración del miembro izquierdo de la ecuación (1.96) es de $2E_D$, mientras que la correspondiente al miembro derecho es de $2E_D + U$, debido a la correlación electrónica. Si U es positivo, el miembro izquierdo corresponde al estado de menor energía, y la mayoría de los estados se encuentran simplemente ocupados. Por el contrario, un valor de U negativo resulta en una menor concentración de defectos simplemente ocupados, con respecto a los defectos desocupados y doblemente ocupados, y estos últimos se encuentran en iguales proporciones. Una consecuencia inmediata del análisis anterior es que siempre que $|U| \gg k_b T$, defectos con U negativo no presentan paramagnetismo, mientras que defectos con U positivo generalmente sí lo hacen.

La resonancia de espín electrónico (*electron spin/paramagnetic resonance*, ESR/EPR) permite obtener información estructural sobre los defectos. Cuando un estado cuántico es ocupado por un único electrón, los dos estados del par de Pauli están normalmente degenerados, pero se desdoblan con un campo magnético. El paramagnetismo y la ESR son el resultado de las transiciones entre los niveles de energía desdoblados. La transición ocurre a frecuencias de microondas para los campos magnéticos usuales. La intensidad de la absorción de microondas da la densidad de electrones paramagnéticos y el espectro ESR da información sobre la estructura de enlace local. La técnica es capaz de detectar hasta 10^{11} espines y es por demás adecuada para el a-Si:H.

La densidad de espines decrece en el a-Si:H dopado, aunque la reducción no es debida a una disminución en la densidad de defectos, sino que es debida a un cambio en los estados de carga de los defectos. El movimiento de la energía de Fermi por el dopaje causa que en el material tipo n la mayoría de los defectos se encuentren doblemente ocupados por electrones, y que en el material tipo p se encuentren mayoritariamente vacíos. Ninguno de estos estados es paramagnético. Es decir que la técnica EPR/ESR sólo mide la concentración de defectos simplemente ocupados.

Los defectos en el a-Si:H presentan una energía de correlación positiva, como puede ser inmediatamente deducido de la observación de paramagnetismo. Esto es consistente con una energía de relajación de la red pequeña. Resulta posible que U presente una distribución de valores, de forma tal que sólo una pequeña fracción de los defectos presente una energía de correlación negativa. Las mediciones sitúan a U entre 0.1 y 0.5 eV. La evidencia actual sugiere que los defectos de enlace en el silicio amorfo no dopado provienen de enlaces colgantes en algunos de los átomos de Silicio, es decir,

que algunos de los átomos de Silicio se encuentran tri-coordinados. En el a-Si:H de buena calidad el hidrogeno completa el número óptimo de enlace para muchos de estos silicios, de forma tal que la densidad de defectos disminuye notablemente. En la figura 1.16 hemos supuesto una distribución de tipo Gaussiana para la densidad de defectos cuando se encuentran simplemente ocupados. Debido al desorden de la red, es esperable que la energía de los defectos sea una distribución bastante más ancha que la obtenida en un material cristalino. La línea punteada en la figura 1.16 representa la densidad de estados monovalentes equivalente obtenida con el modelo de los dos estados (sección 1.3.3), donde la densidad de defectos es reemplazada por una DOS donora igual más una DOS aceptora con exactamente la misma forma pero desplazada una cantidad U hacia mayores energías.

1.4.5 Coeficientes de captura efectivos

La tasa de captura del portador libre i en los estados suficientemente profundos que actúan como centros de recombinación define el coeficiente de captura efectivo c_i^e , de tal forma que la vida media del portador viene dada por:

$$(\tau_i)^{-1} = c_i^e N_R, \quad (1.97)$$

donde N_R es la concentración total de centros de recombinación. Esta expresión corresponde a movimiento balístico, en donde la longitud de captura d_i es mucho menor al camino libre medio de dispersión del portador a_i . Despejando el coeficiente de captura y utilizando las ecuaciones (1.87) se obtiene:

$$c_n^e = \frac{1}{\tau_n N_R} = \frac{\mu_n}{\mu_n \tau N_R}; \quad c_p^e = \frac{1}{\tau_p N_R} = \frac{\mu_p}{\mu_p \tau N_R}. \quad (1.98)$$

Los valores de $\mu_n \tau$ y $\mu_p \tau$ pueden ser obtenidos del experimento de tiempo de vuelo, midiendo la carga colectada en función del voltaje aplicado. El atrapamiento profundo produce que la colección de carga sea menor a la generada inicialmente por el pulso de luz.

En la figura 1.21 se muestran mediciones de $\mu_n \tau$ y $\mu_p \tau$ para muestras intrínsecas y dopadas de diferentes densidades de defectos. $\mu_n \tau$ y $\mu_p \tau$ son inversamente proporcionales a la concentración de defectos, como se puede observar en las ecuaciones (1.98). La figura pone en evidencia el incremento de defectos que ocurre en una muestra con el dopaje. Obsérvese que el dopaje reduce significativamente el valor de $\mu_{n,p} \tau$ correspondiente al portador minoritario (línea horizontal y vertical). Como hemos mencionado previamente, los enlaces colgantes cargados positivamente sólo pueden capturar electrones, mientras que los cargados negativamente sólo pueden capturar huecos. Por tanto, se deduce de estos resultados que el dopaje tipo n aumenta principalmente la concentración de enlaces colgantes cargados negativamente, mientras que el dopaje tipo p aumenta la concentración de enlaces colgantes cargados positivamente. La densidad de defectos en las muestras intrínsecas se varía generalmente modificando la temperatura del sustrato durante la deposición. Los resultados indican que alejar la temperatura del sustrato del valor óptimo (230 °C) produce un

aumento de enlaces colgantes neutros y/o un aumento de los enlaces colgantes con carga positiva y negativa en iguales proporciones.

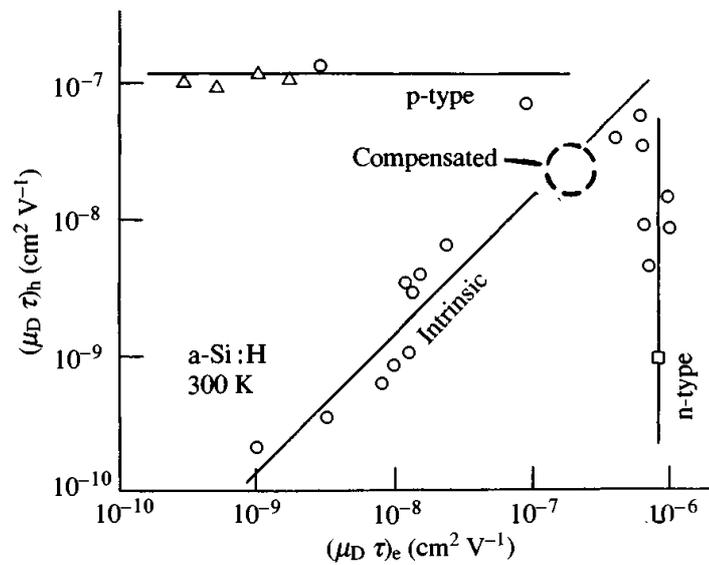


Figura 1.21: Mediciones TOF de $\mu_N\tau$ y $\mu_P\tau$ para a-Si:H dopado y no dopado [7].

Cuando la concentración de defectos N_R se mide con otra técnica (ESR, *light*-ERS, luminiscencia, etc), pueden estimarse los coeficientes de captura efectivos de la ecuación (1.98). Suponiendo valores de $\mu_n = 10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $\mu_p = \mu_n/10$, se obtienen las estimaciones presentadas en la tabla 1.1. Se observa que el valor de $\mu_i\tau N_R$ permanece aproximadamente constante para las distintas muestras del mismo tipo de dopaje. Podemos asociar el coeficiente de captura efectivo de huecos (electrones), obtenido para las muestras dopadas tipo n (p), con el coeficiente de captura de los enlaces colgantes cargados negativamente (positivamente). En este trabajo se asoció además el coeficiente de captura efectivo para electrones y huecos de las muestras intrínsecas con los coeficientes de captura de los enlaces colgantes neutros. Resultados teóricos más actuales indican que, en el material intrínseco, los enlaces colgantes cargados positiva y negativamente se encuentran en las mismas proporciones, pero no pueden despreciarse, ya que resultan al menos del mismo orden que los neutros. Por tanto, es probable que los coeficientes c_n^0 y c_p^0 reportados en la tabla se encuentren sobrevaluados, debido a que la concentración de defectos en este caso fue obtenida con la técnica ESR. Obsérvese que los coeficientes de captura de huecos resultan menores a los respectivos de electrones, lo cual está de acuerdo con que la movilidad (y por tanto la velocidad) de los huecos libres resultan menores a las de los electrones libres en a-Si:H (ver Eqs. (1.65), (1.81) y (1.82)). Si bien estos resultados fueron

Tabla 1.1: Estimación de los coeficientes de captura efectivos para a-Si:H [7].

	$e \rightarrow D^0$	$h \rightarrow D^0$	$e \rightarrow D^+$	$h \rightarrow D^-$
$\mu_{N,p}\tau N_R \text{ (cm}^{-1}\text{V}^{-1}\text{)}$	2.5×10^8	4.0×10^7	5.0×10^7	1.5×10^7
$c_{n,p}^e \text{ (cm}^3\text{s}^{-1}\text{)}$	4×10^{-8}	3×10^{-8}	2×10^{-7}	7×10^{-8}

obtenidos suponiendo que el movimiento de los portadores libres es balístico, lo cual puede no ser cierto para los materiales amorfos como el a-Si:H, valores de aproximadamente el mismo orden de magnitud se obtienen para los coeficientes de captura si se supone que el movimiento de los portadores libres es difusivo [7].

1.4.6 Equilibrio químico de la estructura de defectos

Puede parecer sorprendente aplicar conceptos de equilibrio térmico al Silicio amorfo, porque la fase amorfa de un sólido no es la fase de equilibrio. De todas formas, un subconjunto de los estados de enlace puede estar en equilibrio aún si la estructura completa no se encuentra en su estado de mínima energía. La llegada al equilibrio completa es impedida por las restricciones de los enlaces en la estructura atómica, como consecuencia de que se necesitaría el movimiento colectivo de muchísimos átomos para lograr el orden cristalino de largo alcance. Por el contrario, la creación y aniquilación de defectos requiere la cooperación de sólo unos pocos átomos. El diagrama de la figura 1.22 representa dos configuraciones de enlaces distintas del material, una de menor energía y una de mayor energía, separadas por una barrera de potencial E_B . Las propiedades de interés son el estado de equilibrio y la cinética de la reacción. El equilibrio es calculado a partir de las energías de formación de los distintos estados, minimizando la energía libre. El aspecto cinético es descrito por un tiempo de relajación requerido para que la estructura supere la restricción de los enlaces asociada con la barrera de potencial.

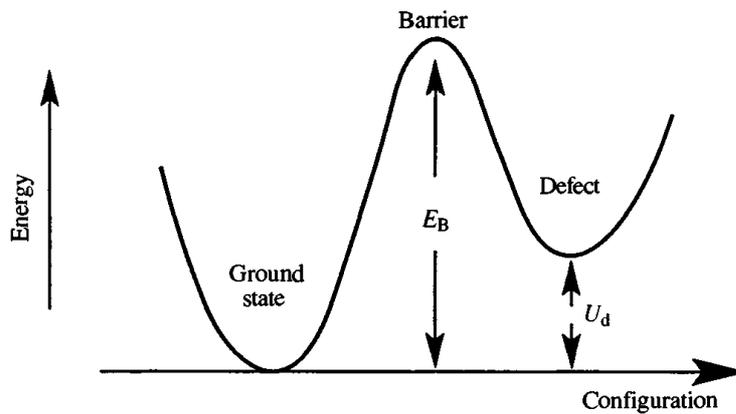
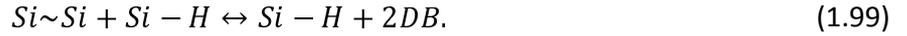


Figura 1.22: Diagrama de configuraciones del equilibrio entre dos estados separados por una barrera de energía de potencial [7].

El fenómeno de metaestabilidad en el a-Si:H está relacionado con las propiedades de equilibrio de los defectos. Alguna excitación externa induce defectos que pueden eliminarse con un recocido a 150-200 °C, que es la temperatura a la cual el equilibrio ocurre en unos pocos minutos. Supongamos la siguiente reacción de defectos propuesta por Stutzmann *et al.* [43], en la cual un enlace tensionado entre átomos de silicio ($Si \sim Si$) se rompe gracias al desplazamiento de un hidrógeno próximo, para dar lugar a dos enlaces colgantes (DB), que ocurriría, por ejemplo, cuando iluminamos al material luego de ser depositado [7]:



La excitación externa puede cambiar la tasa de reacción y el estado de equilibrio de la reacción de defectos. Los defectos son creados porque la excitación externa conduce la reacción de defectos lejos de su equilibrio inicial. Estos son creados por la recombinación de portadores fotogenerados más que por la absorción óptica. La evidencia para esta conclusión es que la creación de defectos también resulta de la inyección de carga sin iluminación, y porque la creación de defectos con la iluminación es suprimida con un voltaje inverso aplicado a través de la muestra que remueva el exceso de portadores. La recombinación libera unos 1.5 eV de energía que rompen un enlace débil para generar un defecto.

En la descripción de dos pozos de la figura 1.22, la excitación sobre la barrera en cualquier dirección puede en principio ser térmica o por una excitación externa. El efecto Staebler-Wronski corresponde a una excitación externa sobre la barrera desde el estado de menor energía al excitado inducido por la recombinación de portadores, y el recocido es una excitación térmica en el sentido inverso. El estado de equilibrio térmico ocurre cuando hay un balance entre las tasas de excitación térmica sobre la barrera en ambas direcciones. Cuando una iluminación intensa es mantenida por suficiente tiempo, las tasas directas e inversas se equilibran y el estado estacionario es alcanzado. A bajas temperaturas la densidad de defectos de estado estacionario es determinada por la excitación externa, mientras que a altas temperaturas las transiciones térmicas dominan. A temperaturas intermedias el efecto es una combinación de ambas excitaciones, de acuerdo con los resultados experimentales presentados en la figura 1.23, donde se observa que el número de defectos inducidos para una misma iluminación aumenta con la disminución de la temperatura.

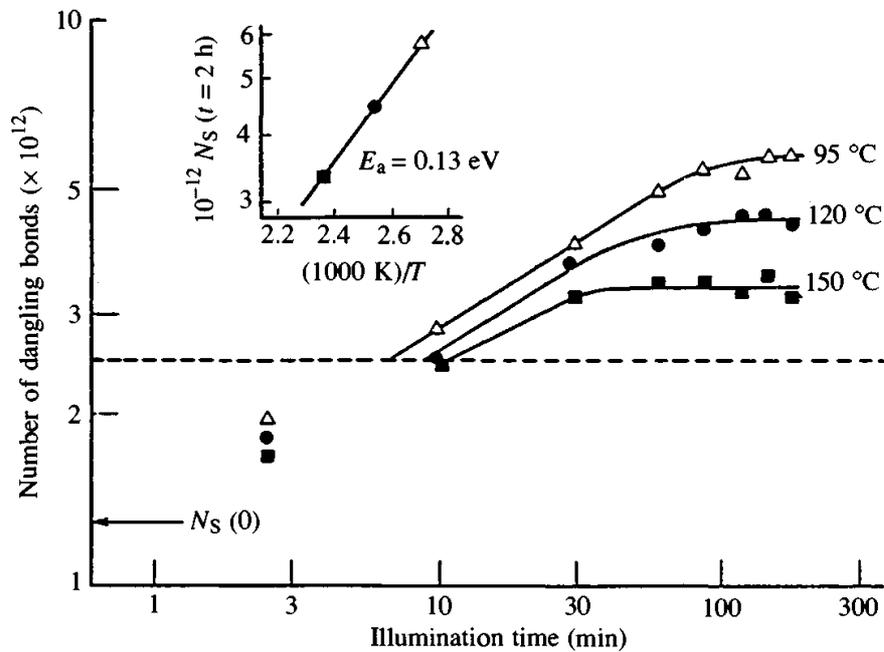


Figura 1.23: Dependencia temporal de la concentración de defectos (neutros) inducidos con luz a diferentes temperaturas, mostrando que el estado estacionario es alcanzado. El recuadro muestra la concentración de defectos en estado estacionario [7].

En el modelo de “grupo de defectos” (*defect pool model, DPM*) se plantean reacciones donde los enlaces tensionados que conforman la cola de banda de valencia se rompen gracias al hidrógeno para dar origen a enlaces colgantes de distintas cargas. A partir de argumentos termodinámicos y estadísticos, la densidad de estados profundos correspondiente al equilibrio térmico durante la deposición del material puede calcularse. En la figura 1.24 se presenta la obtenida por Powell y Deane [44] en función de la energía del primer electrón, donde se señala además la ocupación electrónica de cada uno de los estados en equilibrio térmico a distintas temperaturas. Obsérvese que la densidad de estados cargados supera a los neutros, es decir a aquellos que dan origen a la señal de EPR. Además, Powell y Deane son capaces de predecir el cambio que experimenta la densidad de estados profundos con el dopaje del material (es decir, con un cambio en la posición del nivel de Fermi). Con el dopaje tipo n aumenta significativamente la densidad de enlaces colgantes doblemente ocupados por electrones y disminuye la densidad de enlaces colgantes doblemente ocupados por huecos, mientras que con el dopaje tipo p ocurre justamente lo contrario (ver figura 1.25). Nótese que con el dopaje también disminuye levemente la densidad de defectos neutros, de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos con la técnica EPR [7].

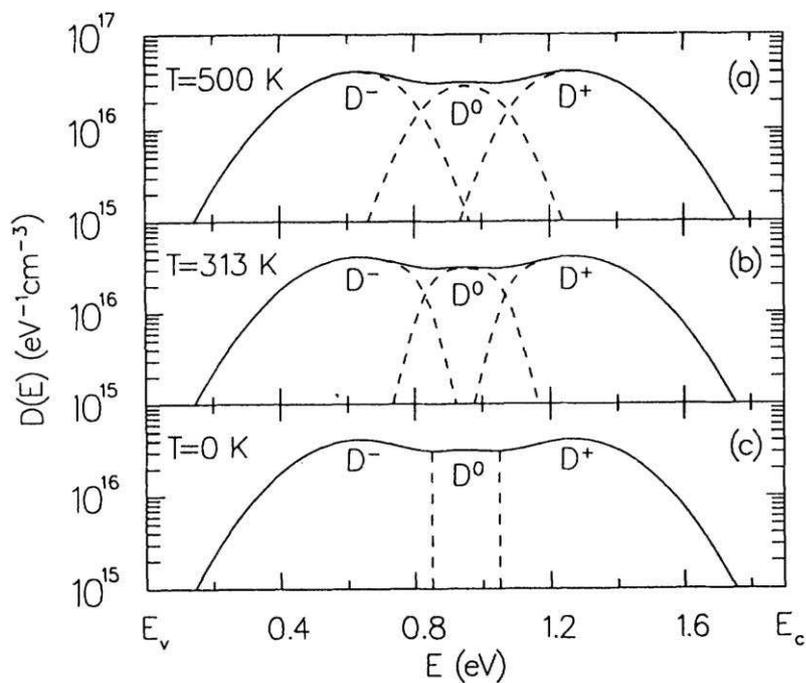


Figura 1.24: Densidad de estados profundos calculada para el a-Si:H intrínseco en función de la energía del primer electrón en equilibrio térmico a 500 K. Se grafica la ocupación electrónica de los estados para distintas temperaturas [44].

Schumm [45] ha extendido el análisis, para obtener la densidad de estados profundos de estado estacionario bajo una tasa de generación uniforme. Sus resultados indican que la iluminación produce un mayor aumento de los estados neutros en relación a los estados cargados, de forma tal que la densidad de estados en el estado estacionario del material no dopado, además de ser mayor a la de equilibrio térmico, se parece más a una única Gaussiana.

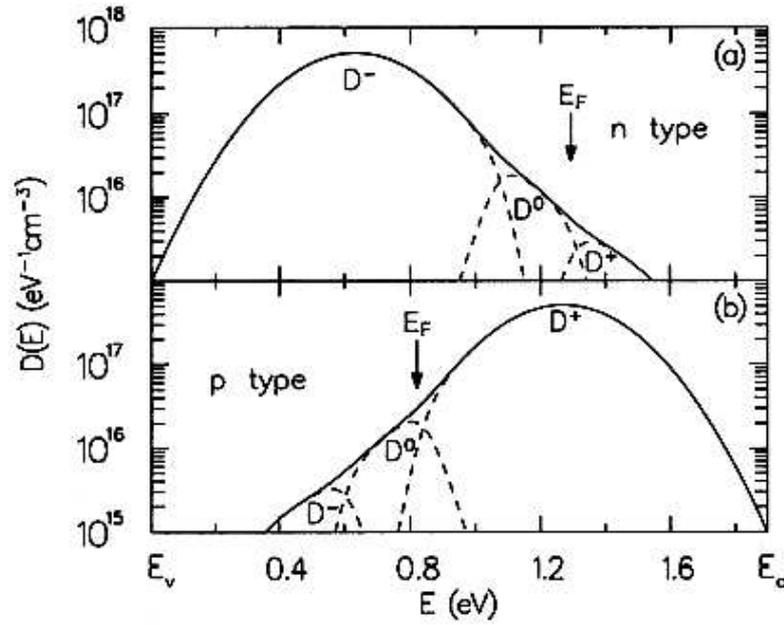


Figura 1.25: Densidad de estados profundos calculada para a-Si:H levemente dopado. El nivel de Fermi de equilibrio es desplazado 0.25 eV desde su posición en el material intrínseco (a) hacia mayores energías (tipo n) y (b) hacia menores energías (tipo p). Además, se presenta la ocupación de la misma a una temperatura $T = 313$ K [44].

1.4.7 Dependencia con la temperatura de los parámetros materiales

Se supone que las colas de bandas se originan por fluctuaciones en las posiciones atómicas relacionadas a los fonones (desorden térmico), y en el caso de las muestras amorfas también debido al desorden intrínseco de la estructura atómica. El efecto más importante del aumento del desorden es la disminución del gap (óptico), aunque también produce un aumento de la temperatura característica de las colas de bandas.

En la figura 1.26 presentamos mediciones del coeficiente de absorción del a-Si:H no dopado, para distintas temperaturas en la región próxima a la cola de Urbach [46]. La tendencia es clara, el coeficiente de absorción aumenta con la energía y también con la temperatura. Como mencionamos en la sección 1.4.3 para el a-Si:H resulta posible obtener, de la cola de Urbach para cada temperatura, el gap óptico E_G y la energía característica de la cola de banda de valencia $k_b T_V$. Los resultados experimentales de la figura pueden ajustarse muy bien con las siguientes expresiones teóricas:

$$E_G(T) = E_G^0 - \frac{\beta_G \hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_b T}\right) - 1}, \quad (1.100)$$

$$T_V(T) = \sqrt{(T_V^0)^2 + (\gamma_V T)^2}, \quad (1.101)$$

con una energía de fonón $\hbar \omega \approx 32.8$ meV, $\beta_G = 7.9$ y $\gamma_V = 1.14$ [7,46,47]. Nótese en las expresiones teóricas que el gap óptico disminuye con la temperatura, mientras que la temperatura característica

T_V aumenta con la temperatura. Es factible que el aumento del desorden ocasionado por el aumento de la temperatura también incremente la temperatura característica de la cola de banda de conducción, aunque esta no puede determinarse a partir de la cola de Urbach:

$$T_C(T) = \sqrt{(T_C^0)^2 + (\gamma_C T)^2}. \quad (1.102)$$

Debido a que los estados de la cola de banda de conducción corresponden a orbitales tipo S, estos se ven menos afectados por el aumento del desorden, por tanto $\gamma_C < \gamma_V$ [16].

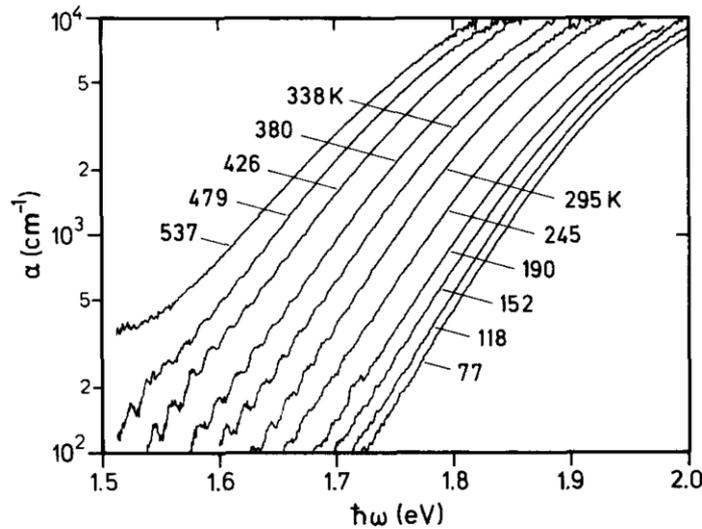


Figura 1.26: Coeficiente de absorción obtenido para una muestra de $7.7 \mu\text{m}$ de espesor de a-Si:H no dopado, mediante mediciones de transmitancia óptica [46].

En la figura 1.27 se presentan los valores de $\mu_N \tau$ y $\mu_P \tau$, medidos para distintas temperaturas con la técnica de tiempo de vuelo, para muestras de a-Si:H no dopadas y dopadas tipo p. Se observa un aumento con la temperatura proporcional a T^γ , donde el parámetro γ presenta bastante dispersión entre distintas muestras. Sus valores se encuentran entre 0 y 4, y generalmente los valores mayores se encuentran en muestras dopadas. Cuanto mayor es la temperatura, la mayor energía térmica disponible hace que los portadores puedan ser reemitidos desde estados localizados más profundos, por tanto disminuye el número de centros de recombinación. Si se desprecia este efecto, los resultados de la figura 1.27 junto a las ecuaciones (1.98) pueden servir para estimar la dependencia con la temperatura del cociente entre los coeficientes de captura y las movilidades de los portadores:

$$\frac{c_n^e}{\mu_n} = \frac{1}{\mu_N \tau N_R}; \quad \frac{c_p^e}{\mu_p} = \frac{1}{\mu_P \tau N_R}. \quad (1.103)$$

Obsérvese que la dependencia con la temperatura es la inversa de la correspondiente al producto de la movilidad de deriva y el tiempo de recombinación. Si se supone que el valor de las movilidades en los estados extendidos no depende de la temperatura, son los coeficientes de captura los que varían. Probablemente sean los estados cargados los que presenten una disminución de sus coeficientes de

captura con la temperatura de la forma $T^{-\gamma}$, con $2 < \gamma < 4$. Se ha observado experimentalmente que la sección de captura de una trampa de oro en silicio cristalino sólo varía con la temperatura cuando está cargada ($\sim T^{-2}$) [48].

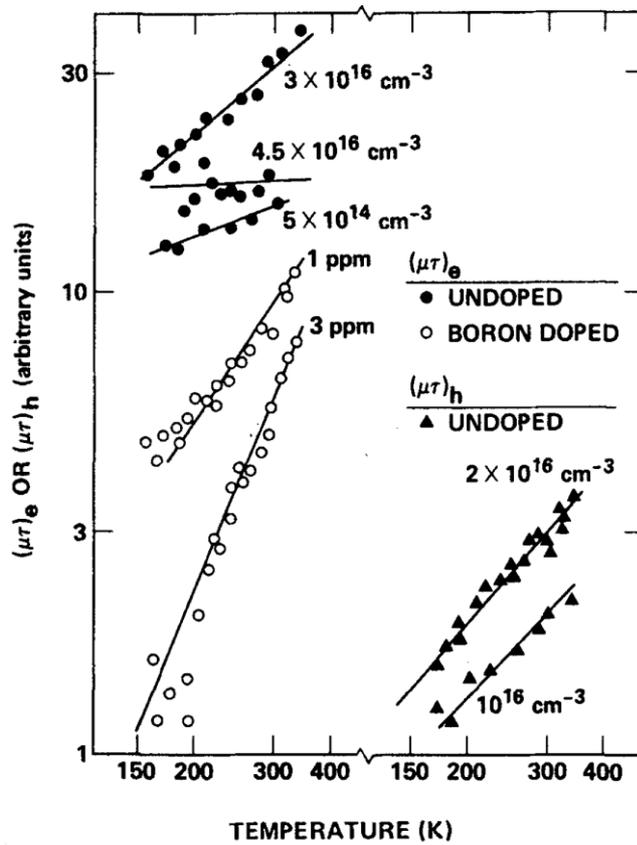


Figura 1.27: Mediciones TOF de $\mu_N\tau$ y $\mu_P\tau$ para muestras dopadas tipo p y no dopadas en función de la temperatura absoluta [49].

CAPÍTULO 2

IMPLEMENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LAS TÉCNICAS FOTOCONDUCTIVAS

Descripción general de los equipos y los procedimientos experimentales

2.1.1 Preparación de las muestras

La mayoría de las características de la estructura de la red de a-Si:H, y por tanto sus propiedades electrónicas, son definidas durante el crecimiento y desde luego dependen del proceso de deposición. La optimización del proceso de crecimiento produce películas que son bastante independientes del proceso de crecimiento específico. Las mejores películas son todas similares, mientras que las películas de baja calidad son defectuosas en muchas formas distintas. Hoy en día se sabe que la estructura electrónica es influenciada por reacciones de defectos (ver subsección 1.4.6) que ocurren dentro del material durante y después de la deposición, que son bastante independientes del proceso de crecimiento particular utilizado.

El método usual de depositar a-Si:H es por descomposición por plasma del gas silano (SiH_4), junto a otros gases agregados para efectuar el dopaje o para formar aleaciones. El silano se descompone en ausencia de plasma por encima de los 450 °C y la descomposición pirolítica de alta temperatura se utiliza para hacer silicio epitaxial o policristalino, pero las películas amorfas resultan de baja calidad debido a que esa temperatura es demasiado alta para retener el hidrógeno. La deposición de películas hidrogenadas a bajas temperaturas requiere una fuente de energía adicional para disociar las moléculas de silano, y este es el rol del plasma. Un esquema del equipo utilizado se presenta en la figura 2.1, en donde el plasma está confinado entre los electrodos paralelos. La deposición usualmente ocurre a una presión gaseosa de 0.1-1 Torr, ya que es la presión óptima para sostener el plasma. El reactor consiste en una entrada que permite el ingreso simultáneo de distintos gases, un sistema de vacío y la fuente de potencia para la descarga eléctrica de radiofrecuencia (RF). El proceso de deposición se conoce como deposición química de fase vapor asistida por plasma (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*, PECVD). La densidad de defectos depende de la temperatura del sustrato y de la potencia de RF. Esta última puede variarse por más de un factor de 10^3 . Las menores densidades de defectos se obtienen a baja potencia, cuando la temperatura del sustrato se encuentra entre los 200 y 300 °C. Existen técnicas similares cuya principal diferencia es la fuente de energía con la cual se disocia el gas Silano. En la técnica *photo-CVD* se utiliza luz ultravioleta (UV) para excitar directamente el Silano, o para transferir energía desde el vapor de mercurio introducido en la cámara. Alternativamente, el Silano puede ser disociado térmicamente en una parte caliente del reactor y luego dirigido hacia el sustrato más frío (*thermal-CVD*). Estas técnicas, al igual que otras, como el *sputtering* de Silicio en un plasma de Hidrógeno, luego de optimizadas producen a-Si:H con aproximadamente las mismas características generales [7].

En particular, las muestras de a-Si:H utilizadas esta Tesis fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio Corning 1737 por PECVD, a partir de Silano puro a un flujo de 40 sccm, una presión de la cámara

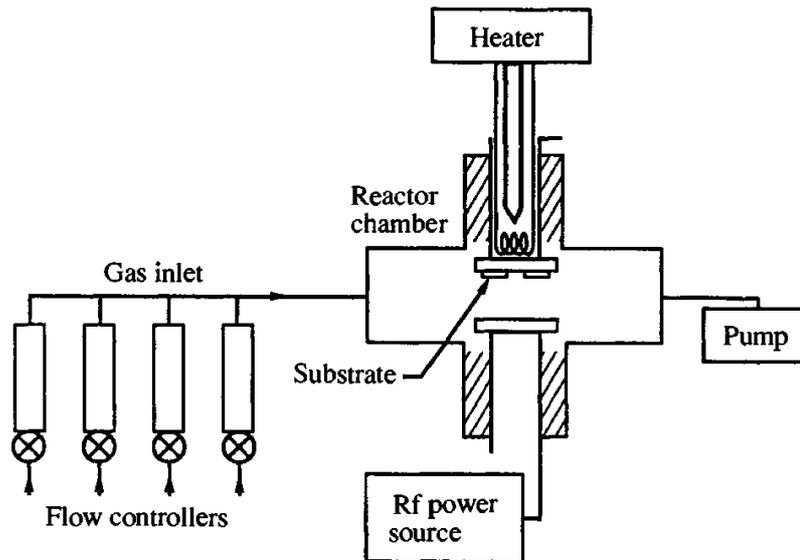


Figura 2.1: Diagrama de un reactor capacitivo para efectuar deposición química de vapor asistida por plasma (PECVD). El reactor cuenta con un sistema de vacío y un sistema de entrada de gases, que permite que distintos gases entren en forma simultánea a la cámara. El sustrato donde se deposita el material se ubica en uno de los electrodos del capacitor, que es alimentado por una fuente alterna de radiofrecuencias para ionizar al gas de la cámara. Una resistencia permite aumentar la temperatura del sustrato para aumentar la calidad del material depositado [7].

de 0.53 Torr y una frecuencia de excitación de 50 MHz. Luego se utilizó pintura de plata para depositar dos contactos de un centímetro de largo sobre la muestra, separados por un milímetro entre ellos. No cualquier metal produce contactos óhmicos con el a-Si:H [7,50]. Todas las técnicas fotoconductoras implementadas en este trabajo requieren una configuración coplanar de los contactos, como la presentada en la figura 2.2. Luego de la deposición de los contactos se efectúa un recocido de la muestra a 180 °C, que produce el comportamiento óhmico de los contactos necesario para la implementación de la mayoría de las técnicas fotoconductoras. Por último, la región situada entre los contactos es iluminada por al menos dos horas con una luz homogénea e intensa a la menor temperatura a la cual se le efectuarán mediciones de fotoconductividad, para evitar que la densidad de estados del material sufra cambios por efecto Staebler-Wronski durante las mediciones.

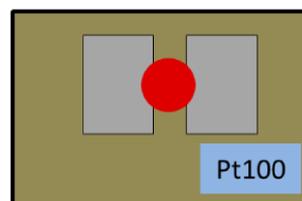


Figura 2.2: Esquema frontal de una muestra de a-Si:H depositada sobre vidrio. En plateado se han dibujado los electrodos coplanares, cuya región intermedia es iluminada generalmente por un láser de He-Ne (círculo rojo). En celeste se grafica la resistencia de platino Pt100 adherida al material para medir su temperatura.

2.1.2 Sistema de vacío y control de la temperatura

Todo arreglo experimental utilizado para la medición de la conductividad en un semiconductor debe poseer un buen control de la temperatura. En la figura 2.2 presentamos un diagrama frontal de la muestra de a-Si:H durante una medición de la fotoconductividad típica, donde la región situada entre los contactos es iluminada con un láser de He-Ne (círculo rojo). Para la medición de la temperatura se utiliza una resistencia de platino Pt100, que se adhiere a la muestra con pintura de plata. En la figura 2.3 presentamos a la muestra (en negro) sobre el portamuestras, que es de cobre debido a su buena conductividad térmica [51]. El aumento de la temperatura se produce con una resistencia calefactora que atraviesa la parte posterior del portamuestras. El portamuestras se encuentra en una cámara de acero inoxidable (ver figura 2.4), en la cual se hace vacío previamente a producir una modificación en la temperatura. Para ello la cámara se encuentra conectada a una bomba turbomolecular *Boc Edwards* modelo EXT70 y esta se encuentra conectada a una bomba mecánica *Pfeiffer Duo 2.5*. Las altas presiones las medimos con un manómetro Pirani *Cindelvac* y las bajas presiones con un manómetro de cátodo frío *Varian EYESIS MINI-ING*.

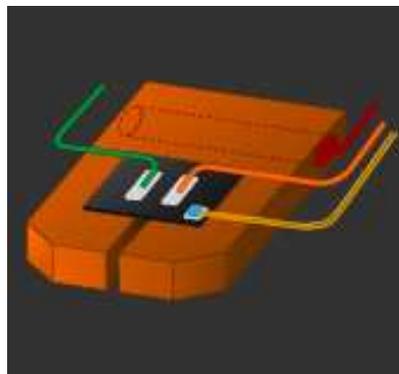


Figura 2.3: La muestra de a-Si:H ubicada sobre el portamuestras de cobre. Este presenta una abertura para que la luz que atraviese la muestra no se refleje en su superficie. Nótese la resistencia calefactora en rojo, situada en el cuerpo del portamuestras, utilizada para elevar la temperatura del material [51].

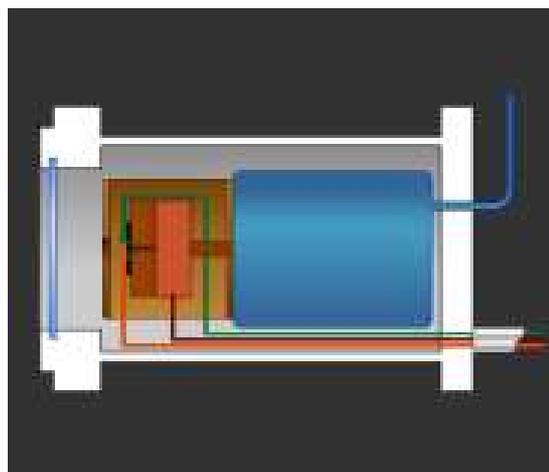


Figura 2.4: Vista en corte del crióstato, donde se encuentra el portamuestras, que contacta a través de un tornillo con el reservorio de aire líquido. El portamuestras se encuentra rodeado por un recipiente de cobre para lograr mayor uniformidad en la temperatura [51].

Sin un buen sistema de vacío, elevar la temperatura podría implicar una contaminación de la muestra, como consecuencia del aumento de la reactividad del material con la temperatura. Además, la disminución de la temperatura por debajo de la temperatura ambiente podría producir condensación del vapor de agua en la cámara, que podría producir un cortocircuito durante la medición de conductividad eléctrica. Más aún, la conductividad sufre grandes cambios cuando existen gases adsorbidos en la superficie del material (especialmente vapor de agua). Esta es una excelente ilustración de como un efecto superficial puede dominar completamente una medición de conductividad volumétrica (o de *bulk*). En la figura 2.5 presentamos una medición de la evolución de la conductancia cuando exponemos una muestra de a-Si:H en vacío a una atmosfera con un 20% de vapor de agua [52]. Se observa que la conductividad cambia en dos órdenes de magnitud. Los cambios pueden revertirse si se le hace un recocido a la muestra por encima de los 100 °C para expulsar todo el vapor de agua adsorbido. El efecto es debido a una curvatura de las bandas en la superficie inducida por la carga de las moléculas adsorbidas. Es conocido que el agua adsorbida actúa en esta forma, con propiedades de un donador de electrones. Debido a estas cuestiones, es recomendable aplicar todas las técnicas fotoconductoras en condiciones de vacío, luego de eliminar el vapor de agua adsorbido con un recocido [7,52]. Por tanto, el recocido térmico efectuado luego de la deposición de los contactos, tiene dos funciones: mejorar el carácter óhmico de los contactos y eliminar el vapor de agua adsorbido.

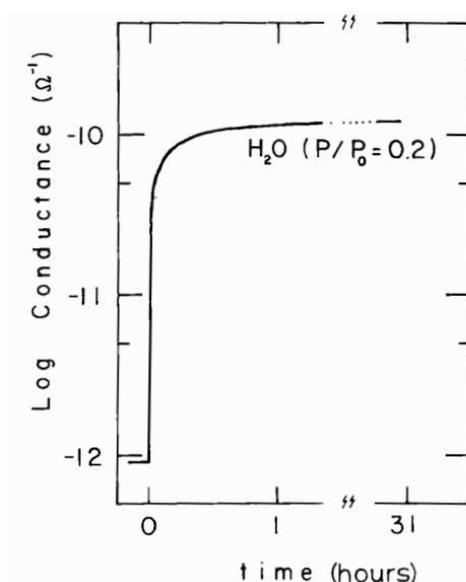


Figura 2.5: Cambio en la conductividad de una muestra no dopada de a-Si:H de 1.5 μm de espesor en vacío, al exponerla a una atmosfera con un 20% de humedad [52].

La cámara contiene un reservorio metálico que puede llenarse con aire o nitrógeno líquido para conseguir un baño térmico de baja temperatura. En la figura 2.4 lo hemos dibujado en azul [51]. Este se encuentra en contacto directo con el portamuestras por medio de un tornillo de cobre, y a su vez el portamuestras se encuentra rodeado de un recipiente de cobre que ayuda a homogeneizar la temperatura de la muestra. El recipiente de cobre presenta una pequeña abertura en la parte frontal que permite que la luz pase hacia la muestra. Mientras que la cámara se encuentra cerrada en la parte frontal con un vidrio transparente por la misma razón. En la figura 2.6 se presenta una imagen de la cámara vista desde afuera, mientras la muestra es iluminada con un láser [51]. En la esquina superior

izquierda, en negro, puede observarse el manómetro de cátodo frío. El control de la temperatura se efectúa mediante un controlador de procesos Novus N1200. Una de sus entradas se encuentra conectada a la resistencia Pt100 y otra a una fuente de voltaje continua variable que se fija alrededor de los 175 V. Una de sus salidas se conecta a la resistencia calefactora embutida en el portamuestras, que produce los aumentos de temperatura en la muestra por encima del baño térmico. Al trabajar en un rango de temperaturas altas no es necesario llenar el reservorio con aire o nitrógeno líquido, ya que el ambiente actúa como baño térmico.



Figura 2.6: Crióstato donde se encuentra la muestra. Un haz de luz láser atraviesa el vidrio de la cámara de acero inoxidable, y luego pasa por la pequeña abertura en el recipiente de cobre, utilizado para uniformizar la temperatura, hasta llegar a la muestra [51].

2.1.3 Iluminación

Para producir una tasa de generación significativa en el material es necesario que la energía de la luz sea superior al gap. El gap de movilidades del a-Si:H ronda los 1.8 eV, por lo que la luz roja proveniente de un láser de He-Ne de 1.96 eV es por demás adecuada. No es indispensable iluminar en todas las técnicas con una luz láser, sólo en aquellas donde existe un patrón de interferencia espacial. En estos casos se aprovecha la coherencia de la luz láser. Este tipo de técnicas además deben ser montadas sobre una mesa óptica para aislar los dispositivos ópticos de las vibraciones. Para técnicas en las que es recomendable que la tasa de generación sea baja, resulta conveniente usar una luz LED o agregarle una lente divergente al láser para lograr iluminar una mayor porción de la región entre los contactos, consiguiéndose de esa forma aumentar la densidad de corriente sin aumentar la tasa de generación. El laboratorio de semiconductores del IFIS-Litoral (Santa Fe, Argentina) cuenta con un láser de He-Ne (632.8 nm) Uniphase de 10 mW de potencia como fuente de luz coherente linealmente polarizada.

Para la determinación de la tasa de generación producida por la luz en el material se utilizó la siguiente ecuación aproximada:

$$G = F \frac{(1 - R_f)}{d} (1 - e^{-\alpha d}), \quad (2.1)$$

donde F es el flujo de fotones del haz, R_f el coeficiente de reflexión de la superficie frontal, d es el espesor de la muestra y α es el coeficiente de absorción para la luz incidente. La ecuación (2.1) corresponde a la generación promedio cuando sólo se tiene en cuenta la reflexión en la superficie frontal, es decir, supone que la luz en la superficie posterior resulta totalmente transmitida. El flujo de fotones del haz de luz incidente se mide utilizando un fotodiodo de silicio calibrado. R_f , d y α se calculan utilizando mediciones de reflectancia y transmitancia UV-Vis (400 - 1750 nm). Para el fotodiodo utilizado, la responsividad R_λ para $\lambda = 633$ nm es de $0.39 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$, y la sección transversal S de la luz láser al impactar sobre la muestra es de $\pi(0.2)^2 \text{ cm}^2$. En consecuencia, la relación entre la corriente medida en el fotodiodo I_{DC} y el flujo de fotones de la luz es:

$$F(\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}) = \frac{I_{DC} \cdot \lambda}{R_\lambda \cdot S \cdot h \cdot c} = 6.5 \times 10^{19} I_{DC}(\text{A}), \quad (2.2)$$

A continuación describimos brevemente el funcionamiento de los dispositivos ópticos utilizados en este trabajo. Se emplea un modulador electro-óptico como modulador de polarización y de fase del haz de luz, mientras que se utiliza un modulador acusto-óptico como modulador de la frecuencia del haz.

2.1.4 Modulador electro-óptico lineal.

Un modulador electro-óptico (*electro-optic modulator*, EOM) lineal (o celda de Pockels) es un dispositivo óptico en donde se utiliza el efecto Pockels (también llamado efecto electro-óptico lineal) para modificar la fase o la polarización de un haz de luz incidente. El efecto electro-óptico es el cambio en el índice de refracción que experimentan ciertos materiales a partir de la aplicación de un campo eléctrico. Esto es causado por fuerzas que distorsionan la posición, orientación y/o forma de las moléculas que constituyen el material. Cuando el cambio en el índice de refracción resulta directamente proporcional al campo eléctrico aplicado, estamos en presencia del efecto electro-óptico lineal (o efecto Pockels). En la figura 2.7 presentamos un esquema de un EOM lineal o celda de Pockels simple, produciendo un cambio en la polarización de un haz de luz linealmente polarizado, gracias a la aplicación de una diferencia de potencial entre sus electrodos. Obsérvese que el campo eléctrico aplicado al cristal tiene la misma dirección que el haz de luz, por tanto este consiste en un EOM longitudinal. El EOM utilizado en nuestras mediciones es un modulador transversal marca Quantum Technology (modelo 28, serie M00-251) de bajo voltaje, constituido por cuatro cristales de fosfato monoamónico (ADP) en serie (conectados eléctricamente en paralelo). En este caso el campo eléctrico en cada cristal es perpendicular a la dirección de propagación del haz de luz. Esta configuración permite disminuir la diferencia de potencial aplicada y corregir efectos térmicos no deseados.

Para evitar complejizar el análisis innecesariamente, suponemos un modulador longitudinal de ADP, ya que desde un punto de vista teórico elemental los resultados son equivalentes. En este caso, los índices de refracción sobre los ejes principales varían de la siguiente forma con el campo eléctrico aplicado ξ_0 :

$$\begin{cases} n_x \cong n_{or} - C_{ADP} \xi_0 \\ n_y \cong n_{or} + C_{ADP} \xi_0 \\ n_z = n_{er} \end{cases}, \quad (2.3)$$

donde C_{ADP} es una constante, mientras que n_{or} y n_{er} son los índices de refracción en las direcciones ordinaria y extraordinaria, respectivamente. Nótese en la figura 2.7 que el campo eléctrico se aplica en la dirección del eje óptico del material, es decir en la dirección para la cual no existe birrefringencia en ausencia del campo eléctrico. Las primeras dos ecuaciones son aproximadas debido a que dejan de ser válidas para campos eléctricos muy intensos [53,54]. En la figura 2.8 hemos dibujado los ejes horizontal X y vertical Y, junto a los ejes principales del cristal del EOM en la posición estándar, donde estos se encuentran a 45° con respecto a la vertical. En la posición estándar el EOM actúa como un modulador de la polarización para un haz de luz linealmente polarizado en la dirección X o Y.

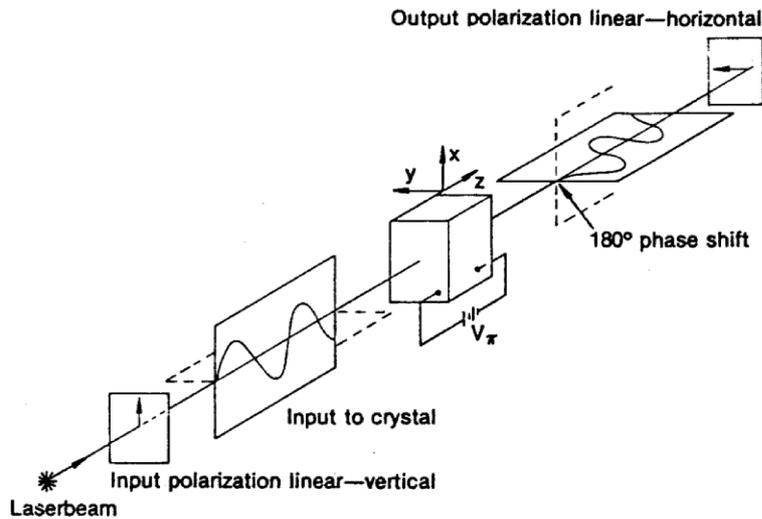


Figura 2.7: Cambio de fase de 180° y rotación del plano de polarización inducido por la aplicación de un voltaje a un cristal de una celda de Pockels [54].

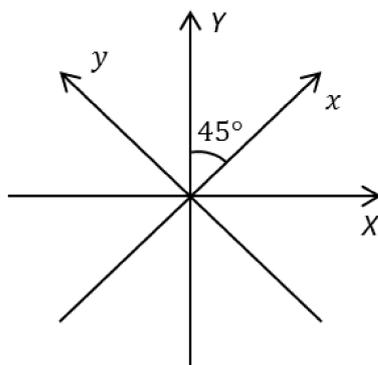


Figura 2.8: Ejes principales del cristal del EOM ubicados a 45° de la posición vertical. Cuando un haz de luz polarizado en la dirección X o Y ingresa al EOM, este produce un cambio en la polarización que depende del voltaje aplicado.

Una onda electromagnética monocromática coherente linealmente polarizada en la dirección vertical que viaja en la dirección z puede representarse por el siguiente par de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= E_0 \cos(kz - \omega t) \mathbf{j}, \\ \mathbf{B} &= \frac{\mathbf{k} \times \mathbf{E}}{\omega} = -\frac{kE_0}{\omega} \cos(kz - \omega t) \mathbf{i}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Como puede observarse en las ecuaciones (2.4), el campo magnético \mathbf{B} queda definido por el campo eléctrico \mathbf{E} , el vector de onda \mathbf{k} y la frecuencia angular ω . Por tanto, sólo basta con escribir la primera ecuación correspondiente al campo eléctrico para describir a la onda electromagnética, ya que la segunda queda determinada por esta y los otros parámetros mencionados. Conviene escribir el campo eléctrico incidente en el EOM, dado por la ecuación (2.4), en función de los ejes principales del cristal:

$$\mathbf{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \cos(kz - \omega t) \hat{x} + \frac{E_0}{\sqrt{2}} \cos(kz - \omega t) \hat{y}. \quad (2.5)$$

De acuerdo a las ecuaciones (2.3), el modulador electro-óptico produce un incremento de la fase en la dirección x proporcional al voltaje aplicado al cristal y un retardo de la fase en la dirección y de la misma magnitud, con lo cual se obtiene a la salida del modulador:

$$\mathbf{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \cos(kz - \omega t + \phi(V)) \hat{x} + \frac{E_0}{\sqrt{2}} \cos(kz - \omega t - \phi(V)) \hat{y} \quad (2.6)$$

Volviendo a los ejes de nuestro sistema inicial se tiene:

$$\mathbf{E} = E_0 \{ [\sin(kz - \omega t) \sin(-\phi(V))] \mathbf{i} + [\cos(kz - \omega t) \cos(\phi(V))] \mathbf{j} \}. \quad (2.7)$$

Obsérvese por ejemplo que cuando $\phi(V) = \pi/4$ obtenemos una luz polarizada circularmente a la salida del modulador, y para $\phi(V) = \pi/2$ se obtiene luz polarizada linealmente en la dirección horizontal.

Para utilizar al EOM como modulador de fase basta con rotar 45° el modulador respecto de la posición estándar, para hacer coincidir la dirección de polarización de la luz con uno de los ejes principales del cristal. En este caso se tiene:

$$\mathbf{E} = E_0 \cos(kz - \omega t \pm \phi(V)) \mathbf{j}, \quad (2.8)$$

donde el signo depende del eje principal elegido.

2.1.5 Modulador acusto-óptico

Un modulador acusto-óptico (*acousto-optic modulator*, AOM), también conocido como celda de Bragg, utiliza el efecto acusto-óptico para difractar y modificar la frecuencia de un haz de luz coherente

usando ondas acústicas (usualmente radiofrecuencias). Un transductor piezoeléctrico es adherido a un material transparente (ver figura 2.9). Una señal eléctrica oscilante hace vibrar al transductor, lo cual crea ondas acústicas en el material. Estas ondas planas periódicas de expansión y compresión producen un cambio periódico del índice de refracción. La luz incidente es dispersada por el material e interfiere de forma similar a la difracción de Bragg en un sólido.

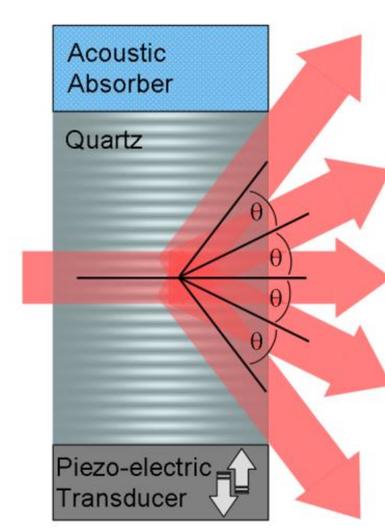


Figura 2.9: Imagen que ilustra el funcionamiento de un modulador acusto-óptico donde con un transductor piezoeléctrico se genera una onda acústica viajera en un material transparente, haciendo que el haz de luz monocromático que lo atraviesa se difracte en varios órdenes [55].

Varios haces de luz emergen a los distintos ángulos θ_m dados por la siguiente ecuación:

$$2 \lambda_s \sin(\theta_m) = m \lambda_l \quad (2.9)$$

donde λ_s es la longitud de la onda acústica, λ_l la longitud de onda de la luz en el medio y $m = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$ es el orden de difracción. Una diferencia con la difracción de Bragg es que la luz es dispersada desde planos en movimiento. Una consecuencia de esto es que la frecuencia del rayo difractado, f_m^{out} , se ve modificada por el efecto Doppler de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$f_m^{out} \rightarrow f^{in} + m f^s, \quad (2.10)$$

donde f^s es la frecuencia de la onda acústica [56]. Generalmente se utilizan los haces difractados a primer orden ($m = \pm 1$), ya que estos pueden hacerse más intensos que los órdenes superiores. La eficiencia máxima en el primer orden ocurre cuando el haz incidente y el difractado de primer orden son ajustados para formar ángulos simétricos con respecto al frente de onda acústico. El rango de desplazamiento de la frecuencia de la onda acústica para el modulador acústico utilizado (AOM-404A1, IntraAction Corp.) va aproximadamente desde los 34 MHz a los 46 MHz [57].

Técnicas fotoconductoras de estado estacionario

2.2.1 Fotoconductividad de estado estacionario (SSPC)

La más simple de las técnicas fotoconductoras es sin duda la fotoconductividad de estado estacionario (*steady-state photo-conductivity*, SSPC), donde se ilumina la región entre los contactos con una iluminación espacialmente uniforme y constante en el tiempo. La fotoconductividad en este caso viene dada por la ecuación (1.49), que puede reescribirse de la siguiente forma:

$$\sigma_0 = q(\mu_N + \mu_P)N_0 = q(\mu_N + \mu_P)G_0\tau \cong q\mu_N N_0. \quad (2.11)$$

La última aproximación es válida para un material tipo n, como el a-Si:H no dopado. Para obtener la fotoconductividad se mide inicialmente la conductividad al iluminar uniformemente la región situada entre los contactos, σ_{ss} , y luego se mide la conductividad a oscuras, σ_d . La resta entre ambas cantidades corresponde a la fotoconductividad:

$$\sigma_0 = \sigma_{ss} - \sigma_d. \quad (2.12)$$

La conductividad es el cociente entre la densidad de corriente J y el campo eléctrico ξ_0 en la muestra. El campo eléctrico se obtiene al dividir la diferencia de potencial aplicada entre los electrodos, ΔV , por su separación, L (de 0.1 cm en nuestro caso):

$$\xi_0 = \frac{\Delta V}{L}. \quad (2.13)$$

La densidad de corriente se obtiene al dividir la corriente I por la sección transversal A de la región iluminada de la muestra:

$$J = \frac{I}{A}. \quad (2.14)$$

La sección transversal corresponde al rectángulo de dimensiones dadas por el espesor de la muestra, d , y la longitud de la región iluminada en la dirección perpendicular a la corriente. Cuando iluminamos la muestra con el haz de luz láser de He-Ne, $A \cong d \times 0.4 \text{ cm}^2$.

En la figura 2.10 se presenta un esquema de las configuraciones que se pueden utilizar para medir la fotoconductividad. La intensidad del haz de luz láser se puede atenuar inicialmente en mayor o menor medida con un filtro neutro de densidad óptica variable (*neutral density filter*, NDF), luego se utiliza un espejo (M) para direccionar el haz hacia la región de la muestra situada entre los contactos. Aplicamos una diferencia de potencial constante entre los contactos y medimos la corriente inducida con un electrómetro. También medimos la corriente a oscuras para efectuar la resta (2.12), aunque para materiales muy fotoconductoras como el a-Si:H, esta resulta ser órdenes de magnitud inferior y

por tanto puede despreciarse en la mayoría de los casos. Esta fue la configuración que utilizamos en las mediciones presentas en el capítulo 4. Otra configuración alternativa para medir la fotoconductividad, sin la necesidad de restar la conductividad a oscuras, es utilizar un disco ranurado (chóper) para bloquear periódicamente el haz de luz (Ch en la figura 2.10) a una baja frecuencia, y medir la corriente inducida a la frecuencia fundamental con un amplificador sincrónico (*lock-in*). Cuando la frecuencia de chopeo es suficientemente baja, se puede despreciar el transitorio ocurrido ante un cambio abrupto en la iluminación. Por tanto, la señal corresponde a una señal cuadrada cuyo primer armónico presenta una amplitud de $2(I_{SS} - I_d)/\pi$ (ver figura 2.11). Si la señal de entrada al *lock-in* corresponde a una señal sinusoidal de amplitud A a una frecuencia igual o múltiplo de la frecuencia de referencia, el *lock-in* arroja el valor RMS de la señal, dado por $A/\sqrt{2}$. Por tanto, de la señal RMS medida con el *lock-in* a la frecuencia fundamental $|I_{\omega}^{RMS}|$ se puede obtener la fotocorriente I_0 de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$|I_0| = |I_{SS} - I_d| = \frac{\pi |I_{\omega}^{RMS}|}{\sqrt{2}}. \quad (2.15)$$

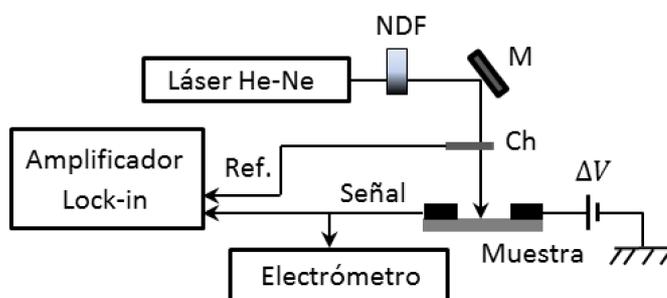


Figura 2.10: Dos configuraciones típicas para medir la fotoconductividad utilizando un láser de He-Ne enfocado en la muestra con la ayuda de un espejo (M). En la primera se mide la corriente continua con un electrómetro, mientras que en la segunda modulamos el haz con un chóper (Ch) a una baja frecuencia, para obtener una señal alterna cuyo primer armónico se mide con un amplificador *lock-in* para la determinación de la fotoconductividad.

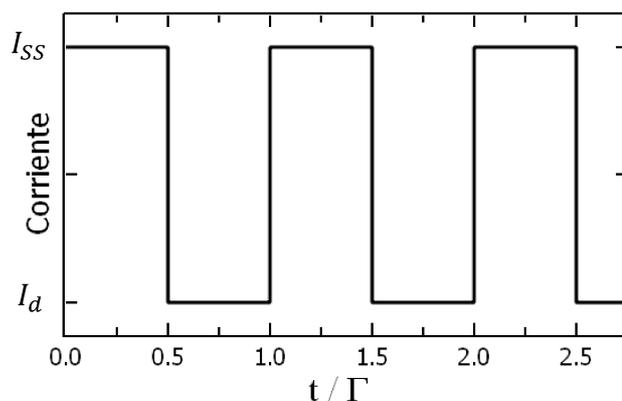


Figura 2.11: Señal obtenida al modular a una baja frecuencia un haz de luz que incide sobre la muestra con un chóper, mientras se aplica una diferencia de potencial constante entre los contactos.

Posiblemente uno de los trabajos más completos que existe en la bibliografía sobre la fotoconductividad de estado estacionario en el a-Si:H es el de Merazga *et. al.* [25], donde los autores son capaces de reproducir las principales características de las mediciones de fotoconductividad efectuadas por Fritzsche *et al.* para muestras de a-Si:H de distinto dopaje [58]. Para ello, Merazga *et. al.* utilizan una simulación numérica que incluye el mecanismo de captura (y emisión) múltiple de los portadores libres en (y desde) los estados localizados, como así también la conducción de electrones por *hopping* en los estados localizados de la cola de banda de conducción. Para los estados profundos Merazga *et al.* utilizan la densidad de estados deducida por Powell y Deane a partir de su modelo de “grupo de defectos” (ver sección 1.4.6) [44]. En la figura 2.12 se presentan las mediciones efectuadas por Fritzsche, correspondientes a la fotoconductividad normalizada, σ_0/qG_0 , medida para distintas temperaturas. En el caso no dopado pueden distinguirse cuatro regiones: la región (I) a muy bajas temperaturas ($T < 50$ K), donde SSPC resulta independiente de la temperatura; la región (II) a temperaturas intermedias ($50 \text{ K} < T < 150$ K), donde SSPC aumenta con el incremento de la temperatura varios órdenes de magnitud, mostrando una energía de activación bien definida; la región (III) a temperaturas relativamente altas, donde SSPC satura y eventualmente decrece con el incremento de temperatura, mostrando un *quenching* térmico; y finalmente la región (IV) a altas temperaturas ($T > 300$ K) donde SSPC incrementa rápidamente con la temperatura.

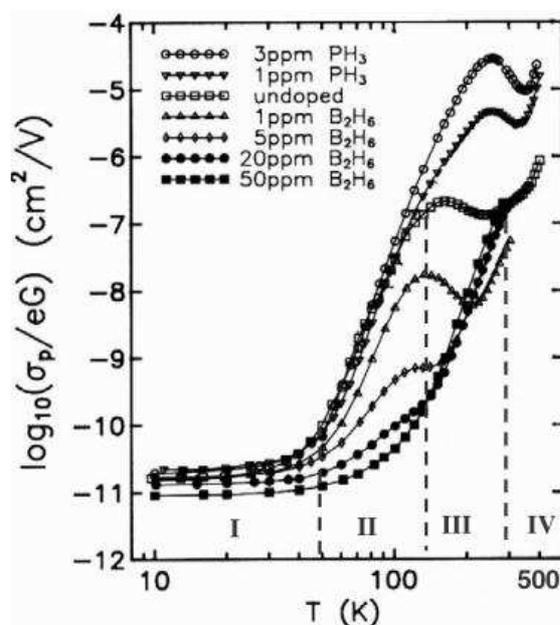


Figura 2.12: Dependencia con la temperatura de σ_0/qG_0 , en escala logarítmica, para a-Si:H no dopado, dopado tipo p y dopado tipo n. La concentración de dopantes en el plasma es indicada. Las muestras fueron expuestas por 30 minutos a una iluminación de 70 mWcm^{-2} , $\hbar\omega = 2 \text{ eV}$, previamente a la medición [58].

En las figuras 2.13 y 2.14 se presentan los resultados obtenidos con la simulación numérica para $G = 10^{20} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ [25]. Para observar la contribución relativa del *hopping* electrónico a la fotoconductividad en función de la temperatura, se presenta en la figura 2.13 la fotoconductividad σ_{ph}/qG (símbolo \circ), junto a la fotoconductividad obtenida sin incluir la contribución del *hopping*, σ_{conv}/qG (línea continua). También se muestran las dos componentes de la fotoconductividad, la

conducción en los estados extendidos (σ_{ext}/qG con el símbolo ●) y la conducción electrónica por *hopping* en los estados localizados de la CBT (σ_{hop}/qG con el símbolo +), para examinar la contribución relativa de cada una. La fotoconductividad total puede ser aproximada por la fotoconductividad por *hopping* ($\sigma_{ph} \sim \sigma_{hop}$) en el rango de temperaturas inferiores a los 110 K, mientras que por encima de esta temperatura la contribución del *hopping* electrónico a la fotoconductividad puede ser despreciada ($\sigma_{ph} \sim \sigma_{conv}$).

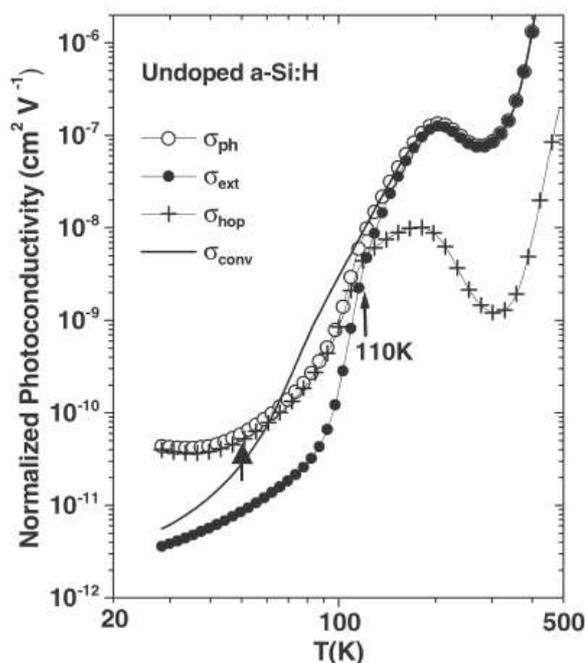


Figura 2.13: Simulación de la dependencia con la temperatura de σ_{ph}/qG para a-Si:H no dopado (símbolo ○), junto con la contribución exclusiva de los estados extendidos (símbolo ●) y la correspondiente al *hopping* electrónico en la CBT (símbolo +). La línea sólida corresponde al resultado obtenido con la simulación más típica que sólo tiene en cuenta la conducción en los estados extendidos [25].

La fotoconductividad simulada en la figura 2.14 en la región de *quenching* térmico (III), que incluye el máximo y el mínimo local, muestra una dependencia similar con la temperatura y el dopaje que las obtenidas experimentalmente (figura 2.12). Al alterar el dopaje suavemente desde tipo p a tipo n, pasando por el caso no dopado, esta característica del *quenching* térmico se corre hacia temperaturas superiores y mayores valores de fotoconductividad. Para estudiar esta región no es necesario incluir la conductividad por *hopping*. Previamente, Tran [35] estudió esta característica en detalle mediante una simulación numérica y concluyó que el máximo y mínimo aparecen en SSPC cuando la principal fuente de recombinación de los electrones pasa de ser la cola de banda de valencia a los estados profundos, presentando estos últimos un coeficiente de captura mayor. El modelo de la densidad estados utilizado correspondiente a los defectos (Figs. 1.24 y 1.25) muestra que las densidades de defectos D^+ y D^0 , principales centros de recombinación, decrecen cuando el dopaje es suavemente alterado desde el dopaje tipo p al tipo n. Esa es la principal razón por la cual SSPC incrementa con el dopaje tipo n en la región de *quenching* térmico. Para obtener *quenching* térmico a mayores grados de dopaje tipo n, SSPC requiere mayores temperaturas para compensar el decrecimiento de los centros de

recombinación D^+ y D^0 , mediante el incremento de las funciones ocupación de estos estados. Los primeros análisis de la fotoconductividad mediante el modelo de captura y emisión múltiple fueron efectuados por Simmons y Taylor [59,60].

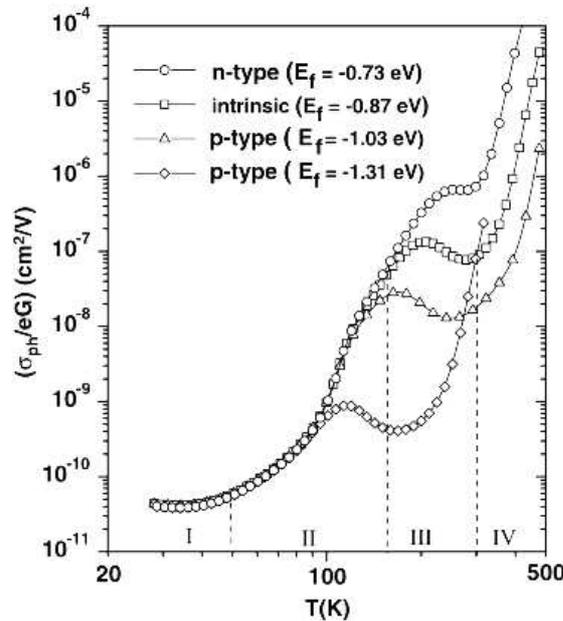


Figura 2.14: Simulación de la dependencia con la temperatura de σ_{ph}/qG para a-Si:H no dopado y dopado en diferentes grados, de acuerdo a la posición del nivel de Fermi indicada (desde E_C) [25].

SSPC para el material no dopado en la región (I) resulta independiente de la temperatura, y el comienzo de la dependencia con la temperatura se da a los 50 K, de acuerdo con el resultado experimental de la figura 2.12. Aunque los resultados de la simulación no evidencian dependencia alguna con el dopaje en la región (I), los resultados experimentales muestran un desplazamiento hacia menores valores de fotoconductividad causados por el dopaje tipo p. Merazga *et al.* conjeturan que esto es debido a no haber incluido la conducción por *hopping* de los huecos en la cola de banda de valencia. Longeaud y Tobbeche, en su relativamente reciente trabajo [61], incluyen además la contribución del *hopping* de los huecos, aunque utilizan el modelo simplificado de los dos estados (ver sección 1.3.3) para modelar los estados profundos y analizan únicamente los resultados para el material no dopado.

La fotoconductividad se suele escribir en función del parámetro γ_σ , que depende primordialmente de la temperatura:

$$\sigma_0 \propto G_0^{\gamma_\sigma(T)}. \quad (2.16)$$

γ_σ presenta una ligera dependencia con la generación que puede ser despreciada para el cálculo de la derivada de σ_0 con respecto a la generación:

$$\frac{\partial \sigma_0}{\partial G} \cong \frac{\gamma_\sigma \sigma_0}{G_0}. \quad (2.17)$$

En la figura 2.15 se presenta la dependencia con la temperatura del parámetro γ_σ para dos tasas de generación distintas, junto a la fotoconductividad normalizada para una muestra de a-Si:H no dopado. Se observa que en la región de *quenching* térmico el parámetro γ_σ presenta un máximo, y además es en la única región donde su valor excede la unidad. La gráfica fue tomada del trabajo de Tran [35]. Si despreciamos el mecanismo de *hopping* entre los estados localizados, para que γ_σ resulte mayor a la unidad necesariamente deben existir dos regiones de la DOS con distintos coeficientes de captura electrónicos [60,62,63]. En este caso, la fotoconductividad se debe exclusivamente a la conducción en los estados extendidos, por tanto:

$$\sigma_0 = q\mu_n(n_0 - n_e) + q\mu_p(p_0 - p_e) \cong q\mu_n n_0 + q\mu_p p_0 = \sigma_{ss} \cong q\mu_n n_0, \quad (2.18)$$

donde la primera aproximación es válida siempre que la iluminación sea suficientemente intensa y la temperatura no sea demasiado alta, mientras que la segunda es válida para el a-Si:H dopado tipo n o no dopado.

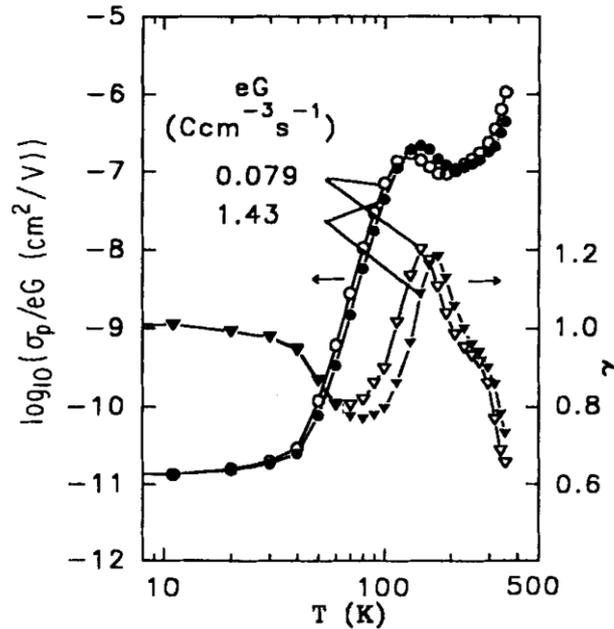


Figura 2.15: Dependencia con la temperatura de la fotoconductividad normalizada y del exponente γ_σ de una muestra de a-Si:H no dopado para dos valores de la tasa de generación [35].

Schmidt *et. al.* [64] encuentran que, bajo ciertas suposiciones, la medición de la fotoconductividad y del parámetro γ_σ para distintas tasas de generación y/o temperaturas pueden utilizarse para hallar la DOS en el gap de un semiconductor (en la mitad superior o inferior del gap, dependiendo de su dopaje). En principio debe ser un semiconductor cuyo mecanismo de transporte, recombinación y termalización sea el de captura y emisión múltiple de portadores. Además debe ser un semiconductor

cuya fotoconductividad sea dominada únicamente por un portador, es decir, para el cual se verifique la siguiente desigualdad $\mu_n n \gg \mu_p p$ (o la relación inversa), y también todos los estados localizados en este material deben ser monovalentes y poseer el mismo coeficiente de captura (en la subsección 3.1.5 observamos que esta condición puede relajarse). Hemos observado que, para el a-Si:H no dopado, se verifican las primeras dos condiciones por encima de los 110 K siempre que la tasa de generación sea suficientemente alta. La tercera condición es la más restrictiva, que estrictamente no se verifica en a-Si:H. A continuación presentamos las fórmulas de Schmidt *et al.* para un material tipo n:

$$N(E_{tn}) = \frac{q \mu_n G_0}{k_b T c_n \sigma_{ss}} \left(\frac{1}{\gamma_\sigma} - 1 \right), \quad (2.19)$$

$$E_{tn} \cong E_c - k_b T \ln \left(\frac{q \mu_n N_c}{\sigma_{ss}} \right), \quad (2.20)$$

donde E_{tn} es el cuasi-nivel de Fermi electrónico de la carga atrapada, es decir la energía para la cual la tasa de emisión electrónica hacia el borde de movilidades resulta igual a la tasa de captura de electrones libres. Modificando la temperatura y la tasa de generación podemos modificar el valor de E_{tn} , para obtener valores de la densidad de estados a distintas energías. En la figura 2.16 presentamos los resultados obtenidos por Schmidt *et al.* con una simulación numérica [64], para una densidad de estados correspondiente a un material dopado tipo n, que verifica estrictamente las tres condiciones necesarias para la validez de las fórmulas. Se observa que el acuerdo es muy bueno, y que casi la totalidad de la DOS en la mitad superior del gap puede ser evaluada. Para obtener las ecuaciones correspondientes a un material dopado tipo p, debemos reemplazar n por p en las ecuaciones (2.19) y en este caso podríamos estimar la DOS en la mitad inferior del gap.

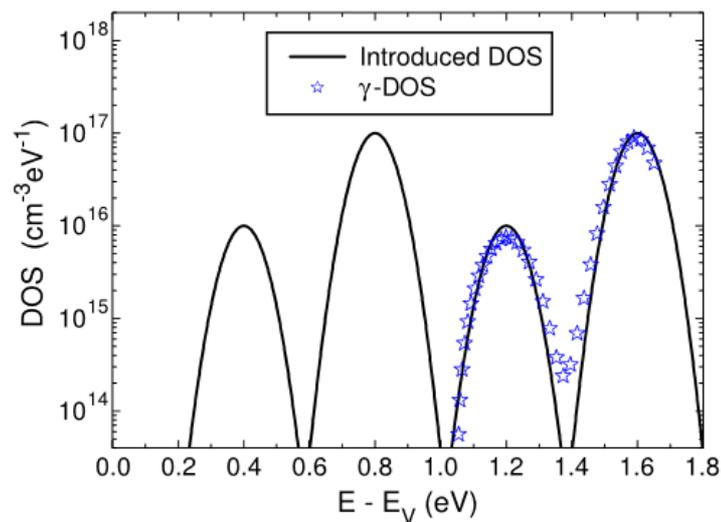


Figura 2.16: Reconstrucción de una DOS correspondiente a un material cristalino dopado tipo n utilizando el par de ecuaciones (2.19) y (2.20). El material verifica estrictamente las tres condiciones necesarias mencionadas en el texto para la validez de las ecuaciones [65].

2.2.2 Fotoconductividad modulada en el tiempo (MPC)

La tasa de generación para la fotoconductividad modulada (*modulated photo-conductivity*, MPC), también llamada fotoconductividad resuelta en frecuencia (*frequency-resolved photoconductivity*, FRPC) es:

$$G = G_0 + \Delta G_0 \cos(\omega t), \tag{2.21}$$

donde $\Delta G_0 \ll G_0$. La forma más usual de conseguir esta tasa de generación es a través de la configuración presentada en la figura 2.17. El haz de luz láser linealmente polarizado pasa inicialmente por un filtro neutro de densidad variable (NDF) que permite atenuar la intensidad del haz en un amplio rango de valores. Luego el haz pasa por un modulador electro-óptico (EOM) ubicado en la posición estándar, es decir que actúa como modulador de la polarización del haz. A la salida del mismo se coloca un polarizador lineal (LP) situado en la dirección de la polarización inicial del haz (o en su posición perpendicular). El sistema compuesto por el EOM junto al polarizador lineal a la salida del mismo, actúa como un modulador de la intensidad del haz. Luego de atravesar el polarizador, el haz es dirigido hacia la región de la muestra ubicada entre los contactos eléctricos con la ayuda de un espejo (M). La oscilación de la intensidad de la luz se consigue insertando una señal oscilante al modulador electro-óptico. Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos de la muestra, se induce una corriente alterna como consecuencia de la oscilación en la intensidad de iluminación, que puede ser medida con un amplificador *lock-in*.

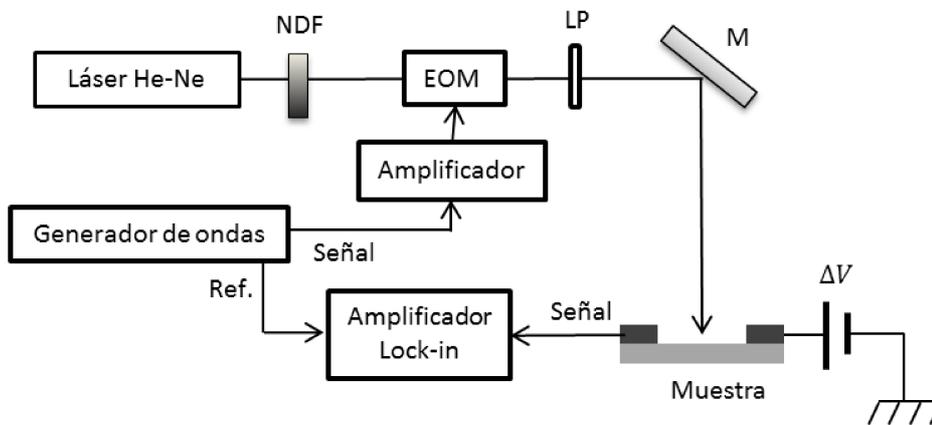


Figura 2.17: Configuración típica para efectuar mediciones de fotoconductividad modulada. El modulador electro-óptico (EOM) junto al polarizador lineal actúan como un modulador de intensidad del haz. Al insertar una señal oscilante al EOM, se obtiene la oscilación de la intensidad de la luz que origina una oscilación de la corriente en la muestra producida al aplicar una diferencia de potencial constante entre los contactos.

El flujo de fotones a la salida del polarizador lineal situado en la posición vertical resulta, de acuerdo a la ecuación (2.7):

$$F_Y = \frac{E_0^2 c \varepsilon_0}{\hbar \omega} \langle \cos^2(kz - \omega t) \rangle \cos^2(\phi(V)) = \frac{\varepsilon_0}{2 \hbar k} E_0^2 \cos^2(\phi(V)). \quad (2.22)$$

Como $\phi(V) \propto V$, si insertamos un potencial $V(t) = V_0 + \Delta V \cos(\omega t)$, obtenemos $\phi(t) = \phi_0 + \Delta \phi \cos(\omega t)$. Debido a que $\cos^2(\phi(t))$ resulta ser entonces una función periódica, esta puede ser reescrita utilizando un desarrollo en series de Fourier, $\cos^2(\phi(t)) = \sum_{i=0}^{+\infty} A_i \cos(i\omega t + B_i)$. Puede demostrarse que sólo las primeras dos componentes de la sumatoria influyen en la corriente inducida a la frecuencia fundamental ω , por tanto obviamos incluir el resto de los términos de aquí en más. Debemos elegir V_0 y ΔV de tal forma que $\Delta F_0 \ll F_0$:

$$F_Y \cong F_0 + \Delta F_0 \cos(\omega t + B_j) = F_0 + \Delta F_0 \cos(\omega t). \quad (2.23)$$

Hemos hecho $B_j = 0$ en la última igualdad, ya que basta con redefinir el origen de la coordenada temporal para que esto se verifique. Reemplazando la expresión (2.23) en la ecuación (2.1) se obtiene la tasa de generación (2.21).

Las concentraciones de portadores presentan la misma dependencia funcional que la tasa de generación. Por tanto, vienen dadas por las ecuaciones (1.27) y (1.28) con $k = 0$ y $\Omega = \omega$. Como la tasa de generación resulta independiente de la coordenada espacial, el campo eléctrico también debe serlo. Por tanto, de la ecuación (1.12) se obtiene que:

$$\Delta N_\omega = \Delta P_\omega. \quad (2.24)$$

En este caso, las frecuencias de la sección 1.2.8 resultan expresiones más sencillas:

$$W_1^N = j\omega + \frac{1}{\tau'_N}, \quad (2.25)$$

$$W_1^P = \frac{1}{\tau'_p}, \quad (2.26)$$

$$W_2^N = \frac{1}{\tau'_N}, \quad (2.27)$$

$$W_2^P = j\omega + \frac{1}{\tau'_p}, \quad (2.28)$$

La fotocorriente total inducida por la tasa de generación (2.21) resulta ser, utilizando una teoría de perturbaciones a primer orden, la suma de una corriente continua más una corriente alterna armónica de la misma frecuencia:

$$J = (\sigma_0 + \Delta\sigma_\omega e^{j\omega t})\xi_0 = J_0 + \Delta J_{MPC} e^{j\omega t} = \sigma_0 \xi_0 + q(\mu_N^1 + \mu_P^1) \Delta N_\omega \xi_0 e^{j\omega t}, \quad (2.29)$$

donde $\Delta\sigma_\omega$ corresponde a la ecuación (1.50) con $\Omega = \omega$. Reemplazando la ecuación (1.45) en (2.29), haciendo $g_\Omega = \Delta G_0$, $\Omega = \omega$ y utilizando las expresiones (2.25)-(2.28) se obtiene la densidad de corriente inducida en la muestra a la frecuencia fundamental; cuyo módulo y la tangente de su fase resultan:

$$|\Delta J_{MPC}| = \frac{q(\mu_N^1 + \mu_P^1) \Delta G_0 \xi_0}{\sqrt{\left(\frac{1}{\tau'}\right)^2 + \omega^2}}, \quad (2.30)$$

$$\tan(\theta_{MPC}) = -\omega\tau'. \quad (2.31)$$

Nótese que existe una relación lineal entre la tangente de la fase y la frecuencia, cuya pendiente es el tiempo común de recombinación de pequeña señal, τ' . Un error común que se comete, por ejemplo en el trabajo de Koropecski *et al.* [66], es suponer que la pendiente de la tangente de la fase en la región de bajas frecuencias viene dada por el tiempo de recombinación τ dado por la ecuación (1.24). Si bien en realidad τ'_N y τ'_P presentan una dependencia con la frecuencia, pueden considerarse constantes a frecuencias suficientemente bajas. Otros autores también han analizado con mayor detalle la región de bajas frecuencias [67,68], aunque resulta particularmente interesante el trabajo de Schmidt *et al.* [69], que consigue explicar el hecho de que la pendiente de la gráfica de la $\tan(\theta)$ vs. ω presente a veces valores positivos. De acuerdo a lo indicado en la ecuación (2.31), esto implica que existen tiempos de recombinación de pequeña señal negativos, que como explican los autores se debe a la existencia de regiones de la DOS con distintos coeficientes de captura. En la subsección 3.1.5, presentamos una simple demostración indirecta alternativa: para que τ' sea negativo en el a-Si:H (tipo n) necesariamente $\gamma_\sigma > 1$, que como mencionamos en la subsección anterior, esto último sólo puede ocurrir cuando distintas regiones de la DOS presentan distintos coeficientes de captura.

Obsérvese que τ' es también el tiempo en el cual decae la fotoconductividad de pequeña señal desde su valor de estado estacionario. Supongamos que superponemos una iluminación uniforme de pequeña intensidad (ΔG_0) a la iluminación uniforme que produce la tasa de generación G_0 . La tasa de recombinación de pequeña señal (ecuación (1.29)) resulta:

$$\Delta R_0 = \frac{\Delta N_0}{\tau'_N} + \frac{\Delta P_0}{\tau'_P} = \left(\frac{1}{\tau'_N} + \frac{1}{\tau'_P}\right) \Delta N_0 = \frac{\Delta N_0}{\tau'}, \quad (2.32)$$

donde hemos utilizado el hecho de que $\Delta N_0 = \Delta P_0$ debido a que el campo eléctrico interno es nulo como consecuencia de la iluminación uniforme. Con lo cual la ecuación de continuidad resulta:

$$\frac{\partial \Delta N_0}{\partial t} = \Delta G_0 - \frac{\Delta N_0}{\tau'}, \quad (2.33)$$

y la dependencia de la fotoconductividad de pequeña señal (ecuación (1.50)) con el tiempo proviene únicamente de ΔN_0 :

$$\Delta\sigma_0 = q(\mu_N^1 + \mu_P^1)\Delta N_0. \quad (2.34)$$

En estado estacionario se tiene que:

$$\Delta\sigma_0 = q(\mu_N^1 + \mu_P^1)\Delta G_0\tau'. \quad (2.35)$$

Luego de obtener τ' de la fase de la densidad de corriente inducida con MPC (ecuación (2.31)), podemos estimar la movilidad de deriva (de pequeña señal) del portador mayoritario a partir del módulo de la densidad de corriente (ecuación (2.30)). O, equivalentemente, podemos medir la variación que se produce en la fotoconductividad de estado estacionario, $\Delta\sigma_0$, a partir de un pequeño cambio en la tasa de generación, ΔG_0 , y utilizar la ecuación (2.35) para determinar la movilidad de deriva de pequeña señal del portador mayoritario (μ_N^1 para el a-Si:H no dopado).

El primero en proponer la fotoconductividad modulada como una técnica espectroscópica para obtener una porción de la DOS en función de la energía fue Oheda [70]. Este autor propuso un procedimiento recursivo a partir de la dependencia de la fase de la fotocorriente con la frecuencia de modulación, para frecuencias suficientemente altas. Brüggemann *et al.* [71] propusieron una mejora del método, donde la DOS es obtenida a partir de la medición de la fase y el módulo de la fotocorriente modulada. Ambos acercamientos dan una densidad de estados relativa, debido a que los coeficientes de captura no surgen del experimento, y desprecian la influencia del portador minoritario en su análisis. Trabajos posteriores tienen en cuenta la influencia de ambos portadores y analizan la posibilidad de obtener los coeficientes de captura [72–75]; otros analizan en simultáneo la región de bajas y altas frecuencias [76,77]. Los trabajos anteriores suponen para el análisis de la técnica que la termalización, recombinación y transporte de los portadores ocurren por el mecanismo de captura y emisión múltiple de los portadores libres por parte de los estados localizados. Por su parte, algunos trabajos han tenido en cuenta además los efectos del *hopping* entre estados localizados [61,78,79].

Cuando se tiene en cuenta la naturaleza bivalente de los estados asociados a los enlaces colgantes [80], la densidad de corriente modulada da resultados similares a los obtenidos con la densidad de estados equivalente sugerida por el modelo de los dos estados (sección 1.3.3). La expresión general que relaciona la densidad de estados de un material tipo n, con la densidad de corriente obtenida por MPC en la región de altas frecuencias, es:

$$\frac{c_n^{CBT} N^{CBT}(E_\omega) + c_n^+ N^{DB}(E_\omega) + c_n^0 N^{DB}(E_\omega - U)}{\mu_n} = \frac{2q \xi_0 \Delta G_0 |\sin(\theta_{MPC})|}{\pi k_b T |\Delta J_{MPC}|}, \quad (2.36)$$

$$E_\omega = E_C - k_b T \ln\left(\frac{c_n N_c}{\omega}\right). \quad (2.37)$$

Obsérvese que los coeficientes de captura electrónicos correspondientes a cada región de la DOS y la movilidad de los electrones libres se encuentran en la expresión, por tanto esta es una fórmula que permite obtener la DOS relativa, como mencionamos anteriormente. Cuando E_ω es suficientemente grande, el primer término del numerador del miembro izquierdo de la ecuación (2.36) resulta mucho mayor a los otros dos, y por tanto la fórmula permite obtener la DOS en la región de la cola de banda de conducción. A medida que disminuye el valor de E_ω con la temperatura, el tercer término comienza a ganar importancia. Finalmente, a las mayores temperaturas el segundo término resulta el más importante. En estos rangos de altas temperaturas el primer término resulta despreciable, y la fotoconductividad modulada permite obtener la forma de la densidad de estados bivalentes.

El par de ecuaciones (2.36) y (2.37) fue obtenido suponiendo que el transporte, recombinación y termalización ocurren por el mecanismo de captura y emisión múltiple de los portadores libres [80]. En la figura 2.18 se presentan los resultados obtenidos por Longeaud *et al.* [61] mediante una simulación numérica que tiene en cuenta además el mecanismo de *hopping* entre los estados localizados. La línea punteada corresponde a la densidad de estados de entrada. Para que el par de fórmulas permita obtener directamente el valor de la DOS, se supuso el mismo par de coeficientes de captura para las distintas regiones de la DOS, con lo cual esta puede despejarse de la ecuación (2.36). Cada una de las líneas coloreadas corresponde a la DOS obtenida con el par de ecuaciones (2.36) y (2.37) para una determinada isoterma. Se presentan los resultados obtenidos para temperaturas que van desde los 40 K a los 440 K en intervalos de 20 K. Como puede observarse de la ecuación (2.37), los valores de mayor frecuencia corresponden a los valores de mayor energía (más próximos al borde de banda) de cada isoterma. Por tanto, es esperable que sea la región de mayores energías de cada isoterma la que más se aproxime a la DOS de entrada. Obsérvese que esto es justamente lo que sucede en la figura

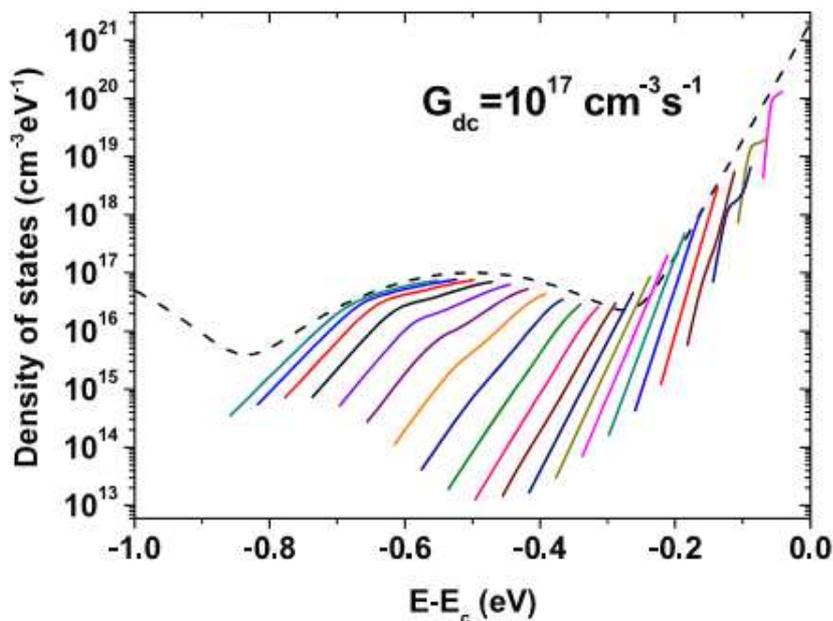


Figura 2.18: Reconstrucción de la DOS utilizando simulaciones numéricas correspondientes a la fotoconductividad modulada. En línea punteada se presenta la DOS efectiva de entrada. Cada una de las líneas de colores corresponde a una isoterma, obtenida al graficar el miembro derecho de la ecuación (2.36) multiplicado por la movilidad μ_n y dividido por el coeficiente de captura c_n , versus la energía obtenida con la ecuación (2.37), para distintas frecuencias [61].

2.18, salvo para las tres isothermas correspondientes a las menores temperaturas (40 K, 60 K y 80 K, derecha de la figura) donde se observa una distorsión de las mismas debido a que, para temperaturas tan bajas, el mecanismo de *hopping* no puede despreciarse. El valor máximo de la densidad de defectos en la figura ronda los $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ y se concluye que, para temperaturas mayores a los 100 K en este caso, la técnica de MPC en la región de altas frecuencias resulta confiable. Longeaud *et al.* observan que, al aumentar la densidad de defectos un orden de magnitud, el acuerdo del par de fórmulas con la DOS resulta ser bastante peor, aún en las isothermas de altas temperaturas correspondientes a la región de los enlaces colgantes [61].

Para la obtención del parámetro γ_σ puede utilizarse la siguiente fórmula, obtenida de la ecuación (2.17):

$$\gamma_\sigma = \frac{G_0 \Delta \sigma_0}{\sigma_0 \Delta G_0} = \frac{\Delta(\ln(\sigma_0))}{\Delta(\ln(G_0))} = \frac{G_0 \Delta I_p}{I_p \Delta G_0} = \frac{\Delta(\ln(I_p))}{\Delta(\ln(G_0))}, \quad (2.38)$$

donde ΔI_p corresponde a la variación de la fotocorriente medida, $I_p(G_0)$, al efectuar un pequeño cambio ΔG_0 en la tasa de generación G_0 . O bien puede utilizarse la fotoconductividad modulada para una frecuencia suficientemente baja:

$$\gamma_\sigma = \frac{G_0 I_{AC}(\omega \rightarrow 0)}{I_p \Delta G}, \quad (2.39)$$

donde $I_{AC}(\omega \rightarrow 0)$ es la corriente alterna inducida por la técnica MPC cuando la frecuencia tiende a cero [62].

2.2.3 Patrón de interferencia estacionario (SSPG)

La tasa de generación correspondiente al patrón de interferencia estacionario (*steady-state photocarrier grating*, SSPG) es:

$$G = G_0 + \Delta G_0 \cos(kx), \quad (2.40)$$

donde $\Delta G_0 \ll G_0$. Haciendo $\Omega = 0$ y $g_\Omega = \Delta G_0$ en las ecuaciones (1.54), (1.59)-(1.61) se obtienen las expresiones para la densidad de fotocorriente:

$$J = J_0 + \Delta J = \sigma_0 \xi_0 + \Delta J, \quad (2.41)$$

$$\Delta J = \frac{-\xi_0 q^2 \Delta G^2}{2\varepsilon |Det_0|^2} (\mu_N^1 + \mu_P^1) \left[\frac{\sigma_0}{\varepsilon} (\mu_N^1 + \mu_P^1) + \mu_N^1 \mu_P^1 \frac{k_b T}{q} k^2 \right], \quad (2.42)$$

donde $|Det_0|^2 = Re\{Det_0\}^2 + Im\{Det_0\}^2$ y sus componentes vienen dadas por:

$$Re\{Det_0\} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon\tau'} + k^2 \frac{k_b T}{q} \left[\mu_N^1 \left(\frac{q}{\varepsilon} \mu_P^0 P_0 + \frac{1}{\tau_P'} \right) + \mu_P^1 \left(\frac{q}{\varepsilon} \mu_N^0 N_0 + \frac{1}{\tau_N'} \right) \right] + \mu_N^1 \mu_P^1 k^2 \left[\xi_0^2 + k^2 \left(\frac{k_b T}{q} \right)^2 \right], \quad (2.43)$$

$$Im\{Det_0\} = k \xi_0 \left[\mu_P^1 \left(\frac{1}{\tau_N'} + \frac{q}{\varepsilon} \mu_N^0 N_0 \right) - \mu_N^1 \left(\frac{1}{\tau_P'} + \frac{q}{\varepsilon} \mu_P^0 P_0 \right) \right]. \quad (2.44)$$

El resto de las técnicas presentadas en este capítulo presenta un patrón de interferencia, o más precisamente una iluminación espacialmente alterna en la dirección perpendicular a los contactos. Para conseguirlo se hacen interferir dos haces coherentes de la misma polarización sobre la muestra, y para lograr que $G_0 \gg \Delta G_0$ un haz debe ser mucho más intenso que el otro, ya que

$$G_0 = G_1 + G_2, \quad (2.45)$$

$$\Delta G_0 = 2\gamma_0 \sqrt{G_1 G_2}, \quad (2.46)$$

donde G_1 y G_2 son las tasas de generación que producen cada uno de los haces por separado, y γ_0 es un número comprendido entre cero y uno que representa la calidad de la interferencia. Su valor resulta menor a uno debido a pequeñas diferencias en la polarización de los haces, coherencia parcial de los mismos, la dispersión de la luz y las vibraciones mecánicas. Para obtener la tasa de generación correspondiente a SSPG, se hacen interferir dos haces que posean además la misma frecuencia. La deducción de las ecuaciones (2.40), (2.45) y (2.46), partiendo de este supuesto se desarrolla en el apéndice C.

En la figura 2.19 presentamos el arreglo experimental generalmente utilizado para realizar SSPG. Un haz de luz láser con polarización lineal es separado en dos por un espejo semiplateado (BS), luego uno de los haces es atenuado con un filtro de densidad neutra (NDF), de forma tal de tener $G_1 \gg G_2$. Los haces se hacen interferir en la región de la muestra situada entre los contactos con la ayuda de espejos (M). Nótese que el haz menos intenso impacta a la muestra formando un ángulo δ con la normal, mientras que el haz más intenso ingresa perpendicularmente a la muestra. Al aplicar una diferencia de potencial entre los contactos se genera una fotocorriente igual a $J_0 + \Delta J$. Para obtener ΔJ debemos medir además J_0 , lo cual puede hacerse al intercalar una lámina media onda (HWP) en el haz que incide normalmente para rotar 90° su polarización, lográndose de esta forma destruir la interferencia y que la iluminación corresponda únicamente a G_0 . Por supuesto, también se podría haber utilizado un modulador electro-óptico para rotar la polarización. Resulta indispensable rotar la polarización del haz que incide normalmente, ya que el coeficiente de reflexión de la superficie es independiente de la polarización sólo cuando el haz ingresa normalmente.

También resulta posible medir ΔJ utilizando un *lock-in*, para lo cual es necesario chopear el haz débil (Ch) a una frecuencia suficientemente baja, para que la señal producida se pueda aproximar por

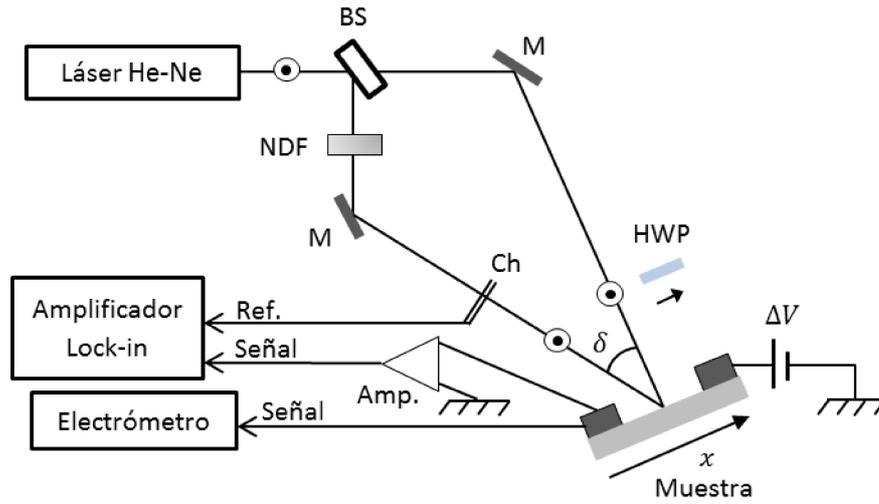


Figura 2.19: Arreglo experimental típico para efectuar mediciones de fotocorriente con un patrón de interferencia estacionario. El haz de luz láser es dividido por un espejo semiplatado (BS). La intensidad de un haz es atenuada con un filtro de densidad neutra (NDF), de forma tal que sea mucho menor a la del otro haz. Con la ayuda de espejos (M) se hacen interferir los haces en la muestra. La polarización del haz intenso puede rotarse 90° con una lámina de media onda (HWP). El haz débil puede chopearse (Ch) a una baja frecuencia para obtener mediciones más precisas de ΔJ con la ayuda de un amplificador *lock-in*.

una onda cuadrada. Al chopear el haz 2, cuando existe el patrón de interferencia la fotocorriente medida a la frecuencia fundamental es proporcional a $J_2 + \Delta J$, ya que la onda cuadrada oscila entre $J_1 + J_2 + \Delta J$ y J_1 . Cuando no existe el patrón de interferencia, es decir cuando las polarizaciones de los haces son perpendiculares, esta resulta proporcional a J_2 , ya que la onda cuadrada oscila entre $J_1 + J_2$ y J_1 . El factor de proporcionalidad es el mismo en ambos casos, y se cancela al definir el cociente β entre ambos valores de corriente:

$$\beta = \frac{(J_1 + J_2 + \Delta J) - J_1}{(J_1 + J_2) - J_1} = \frac{J_2 + \Delta J}{J_2} = 1 + \frac{\Delta J}{J_2}, \quad (2.47)$$

donde J_1 y J_2 son las densidades de fotocorriente inducidas por las tasas de generación uniformes G_1 y G_2 , respectivamente. J_2 puede medirse con el electrómetro, para despejar el valor de ΔJ de la ecuación (2.47).

Consideremos el caso en que tanto k como ξ_0 sean suficientemente pequeños, de forma tal que el segundo término en la ecuación (2.42) pueda despreciarse frente al primero, que $Im\{Det\}^2$ pueda despreciarse frente a $Re\{Det\}^2$, como así también el tercer término de la ecuación (2.43) frente a los dos primeros. Si además los segundos términos dentro de los paréntesis del segundo término de la ecuación (2.43) pueden despreciarse frente a los primeros $\left(\frac{q}{\epsilon} \mu_p^0 P_0 \gg \frac{1}{\tau_p}; \frac{q}{\epsilon} \mu_n^0 N_0 \gg \frac{1}{\tau_n}\right)$, se obtiene la siguiente expresión simple para la densidad de corriente, obtenida por primera vez por Ritter *et. al.* [81]:

$$\Delta J = \frac{-\xi_0 \Delta \sigma_0^2}{2\sigma_0 [1 + k^2 L_{amb}^2]^2} = \frac{-\xi_0 \Delta \sigma_0^2}{2\sigma_0 \left[1 + \left(\frac{2\pi L_{amb}}{\Lambda}\right)^2\right]^2} = \frac{-\Delta J_0}{\left[1 + \left(\frac{2\pi L_{amb}}{\Lambda}\right)^2\right]^2}, \quad (2.48)$$

donde $\Delta J_0 = \xi_0 \Delta \sigma_0^2 / (2\sigma_0)$. Para escribir la ecuación (2.48) en esta forma compacta hemos utilizado la expresión (2.35). L_{amb} se conoce como la longitud de difusión ambipolar, y viene dada por:

$$L_{amb} = \sqrt{\tau' D_{amb}} = \sqrt{\tau' \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right) \frac{k_b T \mu_N^0 \mu_P^0}{q(\mu_N^0 + \mu_P^0)}}, \quad (2.49)$$

donde D_{amb} es el coeficiente de difusión ambipolar. Si medimos precisamente el valor de ΔJ para distintos valores de k , en las condiciones experimentales para las cuales se verifica la ecuación (2.48), podemos obtener L_{amb} a partir de un ajuste de los puntos experimentales con esta expresión. $k = 2\pi/\Lambda$, donde Λ es el período del patrón de interferencia. De acuerdo a los cálculos efectuados en el apéndice C, Λ (y por tanto k) dependen del ángulo δ con el cual interfieren los haces y de la longitud de onda λ de la luz utilizada, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sin(\delta)}. \quad (2.50)$$

Por tanto, los distintos valores de k o de Λ , se consiguen al modificar el ángulo de incidencia del haz débil (ver figura 2.19).

La longitud de difusión ambipolar cristalina L_{amb}^c se define haciendo $a = b = 1$ en la ecuación (2.49), ya que en un material cristalino se verifica esta relación. A partir de L_{amb}^c puede estimarse el producto de la movilidad de deriva del portador minoritario por el tiempo común de recombinación de pequeña señal. Suponiendo $\mu_N^0 \gg \mu_P^0$ como en el a-Si:H, se obtiene la siguiente expresión aproximada al despreciar μ_P^0 del denominador:

$$\mu_P^0 \tau' \cong \frac{q(L_{amb}^c)^2}{2k_b T} \cong \frac{q(L_{amb})^2}{2k_b T}. \quad (2.51)$$

Obsérvese que haber despreciado el valor de μ_P^0 del denominador hace que aumente el valor de L_{amb}^c . En resumen, si medimos τ' con otro método (MPC, por ejemplo) podemos estimar la movilidad de deriva del portador minoritario a partir de la medición de ΔJ vs. k . Para entender cómo afecta al valor de μ_P^0 obtenido con la ecuación (2.51) haber supuesto $L_{amb}^c = L_{amb}$, restringiremos el análisis a un material donde la conducción, termalización y recombinación ocurran mediante la captura y emisión múltiple. Para ello multiplicamos y dividimos por ΔG las expresiones (1.85) y tomamos el límite $\Delta G \rightarrow 0$:

$$a = \frac{G_0 \tau'}{N_0 \gamma_n} = \frac{\tau'}{\tau \gamma_n}, \quad b = \frac{G_0 \tau'}{N_0 \gamma_p} = \frac{\tau'}{\tau \gamma_p}, \quad (2.52)$$

γ_n y γ_p provienen de suponer $(n_0 - n_e) \propto G_0^{\gamma_n}$, $(p_0 - p_e) \propto G_0^{\gamma_p}$. En principio, nótese que los valores de a y b pueden resultar negativos, ya que como vimos en la sección anterior τ' puede a veces resultar negativo. En las expresiones (2.52), tampoco hay indicios de que su valor no pueda superar la unidad. Reemplazando las expresiones (2.52) y (1.83) en la ecuación (2.49), obtenemos la expresión de L_{amb} para un material donde sea válido el modelo de captura múltiple:

$$L_{amb} = \sqrt{\frac{(\gamma_n + \gamma_p) k_b T \mu_n (n_0 - n_e) \mu_p (p_0 - p_e)}{G_0 \sigma_0}} \cong \sqrt{\frac{(\gamma_n + \gamma_p) k_b T \mu_n n_0 \mu_p p_0}{G_0 q (\mu_n n_0 + \mu_p p_0)}}. \quad (2.53)$$

Puede observarse en las simulaciones numéricas que $0.5 < \gamma_n, \gamma_p < 1.5$, aunque su valor en particular depende de la DOS, la temperatura, y la tasa de generación G_0 . Por tanto, si se quiere tener una cota inferior para L_{amb} se puede tomar $(\gamma_n + \gamma_p) = 1$, y si se quiere tener una cota superior se debe tomar $(\gamma_n + \gamma_p) = 3$. Para tener una buena aproximación de L_{amb} , puede tomarse $(\gamma_n + \gamma_p) = 2$. Despreciando $\mu_p p_0$ frente a $\mu_n n_0$ en el denominador y despejando $\mu_p p_0$ se obtiene que:

$$\mu_p p_0 \cong \frac{q G_0 L_{amb}^2}{(\gamma_n + \gamma_p) k_b T} \quad (2.54)$$

Las fórmulas (2.53) y (2.54) son presentadas por primera vez en esta Tesis y serán analizadas con más cuidado en un trabajo posterior. En la bibliografía pueden encontrarse expresiones menos precisas de L_{amb} , que coinciden con las expresiones obtenidas luego de hacer $(\gamma_n + \gamma_p) = 2$, o para algunos autores $(\gamma_n + \gamma_p) = 1$, en estas ecuaciones [82].

De las aproximaciones efectuadas para deducir la ecuación (2.48), la más restrictiva consiste en haber despreciado los términos que contienen los tiempos de recombinación en la ecuación (2.43). En el caso de que no se verifiquen las desigualdades $q \mu_N^0 N_0 \gg \varepsilon (\tau'_N)^{-1}$ o $q \mu_P^0 P_0 \gg \varepsilon (\tau'_P)^{-1}$, el valor de la longitud ambipolar obtenido con SSPG resultaría sobrevaluado. Obsérvese en la ecuación (2.42) que ΔJ resulta ser siempre un número negativo, es decir, que la presencia del patrón de interferencia hace disminuir la densidad de fotocorriente J_0 obtenida con la tasa de generación uniforme. En particular, analicemos la expresión (2.48) por simplicidad, que resulta una función monótonamente decreciente con Λ . Obsérvese que cuando $\Lambda \ll L_{amb}$, el valor de $|\Delta J|$ resulta menor cuanto mayor sea la diferencia mencionada. Cuando se verifica la relación contraria, $\Lambda \gg L_{amb}$, ΔJ tiende asintóticamente a su valor mínimo. Cuando $\Lambda \ll L_{amb}$, los portadores pueden difundir desde las zonas donde la tasa de generación es mayor hacia las zonas donde la tasa de generación es menor. En este caso, a pesar de que la iluminación presenta un buen contraste de zonas iluminadas y zonas oscuras, la concentración de fotoportadores tiende a ser uniforme; más uniforme cuanto menor sea Λ con respecto a L_{amb} . Lo que hace que $|\Delta J|$ aumente es la existencia de regiones de baja fotoconductividad, es decir, donde la concentración de los fotoportadores es pequeña. Cuando $\Lambda \gg L_{amb}$ las regiones iluminadas y las zonas oscuras son demasiado extensas como para ser afectadas significativamente por la difusión de los portadores desde los lugares donde su concentración es mayor. El hecho de que existan regiones en el material de baja conductividad hace que aumente la resistencia total, y por tanto disminuya la corriente total obtenida $J_0 - |\Delta J|$. Nótese que hemos supuesto que el campo eléctrico aplicado es pequeño para poder deducir la ecuación (2.48). En este caso los portadores se mueven de forma

colectiva debido a su mutua atracción (transporte ambipolar) y por tanto se puede hablar de una única longitud de difusión.

Si utilizamos un amplificador *lock-in*, podemos determinar L_{amb} directamente a partir de la medición de β para distintos valores de Λ , y ajustar con la siguiente ecuación:

$$\beta = 1 - \frac{\Delta J_0}{J_2 \left[1 + \left(\frac{2\pi L_{amb}}{\Lambda} \right)^2 \right]^2} = 1 - \frac{2\phi}{\left[1 + \left(\frac{2\pi L_{amb}}{\Lambda} \right)^2 \right]^2}, \quad (2.55)$$

que presenta dos parámetros de ajuste al igual que la ecuación (2.48). El hecho de que no interese el valor obtenido de ΔJ_0 o ϕ para la determinación de L_{amb} en SSPG señala que no es necesario que la muestra sea óhmica. Siguiendo un razonamiento similar podemos asegurar lo mismo de MPC, cuando se utiliza para hallar τ' . La figura 2.20 presenta valores de β medidos para distintos valores de Λ (puntos) para una muestra de a-Si:H no dopado, junto al ajuste efectuado con la ecuación (2.55). El ajuste es muy bueno, y nos permite obtener $\phi = 0.796 \pm 0.006$ y $L_{amb} = (0.147 \pm 0.002) \mu m$. Nótese cómo disminuye el valor de β al aumentar Λ , como consecuencia del aumento de $|\Delta J|$ con Λ .

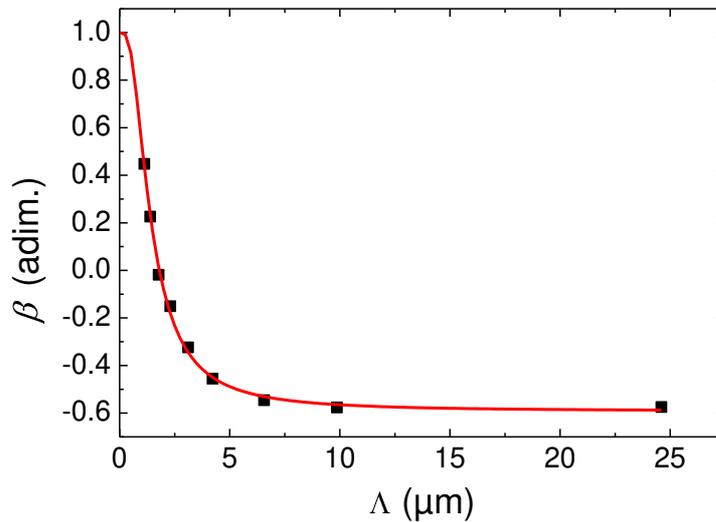


Figura 2.20: Mediciones de β para distintos períodos Λ del patrón de interferencia en una muestra de a-Si:H no dopado, ajustados con la expresión (2.52). Se obtienen los siguientes valores del ajuste: $\phi = 0.796 \pm 0.006$ y $L_{amb} = (0.147 \pm 0.002) \mu m$.

Las deducciones de las ecuaciones presentadas en esta sección se efectuaron siguiendo principalmente el artículo de Hattori *et al.* [83], ya que los trabajos previos no han sido tan cuidadosos en el tratamiento de las ecuaciones. Li [84] supone desde el comienzo que $\tau'_N = \tau'_P$ y además supone que $\mu_{N,P}^0 = \mu_{N,P}^1$, aunque sabemos que no se verifica esta igualdad en un semiconductor amorfo. Ritter *et al.* [19,85] deducen las ecuaciones fundamentales suponiendo aproximadamente válida la ecuación de neutralidad de carga, que si bien es cierto, resulta poco riguroso utilizar una relación aproximada para la deducción de una ecuación. En el trabajo de Hattori *et al.* [83] además se resuelven las ecuaciones de transporte utilizando una teoría de perturbaciones a segundo orden, que resultaría útil cuando la condición $\Delta G_0 \ll G_0$ no puede obtenerse. A diferencia de estos trabajos, otros suponen de antemano válido el modelo de captura y emisión múltiple, por tanto tienen una validez más restringida

[65,86]. Se destaca el trabajo de Schmidt *et. al.* [65] que relaciona el valor de β para $k \rightarrow 0$, con la densidad de estados en el cuasi-nivel de Fermi de la carga atrapada del portador mayoritario, lo cual permite una espectroscopia de la densidad de estados aproximadamente en la mitad del gap a partir de mediciones de SSPG. Para la simplificación de las ecuaciones y la deducción de la fórmula, este trabajo (al igual que otros [64,87]), supone los mismos coeficientes de captura para todas las regiones de la DOS, lo cual no es estrictamente válido, y utiliza el modelo de los dos estados para simplificar la estadística de los enlaces colgantes. Más información sobre esta técnica puede hallarse en la reciente revisión realizada por Bruggemann [82].

2.2.4 Patrón de interferencia móvil (MGT)

La tasa de generación correspondiente al patrón de interferencia móvil (*moving grating technique*, MGT) viene dada por la ecuación (1.26), con $\Omega = \Delta\omega$ y $g_\Omega = \Delta G_0$, donde $\Delta\omega$ es la diferencia entre las frecuencias angulares de los haces que interfieren. Para que el patrón de interferencia se mueva es necesario que los haces que interfieren posean distintas frecuencias. Justamente, la velocidad de movimiento resulta proporcional a la diferencia entre las frecuencias, $v = \Delta\omega/k$. En el apéndice C se presenta la deducción de este resultado. En la figura 2.21 presentamos los arreglos experimentales utilizados para implementar esta técnica. Un haz de luz láser polarizado es separado en dos por un espejo semiplateado (BS). La intensidad de uno de los haces es atenuada con un filtro de densidad neutra (NDF), de forma tal que sea mucho menor a la del otro haz. Con la ayuda de espejos (M), los haces se hacen coincidir en la región de la muestra situada entre los contactos. Antes de impactar sobre la muestra, cada uno de los haces atraviesa un modulador acusto-óptico que modifica su frecuencia. Para la modificación de la frecuencia de la luz se utiliza el mismo primer orden de difracción en ambos moduladores. La frecuencia de la onda acústica en uno de los moduladores se fija

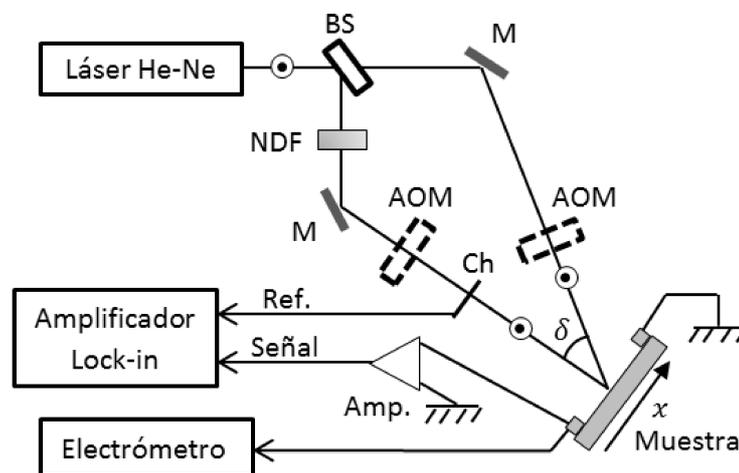


Figura 2.21: Configuraciones utilizadas en la técnica MGT. Un haz de luz láser es dividido con un espejo semiplateado (BS) y luego uno de los haces es atenuado con un filtro de densidad neutra (NDF), de forma tal que su intensidad sea mucho menor a la del otro haz. Los haces se hacen coincidir en la muestra con la ayuda de espejos. Previamente cada uno de ellos atraviesa un modulador electro-óptico que modifica levemente su frecuencia. La corriente directa inducida se mide con un electrómetro. Si se chopea el haz débil (Ch) a una baja frecuencia resulta una corriente alterna proporcional a la corriente directa, que puede medirse con un amplificador *lock-in*.

en 40 MHz, mientras que en el otro se utiliza una frecuencia variable comprendida entre los 34 y 46 MHz para producir el movimiento del patrón de interferencia. Cuando la frecuencia es mayor a los 40 MHz el patrón se mueve para un lado, mientras que se mueve para el otro cuando es menor. Resulta necesario colocar el modulador acusto-óptico al cual se le modifica la frecuencia acústica suficientemente cerca de la muestra, de forma tal que el desplazamiento angular producto de la modificación de la frecuencia no desenfocó el haz respecto de la zona entre los contactos (ver Eq. (2.9)). A diferencia de las técnicas anteriores, en este caso no es necesario aplicar una diferencia de potencial entre los contactos para obtener una corriente. La pequeña corriente directa inducida se mide generalmente con un electrómetro. La posibilidad de chopear el haz débil (Ch), para medir la corriente inducida con un amplificador *lock-in*, es analizada en detalle en la sección 4.2.

La densidad de corriente obtenida para MGT corresponde a las ecuaciones (1.50), (1.55)-(1.57), haciendo $\Omega = \Delta\omega$ y $g_\Omega = \Delta G_0$. Los principales resultados obtenidos para esta técnica suponen que el campo eléctrico externo es nulo, lo cual simplifica las expresiones. En este caso, la densidad de fotocorriente inducida resulta:

$$\Delta J = \frac{q \Delta G_0^2 k_b T}{2\varepsilon |Det|^2} [(\mu_P^1)^2 - (\mu_N^1)^2] \Delta\omega k, \quad (2.56)$$

$$Re\{Det\} = k^2 \frac{k_b T}{q} \left[\mu_N^1 \left(\frac{1}{\tau'_P} + \frac{q\mu_P^0 P_0}{\varepsilon} \right) + \mu_P^1 \left(\frac{1}{\tau'_N} + \frac{q\mu_N^0 N_0}{\varepsilon} \right) + \frac{k_b T}{q} k^2 \mu_N^1 \mu_P^1 \right] + \frac{\sigma_0}{\varepsilon \tau'} - (\Delta\omega)^2, \quad (2.57)$$

$$Im\{Det\} = \Delta\omega \left[\frac{1}{\tau'} + k^2 \frac{k_b T}{q} (\mu_N^1 + \mu_P^1) + \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \right]. \quad (2.58)$$

Obsérvese en primer lugar que la dirección de la corriente queda definida por el signo de la resta, $\mu_P^1 - \mu_N^1$, lo cual nos permite conocer cuál es el portador mayoritario en un material a partir de una única medición. Esta técnica fue propuesta por primera vez por Haken *et al.* [88] para la determinación de las movilidades de deriva y el tiempo común de recombinación τ' . Haken *et al.* (al igual que el resto de los trabajos correspondientes a esta técnica [89–91]), suponen que $\tau'_P = \tau'_N = 2\tau'$ y que $\mu_{N,P}^0 = \mu_{N,P}^1$. Estas simplificaciones les permiten obtener estos tres parámetros a partir de un ajuste de la densidad de corriente medida para distintas frecuencias. Se observa que la curva ΔJ vs. $\Delta\omega$ presenta un máximo (ver figura 2.22). Witt *et al.* [90] observan que, cuando $\tau' \gg \varepsilon/\sigma_0$ (régimen del tiempo de vida) y $\Lambda \gg L_{amb}$, la frecuencia $\Delta\omega_m$ para la cual se obtiene la mayor corriente corresponde a la inversa de τ' :

$$\tau' = |\Delta\omega_m|^{-1}. \quad (2.59)$$

Es decir, que Witt *et al.* obtienen una forma más directa que las mencionadas hasta ahora para obtener τ' . Además, observan que si se cumple la desigualdad inversa, $\tau' \ll \varepsilon/\sigma_0$ (régimen del tiempo de relajación) y $\Lambda \gg L_{amb}$, entonces

$$|\Delta\omega_m|^{-1} = \frac{\varepsilon}{\sigma_0} = \tau_d, \quad (2.60)$$

donde $\tau_d = \varepsilon/\sigma_0$ es conocido como el tiempo de relajación dieléctrica. En un trabajo posterior, Haken *et al.* [91] continúan profundizando el análisis de la técnica, y encuentran las ecuaciones utilizando una aproximación a segundo orden, válida cuando el cociente entre G_0 y ΔG_0 no es suficientemente grande.

Desde nuestro tratamiento más general a primer orden, donde no hacemos ninguna aproximación *a priori* sobre las movilidades ni los tiempos de recombinación, podemos obtener exactamente las ecuaciones (2.59) y (2.60). Despreciando todos los términos que contienen k en las expresiones (2.57) y (2.58), debido a que $\Lambda \gg L_{amb}$, se obtiene la siguiente expresión para la corriente:

$$\Delta J = \frac{q \Delta G_0^2 k_b T [(\mu_P^1)^2 - (\mu_N^1)^2] k \Delta\omega}{2\varepsilon \left[(\Delta\omega)^4 + \Delta\omega^2 \left[\left(\frac{1}{\tau'}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon}\right)^2 \right] + \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon\tau'}\right)^2 \right]}. \quad (2.61)$$

Igualando a cero la derivada con respecto a $\Delta\omega$ de la densidad de corriente, se obtienen las frecuencias para las cuales ocurre el máximo $\Delta\omega_m$:

$$\Delta\omega_m = \pm \sqrt{\frac{\sqrt{\left[\left(\frac{1}{\tau'}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon}\right)^2 \right]^2 + 12 \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon\tau'}\right)^2} - \left[\left(\frac{1}{\tau'}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon}\right)^2 \right]}{6}}. \quad (2.62)$$

Nótese que son dos las frecuencias para las cuales se obtiene la máxima corriente, debido a la simetría del sistema ante un cambio de sentido en el movimiento del patrón de interferencia. Un signo corresponde al movimiento del patrón en una dirección y el otro signo a la dirección contraria. Cuando se verifica la desigualdad $\tau' \gg \varepsilon/\sigma_0$ o la inversa, podemos hacer un desarrollo en series de Taylor a primer orden de la raíz del numerador para obtener la ecuación (2.59) o (2.60), respectivamente. Lo interesante de la ecuación (2.62) es que, en caso de que no se verifiquen las relaciones extremas, igualmente puede obtenerse τ' de forma numérica a partir de la medición de $\Delta\omega_m$ y σ_0 . Nótese que, a diferencia de MPC, esta técnica sólo permite determinar el valor absoluto de τ' , ya sea con la ecuación (2.59) o con la ecuación (2.62).

En la figura 2.22 se presentan los resultados experimentales obtenidos por Witt *et al.* [90], para una muestra de a-Si:H no dopado iluminada bajo distintas intensidades. Nótese que los valores de densidad de corriente se han normalizado a su valor máximo y se encuentran desplazados verticalmente para mayor claridad. De acuerdo a las ecuaciones (2.56)-(2.58), ΔJ consiste en una función cuyo numerador resulta directamente proporcional a $\Delta\omega$, mientras que su denominador consiste en la sumatoria de tres términos: uno independiente de $\Delta\omega$, otro proporcional a $\Delta\omega^2$ y el último proporcional a $\Delta\omega^4$. Esto nos permite entender cómo se produce el máximo en la fotocorriente. A bajas frecuencias, ΔJ resulta directamente proporcional $\Delta\omega$, ya que los términos proporcionales a $\Delta\omega^2$ y $\Delta\omega^4$ en el denominador resultan despreciables. Cuando la frecuencia aumenta, estos términos comienzan a ganar importancia, hasta que finalmente ΔJ termina decayendo como $\Delta\omega^{-3}$. Nótese además que el máximo puede ocurrir para frecuencias relativamente altas, del orden de los MHz. La

posición del máximo, además de aumentar con la intensidad de la iluminación, aumenta con la temperatura [92]. Recordemos que cuando la frecuencia es alta τ' deja de ser constante, con lo cual para altas temperaturas y altas generaciones la ecuación (2.62) (o su versión más simple (2.59)) dejarían de ser válidas para obtener τ' .

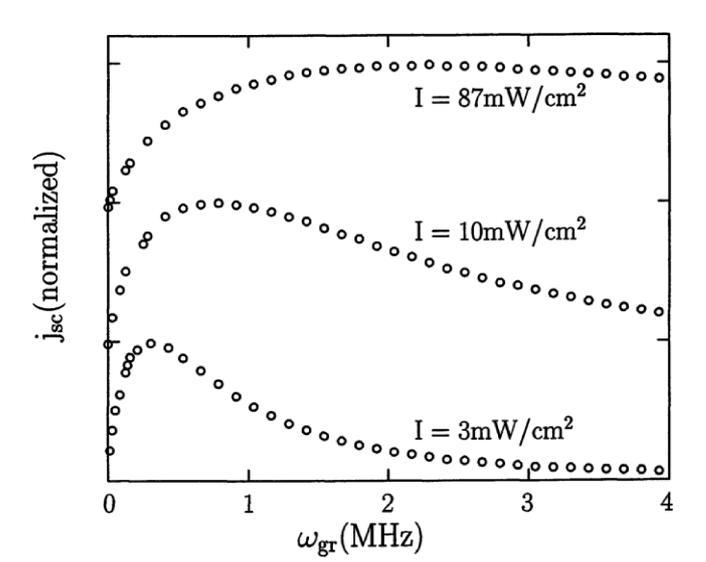


Figura 2.22: Densidad de corriente normalizada para distintos valores de $\Delta\omega$, correspondiente a la técnica MGT sin la aplicación de un campo eléctrico externo, para una muestra de a-Si:H no dopado. El período espacial utilizado corresponde a $\Lambda = 16.5 \mu\text{m}$. La posición del pico aumenta con la intensidad de la iluminación uniforme [90].

Para entender la presencia de τ' y τ_d en la posición del máximo resulta útil la expresión (1.57) de ΔJ , que puede reescribirse como:

$$\Delta J = \frac{q^2}{2k\epsilon} (\mu_N^1 + \mu_P^1) |\Delta N_0| |\Delta P_0| \sin(\phi_P - \phi_N), \quad (2.63)$$

donde ϕ_N y ϕ_P corresponden a las fases de ΔN_0 y ΔP_0 respecto de ΔG_0 , respectivamente. Como mencionamos en la sección 2.2.2, τ' es el tiempo que tarda la fotoconductividad en alcanzar su valor de estado estacionario ante un cambio pequeño en la tasa de generación. Debido al movimiento del patrón de interferencia, la tasa de generación varía en el tiempo en cada punto de la muestra con una frecuencia $\Delta\omega$. Cuanto mayor sea la frecuencia, mayor es el cambio en el tiempo de la tasa de generación en cada punto. $|\Delta N_0|$ y $|\Delta P_0|$ son máximos cuando $\Delta\omega \rightarrow 0$, ya que alcanzan su valor de estado estacionario (correspondiente a SSPG), mientras que sus valores disminuyen conforme la frecuencia aumenta. Por encima de $\Delta\omega \sim (\tau')^{-1}$, el valor de $|\Delta N_0|$ y $|\Delta P_0|$ se reduce drásticamente, porque el patrón de interferencia cambia significativamente en un tiempo menor a τ' . La diferencia en las amplitudes de las densidades de portadores, $|\Delta N_0| - |\Delta P_0|$, como también la diferencia en sus fases, $\phi_P - \phi_N$, producen un campo eléctrico en el material. De acuerdo a la ecuación (2.63), la diferencia de fases aparece explícitamente en la expresión de la corriente medida en el material. Haken *et al.* [91] muestran analíticamente que $\phi_P - \phi_N$ presenta un máximo cuando $\Delta\omega \sim (\tau_d)^{-1}$. El tiempo de

relajación dieléctrica τ_d , corresponde al tiempo que tarda la densidad de carga en alcanzar su valor de estado estacionario luego de una perturbación. En un material con cargas que presenten cierta movilidad, una separación de cargas produce cierto campo eléctrico interno. Este campo eléctrico induce el movimiento de las mismas cargas, hasta que su distribución alcance, junto con el campo eléctrico, el estado estacionario. Por tanto, τ_d está también relacionado con el tiempo que tarda el campo eléctrico interno en alcanzar su valor de estado estacionario. Cuanto mayor sea la conductividad del material, menor es τ_d , ya que la carga puede acomodarse más rápidamente gracias a una mayor densidad de corriente, dada por $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$. Combinando la primera ecuación de Maxwell, $\nabla \mathbf{E} = \rho/\epsilon$, con la ecuación de continuidad, $\nabla \mathbf{J} = -\partial \rho/\partial t$, y suponiendo que la conductividad σ es uniforme, se obtiene:

$$\nabla \left(\frac{\mathbf{J}}{\sigma} \right) = -\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\rho}{\epsilon}, \quad (2.64)$$

de donde se obtiene que la densidad de carga ρ se acomoda en un tiempo $\tau_d = \epsilon/\sigma$:

$$\rho = e^{-t/\tau_d}. \quad (2.65)$$

En resumen, $|\Delta N_0|$ y $|\Delta P_0|$ son funciones de τ' y el $\sin(\phi_p - \phi_N)$ es función de τ_d . El análisis presentado en este párrafo fue tomado mayormente de la Ref. [91].

En la región de bajas frecuencias, la densidad de corriente inducida en MGT resulta lineal con la frecuencia, $\Delta J = Q_{MGT} \Delta \omega$. Despreciando los términos proporcionales a $\Delta \omega^2$ y $\Delta \omega^4$ en el denominador de la ecuación (2.56), se obtiene que:

$$Q_{MGT} = \frac{q \Delta G_0^2 k_b T (\mu_p^1 + \mu_N^1) (\mu_p^1 - \mu_N^1) k}{2\epsilon \left[\frac{\sigma_0}{\epsilon \tau'} + k^2 \frac{k_b T}{q} \left(\mu_N^1 \left(\frac{1}{\tau'_p} + \frac{q \mu_p^0 P_0}{\epsilon} \right) + \mu_p^1 \left(\frac{1}{\tau'_N} + \frac{q \mu_N^0 N_0}{\epsilon} \right) + \frac{k_b T}{q} k^2 \mu_N^1 \mu_p^1 \right) \right]^2}. \quad (2.66)$$

La pendiente de ΔJ vs. $\Delta \omega$ en la región de bajas frecuencias, Q_{MGT} , resulta lineal con k en la región de k pequeño o grandes períodos:

$$Q_{MGT} = \frac{q \epsilon \Delta G_0^2 k_b T (\mu_p^1 + \mu_N^1) (\mu_p^1 - \mu_N^1) (\tau')^2 k}{2\sigma_0^2}. \quad (2.67)$$

Midiendo Q_{MGT} en esta región para distintos valores de k podemos determinar $|dQ_{MGT}/dk|$. A partir de la medición de $|dQ_{MGT}/dk|$ y $\Delta \sigma_0$, dado por la ecuación (2.35), podemos determinar unívocamente el producto de cada una de las movilidades por el tiempo de recombinación de pequeña señal, es decir, podemos determinar las longitudes de difusión o de deriva de pequeña señal de cada portador (ecuaciones (1.63) y (1.64), respectivamente). Como mencionamos previamente, con MGT podemos determinar inicialmente cuál es el portador mayoritario en el material bajo determinada temperatura y tasa de generación uniforme. En el caso de que $\mu_N^1 > \mu_p^1$, se obtiene que:

$$\mu_N^1 \tau' = \frac{\Delta\sigma_0}{2q\Delta G_0} + \frac{\sigma_0^2 |dQ_{MGT}/dk|}{\varepsilon\Delta G_0 k_b T \Delta\sigma_0}, \quad \mu_P^1 \tau' = \frac{\Delta\sigma_0}{2q\Delta G_0} - \frac{\sigma_0^2 |dQ_{MGT}/dk|}{\varepsilon\Delta G_0 k_b T \Delta\sigma_0}, \quad (2.68)$$

mientras que en el caso contrario $\mu_N^1 < \mu_P^1$, las ecuaciones resultan iguales, salvo por el signo del segundo término. Aún no hemos testado experimentalmente este nuevo par de ecuaciones, deducido en esta Tesis, válido para la determinación de las longitudes de difusión y deriva de pequeña señal.

2.2.5 Patrón de interferencia modulado en el tiempo (MPG)

En la figura 2.23 se presenta el arreglo experimental correspondiente a la técnica del patrón de interferencia modulado en el tiempo (*modulated photocarrier grating*, MPG). La técnica fue propuesta inicialmente por Hattori *et al.* [24]. Esta consiste en un patrón de interferencia que aparece y desaparece periódicamente en el tiempo a una dada frecuencia ω , sobre un fondo de iluminación uniforme de mayor intensidad. Para producir esta iluminación, inicialmente se divide en dos un haz de luz láser linealmente polarizado con un divisor de haz (BS). A continuación la intensidad de uno de los haces es atenuada con un filtro de densidad neutra (NDF), de forma tal que su intensidad resulte mucho menor a la del otro haz. Este haz débil pasa por un modulador electro-óptico (EOM) que produce una rotación repentina de la polarización a 90° , de forma periódica. Es decir que durante

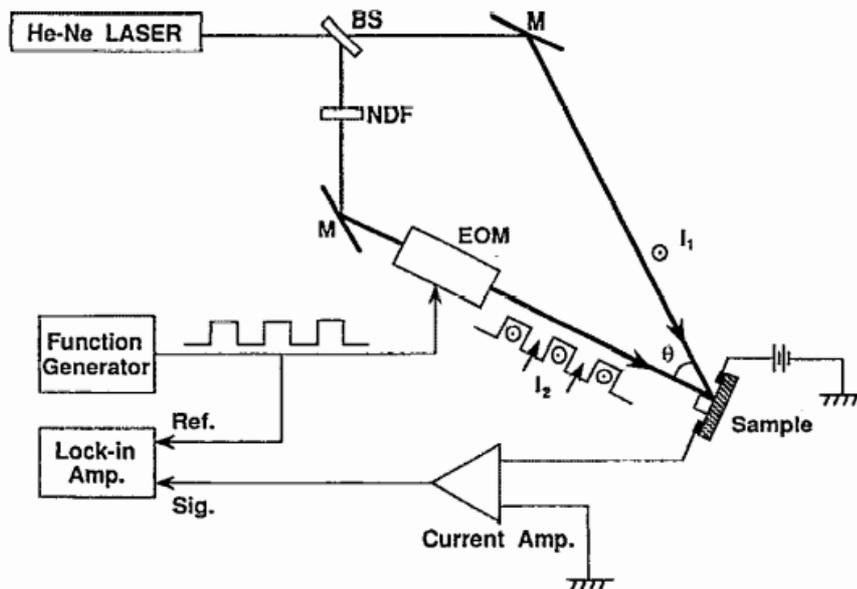


Figura 2.23: Configuración experimental para implementar la técnica del patrón de interferencia modulado en el tiempo. Un haz de luz láser es separado con un divisor de haz (BS) y la intensidad de uno de los haces es atenuada con un filtro de densidad neutra (NDF) para que resulte mucho menor a la del otro haz. El haz débil atraviesa un modulador electro-óptico (EOM) que produce una alternancia periódica de 90° en la polarización del haz. Con la ayuda de espejos los haces se hacen coincidir en la región situada entre los contactos de la muestra. La corriente alterna a la frecuencia fundamental, producida gracias a la aplicación de una diferencia de potencial entre los contactos, se mide con un amplificador *lock-in* luego de que la señal es preamplificada [24].

medio período la polarización de ambos haces es la misma, mientras que durante el medio período siguiente la polarización entre los haces resulta perpendicular. Finalmente, ambos haces se hacen coincidir en la región de la muestra situada entre los contactos eléctricos con la ayuda de espejos (M). Nótese que el haz cuya polarización alterna en el tiempo incide normalmente a la muestra, ya que el coeficiente de reflexión de la superficie resulta independiente de la polarización sólo en este caso. Para que se produzca una corriente en la muestra es necesario aplicar una diferencia de potencial entre los contactos eléctricos. La corriente inducida a la frecuencia fundamental se mide con un amplificador *lock-in* luego de que la señal es preamplificada.

Cuando la polarización de ambos haces es la misma se obtiene la generación correspondiente a SSPG, mientras que cuando la polarización entre los haces es perpendicular la generación es uniforme. Es decir, que la tasa de generación para MPG puede escribirse como:

$$G = G_0 + \Delta G_0 \cos(kx) S(t), \quad (2.69)$$

donde $S(t)$ es una onda cuadrada que oscila en el tiempo entre 0 y 1. En el apéndice D obtenemos el desarrollo en series de Fourier de $S(t)$. Puede demostrarse que sólo los primeros dos términos de la serie influyen en la corriente inducida a la frecuencia fundamental. Por tanto, despreciamos el resto de los términos al escribir la tasa de generación, que resulta:

$$G = G_0 + \frac{\Delta G_0}{2} \cos(kx) \left(1 + \frac{4}{\pi} \cos(\omega t) \right). \quad (2.70)$$

Nótese que la tasa de generación no-uniforme hallada resulta ligeramente distinta a la utilizada previamente en la bibliografía, $\Delta G = \Delta G_0 \cos(kx) (1 + \cos(\omega t))$, donde el término temporalmente uniforme presenta la misma amplitud que el término alternante en el tiempo [24,87].

Utilizando propiedades trigonométricas básicas podemos reescribir la tasa de generación utilizando números complejos:

$$G = G_0 + \sum_{\Omega} g_{\Omega} e^{j(kx + \Omega t)}, \quad (2.71)$$

donde la parte real de la expresión es la que tiene significado físico. Las amplitudes g_{Ω} vienen dadas por:

$$g_0 = \frac{\Delta G_0}{2}; \quad g_{\pm\omega} = \frac{\Delta G_0}{\pi}. \quad (2.72)$$

Por supuesto, N_p y P_p presentan la misma dependencia:

$$N_p = N_0 + \sum_{\Omega} \Delta N_{\Omega} e^{j(kx + \Omega t)}, \quad (2.73)$$

$$P_p = N_0 + \sum_{\Omega} \Delta P_{\Omega} e^{j(kx+\Omega t)}, \quad (2.74)$$

donde ΔN_{Ω} y ΔP_{Ω} vienen dadas por las ecuaciones (1.45) y (1.46), respectivamente. La densidad de corriente media a la frecuencia fundamental se obtiene de la siguiente expresión:

$$\Delta J = \int_0^{\Lambda} \left(\frac{\sum_{\Omega} \Delta \sigma_{\Omega} e^{j(kx+\Omega t)} + \Delta \sigma_{\Omega}^* e^{-j(kx+\Omega t)}}{2} \right) \left(\frac{\sum_{\Omega} \Delta \xi_{\Omega} e^{j(kx+\Omega t)} + \Delta \xi_{\Omega}^* e^{-j(kx+\Omega t)}}{2} \right) dx, \quad (2.75)$$

donde $\Delta \xi_{\Omega}$ y $\Delta \sigma_{\Omega}$ vienen dadas por las ecuaciones (1.34) y (1.50), respectivamente. En la ecuación (2.75) no incluimos a las corrientes de difusión porque se anulan debido a su periodicidad. Tampoco incluimos la fotoconductividad uniforme, σ_0 , y el campo eléctrico uniforme, ξ_0 , ya que no influyen en la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental, ΔJ_{ω} . Efectuando la distributiva del producto y la integral en la ecuación (2.75), se obtiene:

$$\Delta J_{\omega} = Re\{\Delta J_{\omega}^{MPG} e^{i\omega t}\} = \frac{1}{2} Re\{(\Delta \sigma_0 \Delta \xi_{-\omega}^* + \Delta \sigma_0^* \Delta \xi_{\omega} + \Delta \sigma_{\omega} \Delta \xi_0^* + \Delta \sigma_{-\omega}^* \Delta \xi_0) e^{i\omega t}\}. \quad (2.76)$$

Nótese que no es posible obtener la densidad de corriente continua inducida, ni la inducida a las frecuencias pares, utilizando la generación (2.70), ya que en ellas influyen el resto de los términos despreciados en la tasa de generación. De hecho, estas expresiones resultan series infinitas, al igual que la expresión de la tasa de generación. Puede demostrarse que sólo las expresiones para las densidades de corriente inducidas a frecuencias impares resultan finitas. Utilizando las ecuaciones (1.34), (1.50) y un poco de algebra se encuentran la parte real e imaginaria de ΔJ_{ω}^{MPG} :

$$Re\{\Delta J_{\omega}^{MPG}\} = \frac{q^2(\mu_N^1 + \mu_P^1)}{2k\varepsilon} \times \left[\begin{aligned} &Re\{\Delta N_0\}(Im\{\Delta P_{\omega}\} + Im\{\Delta P_{-\omega}\}) - Im\{\Delta N_0\}(Re\{\Delta P_{\omega}\} + Re\{\Delta P_{-\omega}\}) + \\ &+ Im\{\Delta P_0\}(Re\{\Delta N_{\omega}\} + Re\{\Delta N_{-\omega}\}) - Re\{\Delta P_0\}(Im\{\Delta N_{\omega}\} + Im\{\Delta N_{-\omega}\}) \end{aligned} \right], \quad (2.77)$$

$$Im\{\Delta J_{\omega}^{MPG}\} = \frac{q^2}{2k\varepsilon} (\mu_N^1 + \mu_P^1) \times \left[\begin{aligned} &Re\{\Delta N_0\}(Re\{\Delta P_{-\omega}\} - Re\{\Delta P_{\omega}\}) + Im\{\Delta N_0\}(Im\{\Delta P_{-\omega}\} - Im\{\Delta P_{\omega}\}) \\ &+ Re\{\Delta P_0\}(Re\{\Delta N_{\omega}\} - Re\{\Delta N_{-\omega}\}) + Im\{\Delta P_0\}(Im\{\Delta N_{\omega}\} - Im\{\Delta N_{-\omega}\}) \end{aligned} \right]. \quad (2.78)$$

La tangente del desfase, θ_{MPG} , entre la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental y la tasa de generación viene dada por:

$$\tan(\theta_{MPG}) = \frac{Im\{\Delta J_{\omega}^{MPG}\}}{Re\{\Delta J_{\omega}^{MPG}\}}. \quad (2.79)$$

Puede demostrarse que el módulo de la corriente inducida resulta ligeramente distinto con la tasa de generación deducida en el presente trabajo (ecuación (2.70)) que con la utilizada previamente, ya que $4/\pi \sim 1.27 \neq 1$. En cambio la fase no depende del valor exacto de las amplitudes g_0 y $g_{\pm\omega}$. Como todos los resultados obtenidos por Hattori *et al.* fueron deducidos de la fase de la densidad de

corriente, estos resultan ser igualmente válidos [24]. Hattori *et al.* utilizan exactamente el mismo acercamiento teórico general empleado en este trabajo, que resulta independiente del mecanismo de conducción y recombinación de los portadores. Calculan el comportamiento de la fase en la región de bajas frecuencias, justamente en la región donde es válido el acercamiento teórico. Para ello efectúan un desarrollo en series de potencias en ω de $Re\{\Delta J_{\omega}^{MPG}\}$ y de $Im\{\Delta J_{\omega}^{MPG}\}$, y se quedan con el primer término de cada expresión. Obtienen que, en la región de bajas frecuencias, la tangente de la fase presenta un comportamiento lineal con la frecuencia:

$$\tan(\theta_{MPG}) = -\omega T_{MPG}, \quad (2.80)$$

y que para campos eléctricos pequeños ($\xi_0 \ll \frac{k_b T}{q} k$), en el régimen de tiempo de vida ($\tau' \gg \tau_d$), el tiempo T_{MPG} resulta:

$$\frac{1}{T_{MPG}} = \frac{1}{\tau'} + k^2 D_{amb}. \quad (2.81)$$

Ajustando con la ecuación (2.81) los valores medidos de T_{MPG} para distintos valores de k^2 , podemos obtener separadamente el valor de τ' y D_{amb} , presentando esta técnica una ventaja con respecto a SSPG, que sólo permite obtener el producto de ambas cantidades en este régimen. Además, Hattori *et al.* encuentran que MPG presenta otra pequeña ventaja con respecto a SSPG, cuando se mide previamente τ' con la técnica de MPC (fotoconductividad modulada). MPG permite chequear si las condiciones experimentales corresponden al régimen de tiempo de vida o no, durante la medición misma de T_{MPG} . Para valores pequeños de k se tiene que $\tau'/T_{MPG} > 1$ sólo en el régimen de tiempo de vida, mientras que en cualquier otro caso $\tau'/T_{MPG} < 1$. En la figura 2.24 se presentan los resultados experimentales obtenidos por Hattori *et al.*, para una muestra de a-Si:H no dopado. Se puede observar el comportamiento lineal de $\tan(\theta)$ vs. ω en MPC y en MPG para distintos valores de k^2 . La pendiente de $\tan(\theta)$ vs. ω en MPC corresponde a τ' mientras que en MPG corresponde a $T_{MPG}(k)$. Nótese que aún para los valores de k^2 más pequeños se verifica que $T_{MPG} > \tau'$, o equivalentemente que $\tau'/T_{MPG} < 1$, lo cual nos indica que la muestra no se encuentra en el régimen de tiempo de vida. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de la medición de la fotoconductividad, que da $\tau'/\tau_d \sim 4$.

Schmidt *et al.* [87] resuelven las ecuaciones fundamentales para MPG utilizando el modelo de captura y emisión múltiple, suponiendo una densidad de estados monovalentes arbitraria con coeficientes de captura constantes. Consideran la misma tasa de generación simple que Hattori *et al.* y obtienen las expresiones para las densidades de corrientes inducidas a la frecuencia fundamental, a la frecuencia correspondiente al segundo armónico y también la densidad de corriente continua. Nótese que las expresiones correspondientes a la densidad de corriente continua y a la del segundo armónico son incompletas si se utiliza la configuración experimental utilizada por Hattori *et al.* para producir la tasa de generación, debido a que en este caso resultarían ser series infinitas, como mencionamos previamente. Schmidt *et al.* efectúan mediciones de $|\Delta J_{\omega}^{MGT}|$ y $|\Delta J_{2\omega}^{MGT}|$ en la región de bajas frecuencias en una muestra de a-Si:H, para testear si las obtenidas mediante una simulación numérica con sus expresiones teóricas se corresponden. En lugar de aplicar una señal cuadrada al modulador

electro-óptico como lo hacen Hattori *et al.*, utilizan una función sinusoidal. Obtener la expresión de la tasa de generación para una modulación sinusoidal del EOM resulta bastante más complejo y cambiaría la situación.

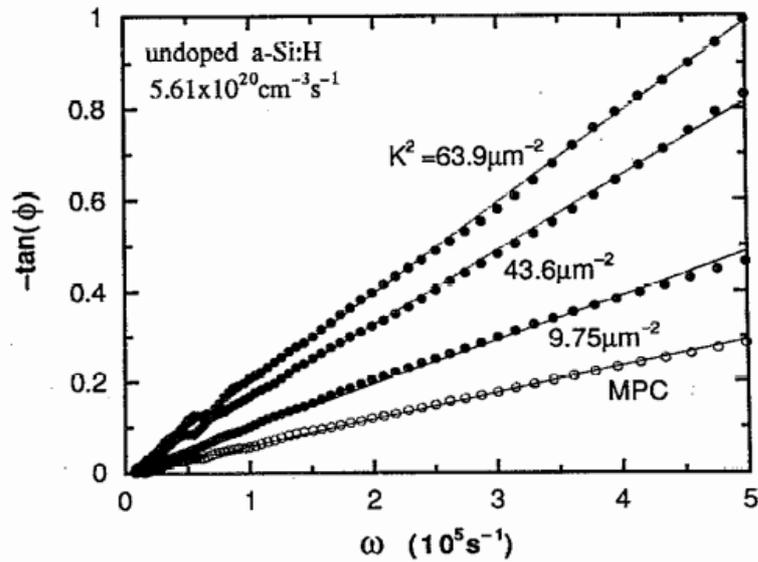


Figura 2.24: Mediciones de la tangente de la fase vs. ω correspondientes a la fotocorriente inducida a la frecuencia fundamental, en MPC (círculos vacíos) y en MPG (círculos llenos), para distintos valores de k^2 . Fueron realizadas en una muestra de a-Si:H no dopado con una tasa de generación uniforme de $G_0 = 5.61 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ [24].

Schmidt *et al.* hallan además una fórmula que relaciona la densidad de estados en el cuasi-nivel de Fermi de la carga atrapada del portador mayoritario con el módulo de la densidad de corriente en MGT y en MPC a la frecuencia fundamental:

$$N(E_{tn}) = \frac{q\mu_n G_0}{c_n k_b T \sigma_0} \left[\frac{\Delta G_0 |\Delta J_{MPC}|}{4G_0 |\Delta J_{MGT}|} - 1 \right]. \quad (2.82)$$

La fórmula resulta válida para frecuencias suficientemente altas ($\omega \gg \tau_d^{-1}$), campo eléctrico externo suficientemente pequeño ($\xi_0 \ll 200 \text{ V/cm}$) y grandes valores del período espacial ($\Lambda > 10 \text{ μm}$). Este es probablemente el resultado más interesante del trabajo, ya que al combinar la ecuación anterior con la ecuación (2.20) resulta posible estimar la densidad de estados en aproximadamente la mitad del gap del material a partir de mediciones de fotoconductividad. En la última sección del trabajo, Schmidt *et al.* testean la precisión del par de fórmulas mencionado, utilizando una simulación numérica correspondiente a a-Si:H no dopado, y encuentran un buen acuerdo. Estas fórmulas aún no han sido implementadas experimentalmente. Debido a que Schmidt *et al.* utilizan la misma tasa de generación que Hattori *et al.*, la cual es incorrecta para la configuración experimental típica (figura 2.23), debería analizarse cuidadosamente la deducción de la fórmula para ver si esta necesita corregirse. De una inspección a la fórmula se concluye que probablemente no se deba corregir, ya que $|\Delta J_{MGT}|$ divide a $|\Delta J_{MPC}|$. $|\Delta J_{MGT}|$ cambia con la nueva tasa de generación deducida en este trabajo, pero $|\Delta J_{MPC}|$ también lo haría en la misma proporción. El único cambio es que, al efectuar la medición de MPC, la

amplitud de la tasa de generación armónica utilizada debe ser igual a $2\Delta G_0/\pi$, en lugar de $\Delta G_0/2$, donde ΔG_0 viene dado por la ecuación (2.46).

2.2.6 Patrón de interferencia oscilante de pequeña amplitud (VPG)

La técnica del patrón de interferencia vibratorio (*vibrating photocarrier grating*, VPG), u oscilante de pequeña amplitud (también conocido como patrón de interferencia dinámico, *dynamic interference grating*, DIG), es quizás la menos rigurosamente estudiada de las técnicas fotoconductoras presentadas hasta el momento, especialmente para semiconductores amorfos. Los estudios de la técnica efectuados hasta el momento suponen que la conducción ocurre en los estados extendidos (es decir, asumen válido el modelo de captura y emisión múltiple de los portadores) [93–97]. Además se efectúan varias aproximaciones al deducir las ecuaciones básicas, lo cual limita más aún su aplicabilidad. Por ejemplo, para deducir la expresión del campo eléctrico que luego permite obtener la densidad de corriente utilizada para efectuar el ajuste de los resultados experimentales, se asume que $\tau_d \gg \tau_n, \tau_p$, lo cual no se verifica para a-Si:H a altas tasas de generación (véanse los resultados de la simulación numérica presentados en la figura 10 de la Ref. [1]). Más aún, no tienen en cuenta la influencia de la carga atrapada en la generación del campo eléctrico, lo cual no es una buena aproximación en los materiales amorfos, donde la carga atrapada resulta ser órdenes de magnitud mayor a la carga libre. Sin embargo, algunos de estos trabajos aplican estos resultados a muestras de a-Si:H [94–96]. Básicamente, utilizan la expresión teórica de la corriente inducida a la frecuencia fundamental, para ajustar mediciones de la corriente en función de la frecuencia y del período del patrón de interferencia, con el objetivo de determinar las longitudes de difusión, los tiempos de recombinación, y otros parámetros de transporte.

En la figura 2.25 presentamos un esquema de la configuración utilizada para producir un patrón de interferencia oscilante. Un haz de luz láser polarizado es dividido en dos utilizando un espejo semiplateado (BS). Luego, uno de los haces es atenuado (NDF), de forma tal que su intensidad resulte mucho menor a la del otro haz. Uno de los haces atraviesa un modulador de fase, que produce una variación periódica de su fase en el tiempo. Los haces se hacen coincidir en la región situada entre los contactos de la muestra con la ayuda de espejos (M). En la muestra se induce una corriente alterna sin la necesidad de aplicar un campo eléctrico externo. La corriente inducida a la frecuencia fundamental se mide con un *lock-in*, luego de que la señal es preamplificada. Como deducimos al final del apéndice C, la tasa de generación en este caso resulta:

$$G = G_0 + \Delta G \cos(kx + \phi(t)) = G_0 + \Delta G [\cos(kx) \cos(\phi(t)) - \sin(kx) \sin(\phi(t))]. \quad (2.83)$$

Cuando aplicamos una señal oscilatoria de pequeña amplitud al modulador, la fase también presenta una pequeña oscilación en torno a un determinado valor, y en este caso la iluminación obtenida sobre la muestra corresponde a VPG. Si se introduce una señal sinusoidal al modulador, la fase también resulta sinusoidal. Cuando la fase oscila sinusoidalmente con una pequeña amplitud en torno al cero se obtiene, luego de quedarnos con el primer término del desarrollo en series de potencia del $\cos(\phi(t))$ y el $\sin(\phi(t))$ en la ecuación (2.83):

$$G = G_0 + \Delta G [\cos(kx) - \Delta\phi \sin(\omega t) \sin(kx)]. \quad (2.84)$$

Nótese que elegimos que la fase oscile en torno a los cero grados para simplificar la expresión de la tasa de generación obtenida para VPG, pero experimentalmente podemos hacerla oscilar en torno a cualquier valor y la corriente inducida no debería depender de esta elección.

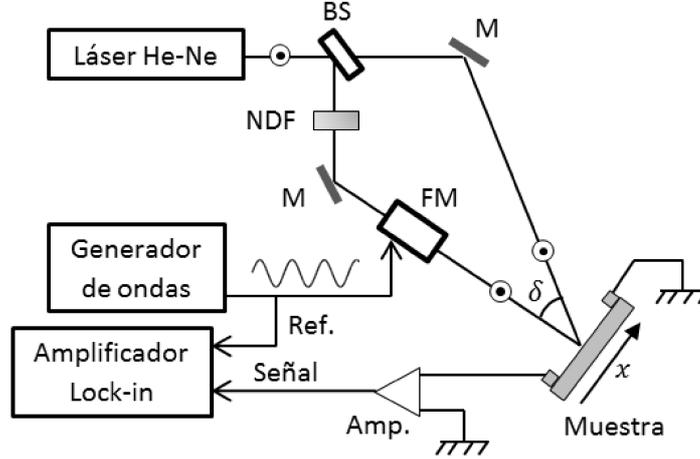


Figura 2.25: Configuración experimental para producir el patrón de interferencia vibratorio (VPG). Un haz de luz láser es dividido por un espejo semiplatado (BS). Uno de los haces es atenuado con un filtro de densidad neutra (NDF) de forma tal que su intensidad sea mucho menor a la del otro haz. Los haces se hacen coincidir en la región situada entre los contactos de la muestra. Antes de incidir sobre la muestra, uno de los haces atraviesa un modulador de fase (FM) que induce una pequeña oscilación en la fase del haz. La corriente alterna inducida en la muestra a la frecuencia fundamental se mide con un amplificador *lock-in*, luego de que la señal es preamplificada.

La expresión (2.84) puede ser reescrita de la forma (2.71), con g_0 , g_ω y $g_{-\omega}$ dados por:

$$g_0 = \Delta G_0, \quad g_\omega = \frac{\Delta\phi}{2} \Delta G_0, \quad g_{-\omega} = -\frac{\Delta\phi}{2} \Delta G_0. \quad (2.85)$$

La densidad de corriente promedio obtenida de la ecuación (2.75) resulta:

$$\Delta J = \Delta J_0 + \text{Re}\{\Delta J_\omega e^{j\omega t}\} + \text{Re}\{\Delta J_{2\omega} e^{j2\omega t}\}, \quad (2.86)$$

donde ΔJ_0 , ΔJ_ω y $\Delta J_{2\omega}$ vienen dadas por:

$$\Delta J_0 = \frac{1}{2} \text{Re}\{\Delta\sigma_0 \Delta\xi_0^* + \Delta\sigma_\omega \Delta\xi_\omega^* + \Delta\sigma_{-\omega} \Delta\xi_{-\omega}^*\}, \quad (2.87)$$

$$\Delta J_\omega = \frac{1}{2} [\Delta\sigma_0 \Delta\xi_{-\omega}^* + \Delta\sigma_0^* \Delta\xi_\omega + \Delta\sigma_\omega \Delta\xi_0^* + \Delta\sigma_{-\omega}^* \Delta\xi_0], \quad (2.88)$$

$$\Delta J_{2\omega} = \frac{1}{2} [\Delta\sigma_\omega \Delta\xi_{-\omega}^* + \Delta\sigma_{-\omega}^* \Delta\xi_\omega]. \quad (2.89)$$

Cuando el campo eléctrico externo es nulo ($\xi_0 = 0$), se puede demostrar utilizando las identidades (A.7) y (A.8) que ΔJ_0 y $\Delta J_{2\omega}$ se anulan, y la ecuación (2.88) se simplifica luego de un poco de álgebra a:

$$\Delta J_\omega^{VPG} = \Delta\sigma_0 \Delta\xi_\omega - \Delta\sigma_\omega \Delta\xi_0 = \frac{j q^2}{k \varepsilon} (\mu_n^1 + \mu_p^1) (\Delta N_\omega \Delta P_0 - \Delta N_0 \Delta P_\omega). \quad (2.90)$$

La expresión final fue obtenida utilizando las ecuaciones (1.34) y (1.50). Utilizando las expresiones (A1)-(A6) junto con la ecuación (2.90) se obtiene finalmente la parte real e imaginaria de la densidad de corriente:

$$Re\{\Delta J_\omega^{VPG}\} = \frac{-q^2 (\mu_n^1 + \mu_p^1) g_0 g_\omega \omega (c_3 - \omega^2) c_1}{k \varepsilon c_3 [(c_3 - \omega^2)^2 + \omega^2 c_2^2]}, \quad (2.91)$$

$$Im\{\Delta J_\omega^{VPG}\} = \frac{q^2 (\mu_n^1 + \mu_p^1) g_0 g_\omega \omega^2 c_1 c_2}{k \varepsilon c_3 [(c_3 - \omega^2)^2 + \omega^2 c_2^2]}, \quad (2.92)$$

donde c_1 , c_2 y c_3 vienen dados por:

$$c_1 = k^2 \frac{k_b T}{q} (\mu_N^1 - \mu_P^1), \quad (2.93)$$

$$c_2 = \frac{1}{\tau'} + \frac{\sigma_0}{\varepsilon} + k^2 \frac{k_b T}{q} (\mu_N^1 + \mu_P^1), \quad (2.94)$$

$$c_3 = \frac{\sigma_0}{\varepsilon \tau'} + k^2 \frac{k_b T}{q} \left[\mu_P^1 \left(\frac{q \mu_N^0 N_0}{\varepsilon} + \frac{1}{\tau'_N} \right) + \mu_N^1 \left(\frac{q \mu_P^0 P_0}{\varepsilon} + \frac{1}{\tau'_P} \right) + k^2 \frac{k_b T}{q} \mu_P^1 \mu_N^1 \right]. \quad (2.95)$$

La corriente en función de la frecuencia medida por Kosarev y Trofimov [95] para una película de a-Si:H se presenta en la figura 2.26. A bajas frecuencias presenta un comportamiento lineal y luego su pendiente comienza a disminuir hasta alcanzar el valor máximo de corriente. A pesar de que se observa en la figura que en la región de altas frecuencias la corriente resulta constante, en realidad la corriente a mayores frecuencias disminuye, como puede observarse de un análisis detallado de las ecuaciones deducidas. Nótese en las expresiones (2.91) y (2.92) que el denominador consiste en un polinomio de mayor grado en ω que el numerador. Esta técnica también permite determinar cuál es el portador mayoritario en un material a partir de la medición de la fase en la región de bajas frecuencias

[93,94]. Nótese que existe un desfase de π radianes cuando c_1 cambia de signo, es decir cuándo se invierte el valor de las movilidades ($\mu_n^1 \leftrightarrow \mu_p^1$). Para k pequeño se observa que, para $\mu_N^1 > \mu_P^1$, la fase tiende a π rad cuando $\omega \rightarrow 0$, mientras que cuando $\mu_N^1 < \mu_P^1$ la fase tiende a 0 rad cuando $\omega \rightarrow 0$. En este aspecto, la técnica resulta equivalente a MGT.

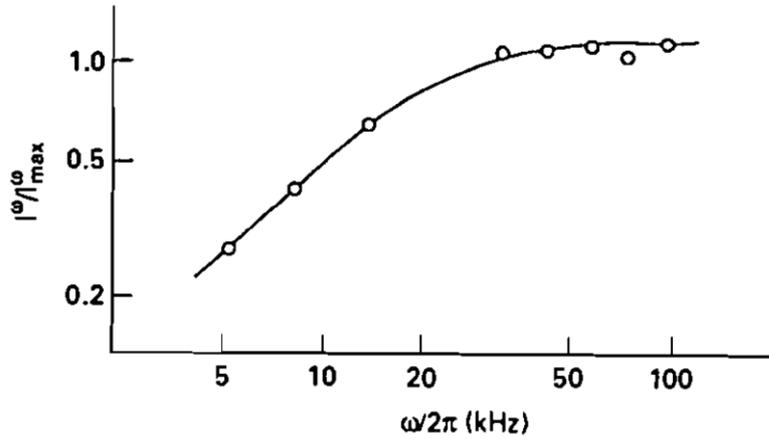


Figura 2.26: Los puntos corresponden a la corriente medida para distintas frecuencias con la técnica DIG para una muestra de a-Si:H. La línea corresponde a un ajuste teórico de los puntos experimentales [95].

De las ecuaciones (2.91) y (2.92) podemos obtener las expresiones para el módulo y la tangente de la fase de la densidad de corriente:

$$|\Delta J_\omega^{VPG}| = \frac{q^2 (\mu_n^1 + \mu_p^1) g_0 g_\omega \omega c_1 \sqrt{c_3^2 + \omega^4 + \omega^2 (c_2^2 - 2c_3)}}{k \varepsilon c_3 (c_3^2 + \omega^4 + \omega^2 (c_2^2 - 2c_3))}, \quad (2.96)$$

$$\tan(\phi_\omega^{VPG}) = \frac{\omega c_2}{\omega^2 - c_3}. \quad (2.97)$$

Si despreciamos los términos proporcionales a ω^4 y ω^2 en la primera ecuación y el término proporcional a ω^2 en la segunda, obtenemos que, en la región de bajas frecuencias, tanto el módulo como la tangente de la fase presentan un comportamiento lineal con la frecuencia, es decir, $|\Delta J_\omega^{VPG}| = Q_{VPG} \omega$ y $\tan(\phi_\omega^{VPG}) = -T_{VPG} \omega$. Utilizando además los valores de g_0 , g_ω , c_1 , c_2 y c_3 , se obtienen las siguientes expresiones para Q_{VPG} y T_{VPG} :

$$Q_{VPG} = \frac{q(\mu_n^1 + \mu_p^1) k_b T (\mu_N^1 - \mu_P^1) \Delta\phi \Delta G_0^2 k}{2\varepsilon \left[\frac{\sigma_0}{\varepsilon\tau'} + k^2 \frac{k_b T}{q} \left(\mu_P^1 \left(\frac{q\mu_N^0 N_0}{\varepsilon} + \frac{1}{\tau_N} \right) + \mu_N^1 \left(\frac{q\mu_P^0 P_0}{\varepsilon} + \frac{1}{\tau_P} \right) + k^2 \frac{k_b T}{q} \mu_P^1 \mu_N^1 \right) \right]^2}, \quad (2.98)$$

$$T_{VPG} = \frac{\left[\frac{1}{\tau'} + \frac{\sigma_0}{\varepsilon} + k^2 \frac{k_b T}{q} (\mu_N^1 + \mu_P^1) \right]}{\frac{\sigma_0}{\varepsilon\tau'} + k^2 \frac{k_b T}{q} \left[\mu_P^1 \left(\frac{q\mu_N^0 N_0}{\varepsilon} + \frac{1}{\tau_N} \right) + \mu_N^1 \left(\frac{q\mu_P^0 P_0}{\varepsilon} + \frac{1}{\tau_P} \right) + k^2 \frac{k_b T}{q} \mu_P^1 \mu_N^1 \right]}. \quad (2.99)$$

En la región de k pequeño (grandes períodos), Q_{VPG} resulta lineal en k , mientras que T_{VPG} resulta constante:

$$Q_{VPG} = \frac{q \varepsilon (\mu_n^1 + \mu_p^1) (\tau')^2 k_b T (\mu_n^1 - \mu_p^1) \Delta\phi \Delta G_0^2 k}{2\sigma_0^2}, \quad (2.100)$$

$$T_{VPG} = \tau' + \frac{\varepsilon}{\sigma_0} = \tau' + \tau_d. \quad (2.101)$$

Midiendo Q_{VPG} para distintos valores de k , en la región de k pequeños, podemos obtener $|dQ_{VPG}/dk|$ y junto a la medición de $\Delta\sigma_0$ podemos hallar el producto de las movilidades por el tiempo de recombinación de pequeña señal. Recordemos que la técnica VPG nos permite conocer cuál es el portador mayoritario, a partir del valor de la fase ϕ cuando $\omega \rightarrow 0$. En el caso de $\mu_n^1 > \mu_p^1$ se tiene:

$$\mu_n^1 \tau' = \frac{\Delta\sigma_0}{2 q \Delta G_0} + \frac{\sigma_0^2 |dQ_{VPG}/dk|}{\varepsilon k_b T \Delta\sigma_0 \Delta\phi \Delta G_0}, \quad \mu_p^1 \tau' = \frac{\Delta\sigma_0}{2 q \Delta G_0} - \frac{\sigma_0^2 |dQ_{VPG}/dk|}{\varepsilon k_b T \Delta\sigma_0 \Delta\phi \Delta G_0}, \quad (2.102)$$

mientras que en el caso contrario $\mu_n^1 < \mu_p^1$, las expresiones son las mismas salvo el signo del segundo término. Nótese la similitud de las ecuaciones deducidas para VPG con las ecuaciones (2.68) obtenidas para MGT; de hecho, la única diferencia es el factor $\Delta\phi$ en el denominador. Obsérvese que estas nuevas ecuaciones (correspondientes a MGT o VPG) permiten determinar la longitud de difusión del portador minoritario de forma más general que las técnicas SSPG o MPG, en donde para su correcta determinación es necesario que las condiciones experimentales correspondan al régimen del tiempo de vida ($\tau' \gg \tau_d$). Más aún, la técnica VPG nos permite obtener además el valor de τ' a partir de T_{VPG} en la región de k pequeño. Para lo cual no es necesario efectuar ninguna medición adicional, ya que durante la medición del módulo se puede medir la fase en simultáneo. Reemplazando el valor de τ' en las ecuaciones (2.102) podemos obtener además el valor de cada una de las movilidades de pequeña señal. Actualmente estamos trabajando en evaluar mediante una simulación numérica estos nuevos resultados, para luego testarlos experimentalmente.

2.2.7 Patrón de interferencia oscilante (OPG)

El patrón de interferencia oscilante (*oscillating photocarrier grating*, OPG) fue propuesto por Ventosinos *et al.* [1] como una forma alternativa de obtener la corriente inducida por el patrón de interferencia móvil (MGT). La idea de Ventosinos es producir una corriente AC que resulte proporcional a la corriente DC inducida por MGT, para poder utilizar un amplificador *lock-in* en la medición de la corriente, aprovechando que este instrumento está especialmente diseñado para filtrar el ruido electrónico. La configuración utilizada en OPG (ver figura 2.27), es muy similar a la utilizada en VPG, ya que en ambas técnicas el patrón de interferencia presenta un movimiento oscilatorio en el tiempo. La diferencia es que en OPG la velocidad (en módulo) del patrón de interferencia resulta ser constante en el tiempo, y además la amplitud de oscilación resulta ser generalmente mayor. Es decir que durante medio período el patrón de interferencia se mueve a una velocidad constante en una dirección, mientras que en el semiperíodo siguiente se mueve en la dirección contraria, pero con la

misma velocidad en módulo. Por tanto, la tasa de generación viene dada por la ecuación (2.83), aunque en este caso la fase resulta ser una función triangular de amplitud pico a pico $l\pi$:

$$\phi(t) = \begin{cases} \frac{2\pi lt}{\Gamma} = \omega t, & t \in \left[0; \frac{\Gamma}{2}\right] \\ 2\pi l - \frac{2\pi lt}{\Gamma} = 2\pi l - \omega t, & t \in \left[\frac{\Gamma}{2}; \Gamma\right] \end{cases} \quad (2.103)$$

l es en principio un número real positivo, Γ es el período de la onda triangular y ω su frecuencia angular fundamental, $\omega = \Gamma/2\pi$.

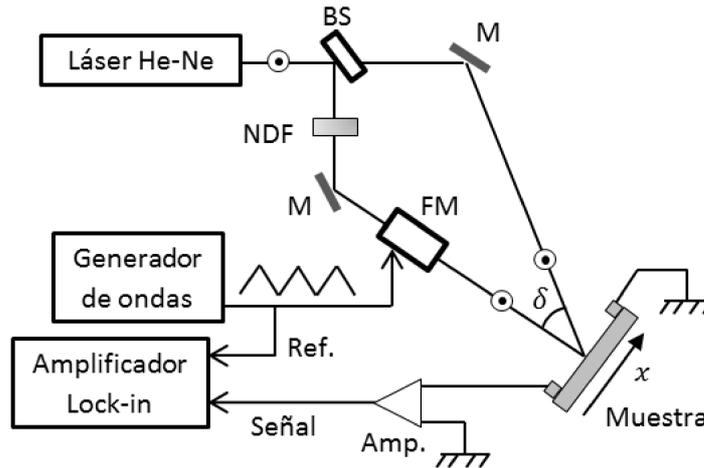


Figura 2.27: Configuración utilizada en la técnica del patrón de interferencia oscilante (OPG). Un haz de luz láser es separado por un espejo semiplataado (BS) y uno de los haces es atenuado con un filtro de densidad neutra (NDF) para que su intensidad resulte mucho menor a la del otro haz. Uno de los haces pasa por un modulador de fase (FM), que produce una modulación triangular de su fase. Los haces se hacen coincidir en la muestra con la ayuda de espejos (M). La corriente alterna inducida en la muestra a la frecuencia fundamental se mide con un amplificador *lock-in*.

La configuración experimental utilizada para producir el patrón de interferencia oscilante se presenta en la figura 2.27. Nótese que la única diferencia con la figura 2.25 viene dada por la señal triangular que se le inserta al modulador de fase. Al igual que en MGT y VPG, se induce una corriente sin la necesidad de aplicar una diferencia de potencial entre los contactos. Por eso en estas técnicas se dice que la corriente es producto de la fuerza foto-electromotriz [97]. Nótese que durante cada semiperíodo la iluminación en OPG corresponde exactamente a la de MGT. Para que las velocidades de movimiento en ambas técnicas resulten ser las mismas, debe existir la siguiente relación entre $\Delta\omega$ y ω :

$$\Delta\omega = l \times \omega. \quad (2.104)$$

Como consecuencia de la similitud con MGT, Ventosinos *et al.* [1] proponen que la densidad de corriente inducida en OPG corresponde a una onda cuadrada cuyos valores extremos corresponden a la densidad de corriente de estado estacionario inducida por MGT, con $\Delta\omega$ dado por la ecuación (2.104) y exactamente las mismas condiciones experimentales (ver figura 2.28). De la ecuación (E7) se

obtiene que la amplitud de la primera componente armónica de una onda cuadrada de amplitud $2\Delta J_{MGT}$, es igual a $4\Delta J_{MGT}/\pi$, la cual debería resultar igual al módulo de la densidad de corriente inducida con OPG a la frecuencia fundamental, $|\Delta J_{OPG}^\omega|(\omega = \Delta\omega/l)$. De aquí se encuentra la ecuación que nos permite obtener ΔJ_{MGT} a partir de la medición de $|\Delta J_{OPG}^\omega|$:

$$|\Delta J_{MGT}|(\Delta\omega = l \times \omega) = \frac{\pi}{4} |\Delta J_{\omega}^{OPG}| = \sqrt{2} \frac{\pi}{4} \left(\frac{|\Delta J_{OPG}^\omega|}{\sqrt{2}} \right), \quad (2.105)$$

donde $(|\Delta J_{OPG}^\omega|/\sqrt{2})$ corresponde a la densidad de corriente RMS medida con el *lock-in* a la frecuencia fundamental ω .

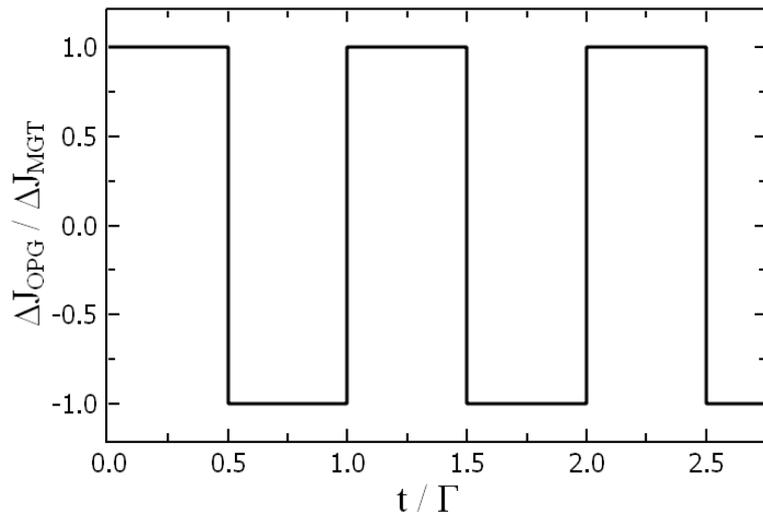


Figura 2.28: Densidad de corriente inducida en OPG para frecuencias suficientemente bajas, como consecuencia de que la iluminación en OPG corresponde a la de MGT durante cada medio período. Se supone la corriente de estado estacionario inducida en MGT para cada semiperíodo. Esta cambia de sentido con el cambio en el sentido de movimiento del patrón de interferencia.

Ventosinos *et al.* [1,98] comprueban la validez de las ecuaciones (2.59) y (2.60) a partir de la determinación de la densidad de corriente inducida en MGT con una simulación numérica correspondiente a a-Si:H no dopado, que supone válido el modelo de captura y emisión múltiple de los portadores. Para ello suponen una DOS constituida por estados monovalentes, con coeficientes de captura constantes. Observan que, para tasas de generación suficientemente altas, $\tau' \approx |\Delta\omega_m|^{-1}$, de acuerdo a lo obtenido por Witt *et al.* [90]. Además, proponen la siguiente fórmula que les permite obtener la densidad de estados en el cuasi-nivel de Fermi del portador mayoritario, E_{tn} , a partir de la medición de τ' mediante OPG y/o MGT con la ecuación (2.59), y mediciones de la fotoconductividad de estado estacionario:

$$N(E_{tn}) = \frac{G_0 \tau'}{k_b T \gamma_\sigma}, \quad (2.106)$$

donde E_{tn} viene dado por la ecuación (2.20) y γ_σ por la ecuación (2.38) o (2.39). Luego, Longeaud *et al.* [92] proponen una fórmula más precisa, sólo válida en la región de la cola de banda de conducción, que surge de suponer que la cola de banda de conducción depende exponencialmente con la energía:

$$N(E_{tn}) \cong \frac{\tau' G}{k_b T \gamma_\sigma} \frac{\sin(\pi T/T_C)}{\pi T/T_C}. \tag{2.107}$$

Nótese que la ecuación (2.107) es una fórmula recursiva, ya que involucra uno de los parámetros correspondiente a la cola de banda de conducción, T_C .

El modulador de fase utilizado por Ventosinos *et al.* [1,98] y por Longeaud *et al.* [92] para efectuar las mediciones de OPG es el mismo que utilizamos en los experimentos presentados en la sección 5.1. Consiste en el modulador electro-óptico detallado en la subsección 2.1.4. La calibración de la amplitud de oscilación se efectúa posicionando el modulador electro-óptico como modulador de polarización y adicionando un polarizador lineal a la salida del mismo en la dirección de la polarización inicial del haz de luz (o en la dirección perpendicular), para que el sistema se comporte como un modulador de intensidad. Suponiendo que la luz incidente se encuentra polarizada en la dirección vertical, la intensidad de la luz en la dirección horizontal y vertical a la salida del modulador puede obtenerse de la ecuación (2.7) y resulta:

$$I_x = \frac{I_{max}}{2}(1 - \cos(2\phi(t))); I_y = \frac{I_{max}}{2}(1 + \cos(2\phi(t))) = 1 - I_x. \tag{2.108}$$

donde ϕ es el desfase de la luz en las direcciones principales del modulador. En la figura 2.29 se presentan las intensidades de luz obtenidas en la dirección horizontal para distintas amplitudes de la señal triangular. Nótese por ejemplo que una amplitud de oscilación de la fase de $\pi/2$ ($l = 1/2$) produce que la intensidad alcance justo su valor mínimo (igual a cero) y su valor máximo I_{max} .

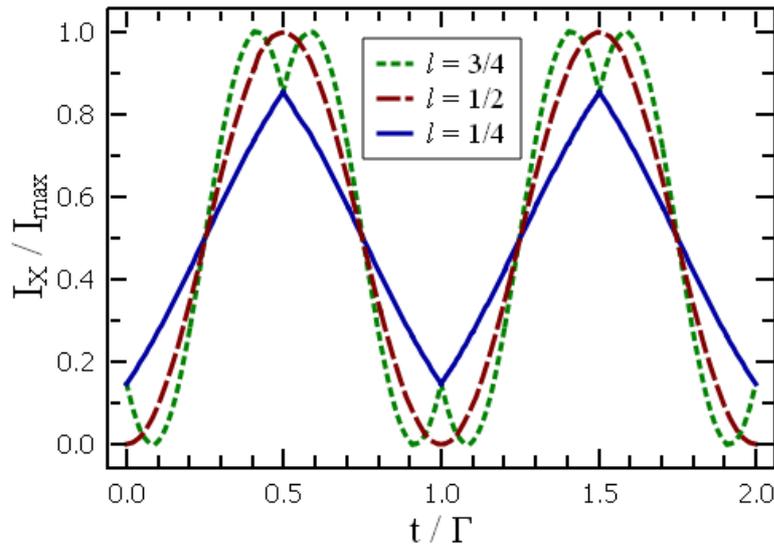


Figura 2.29: Intensidades de iluminación teóricas obtenidas en la dirección x con el modulador electro-óptico actuando como modulador de polarización, cuando la fase ϕ consiste en una señal triangular de período Γ y amplitud $l\pi$.

Amplitudes de oscilación menores no alcanzan los valores extremos de la intensidad. Por tanto, para averiguar la amplitud de oscilación de la fase \varnothing obtenida al insertar una señal triangular determinada al modulador electro-óptico, se puede observar en un osciloscopio la variación de la intensidad de la luz medida con un fotodiodo. Curvas similares a las presentadas en la figura 2.29 pueden ser construidas utilizando las ecuaciones (2.103) y (2.108) para otras amplitudes de oscilación.

Los trabajos de Ventosinos *et al.* [1,98] y Longeaud *et al.* [92] utilizan $l = 1/2$ en sus mediciones, aunque erróneamente consideran $l = 1$ en la ecuación (2.94) para comparar las mediciones obtenidas de OPG con las de MGT. Este error proviene de suponer que la diferencia de potencial aplicada al EOM induce un cambio de fase en la luz polarizada sólo en una de sus direcciones principales. Es decir, habían considerado que sólo uno de los índices de refracción asociados a las direcciones principales del modulador cambiaba con el campo eléctrico aplicado, como podría ocurrir en moduladores más rudimentarios.

Reemplazando la expresión (2.103) en la ecuación (2.83) se obtiene la expresión para la tasa de generación correspondiente a esta técnica. Nótese que es la más complicada de todas las técnicas presentadas, ya que para obtener una expansión en serie utilizando ondas viajeras, debemos efectuar primero un desarrollo en series de Fourier del $\cos(\varnothing(t))$ y $\sin(\varnothing(t))$:

$$\cos(\varnothing(t)) = \begin{cases} \cos(l\omega t), & t \in \left[0; \frac{\Gamma}{2}\right] \\ \cos(2\pi l - l\omega t), & t \in \left[\frac{\Gamma}{2}; \Gamma\right] \end{cases}, \quad (2.109)$$

$$\sin(\varnothing(t)) = \begin{cases} \sin(l\omega t), & t \in \left[0; \frac{\Gamma}{2}\right] \\ \sin(2\pi l - l\omega t), & t \in \left[\frac{\Gamma}{2}; \Gamma\right] \end{cases}. \quad (2.110)$$

Las expresiones más simples para la densidad de corriente se obtienen para l entero. En este caso, $\cos(\varnothing(t)) = \cos(l\omega t)$ para todo tiempo, debido a la periodicidad y paridad de la función, y sólo es necesario efectuar un desarrollo en series de Fourier de $\sin(\varnothing(t))$, que también resulta ser una función par en este caso. El desarrollo en serie de Fourier se presenta en el apéndice D. Al reemplazar la expresión obtenida para el $\sin(\varnothing(t))$ junto a la expresión del $\cos(\varnothing(t))$ en la ecuación (2.83) y efectuar un poco de álgebra, la tasa de generación puede escribirse en la forma (2.71). De la expresión (2.75) se obtiene la densidad de corriente promedio:

$$\Delta J = \sum_{\Omega=0}^{\infty} \Delta J_{\Omega} e^{j\Omega t}. \quad (2.111)$$

Puede demostrarse que, de los infinitos términos que componen la tasa de generación, sólo seis de ellos son responsables de la corriente inducida a la frecuencia fundamental:

$$g_{\pm(l-1)\omega} = j \frac{2l\Delta G_0}{\pi(2l-1)}, \quad (2.112)$$

$$g_{\pm l\omega} = \frac{\Delta G_0}{2}, \quad (2.113)$$

$$g_{\pm(l+1)\omega} = -j \frac{2l\Delta G_0}{\pi(2l+1)}. \quad (2.114)$$

Nótese que para $l = 1$ resultan sólo cinco términos, ya que se anula el subíndice de g en la ecuación (2.112). La amplitud compleja de la densidad de corriente media a la frecuencia fundamental resulta:

$$\Delta J_\omega = \frac{1}{2} \left[\begin{aligned} &\Delta\sigma_{l\omega} \Delta\xi_{(l-1)\omega}^* + \Delta\sigma_{-l\omega}^* \Delta\xi_{-(l-1)\omega} + \Delta\sigma_{-(l-1)\omega} \Delta\xi_{-l\omega}^* + \Delta\sigma_{(l-1)\omega}^* \Delta\xi_{l\omega} \\ &+ \Delta\sigma_{-(l+1)\omega}^* \Delta\xi_{-l\omega} + \Delta\sigma_{(l+1)\omega} \Delta\xi_{l\omega}^* + \Delta\sigma_{l\omega}^* \Delta\xi_{(l+1)\omega} + \Delta\sigma_{-l\omega} \Delta\xi_{-(l+1)\omega}^* \end{aligned} \right]. \quad (2.115)$$

Nótese que para $l = 1$ los primeros cuatro términos de la expresión (2.115) coinciden con los obtenidos para la técnica del patrón vibratorio (ecuación (2.88)). Para $\xi_0 = 0$, debido a las simetrías en las tasas de generación g_Ω y $g_{-\Omega}$, dadas por las ecuaciones (2.112)-(2.114), la expresión (2.115) se simplifica utilizando las ecuaciones (A7) y (A8):

$$\Delta J_{OPG}^\omega = \Delta\sigma_{l\omega} \Delta\xi_{(l-1)\omega} - \Delta\sigma_{(l-1)\omega} \Delta\xi_{l\omega} - \Delta\sigma_{(l+1)\omega} \Delta\xi_{l\omega} + \Delta\sigma_{l\omega} \Delta\xi_{(l+1)\omega}. \quad (2.116)$$

Nótese que, en este caso particular, la técnica OPG presenta una complejidad similar a MPG, dado que para la obtención de la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental se necesitan resolver las ecuaciones para una tasa de generación no-homogénea constituida por tres ondas viajeras. Esta técnica continúa siendo analizada en la sección 4.1.

CAPÍTULO 3

MECANISMO DE CAPTURA Y EMISIÓN MÚLTIPLE DE PORTADORES

Desarrollo teórico

3.1.1 Ecuaciones generales para las técnicas fotoconductoras

En este capítulo suponemos que el transporte, termalización y recombinación de los portadores ocurre mediante la captura de los portadores libres por los estados localizados, y la emisión de estos desde los estados localizados a los estados extendidos. Es decir que la conducción eléctrica es únicamente debida a la conducción en los estados extendidos, mientras que los estados localizados actúan sólo como trampas y centros de recombinación para los portadores libres. Las ecuaciones generales de continuidad en este caso resultan:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - r_n + \frac{\nabla \cdot J_n}{q}, \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G - r_p - \frac{\nabla \cdot J_p}{q}, \quad (3.2)$$

donde n y p son las concentraciones de portadores en los estados extendidos, r_n y r_p son las tasas de recombinación de estos portadores libres, J_n y J_p vienen dadas por las ecuaciones (1.79) y (1.80). Nótese que la tasa de generación G aquí corresponde únicamente a la de portadores libres. Podemos suponer que es igual a la de la subsección 1.2.7 cuando la energía de la luz es mayor al gap de movilidades del material, ya que en este caso las transiciones de los electrones desde los estados extendidos de valencia hacia los estados extendidos de conducción deberían ser las predominantes. En este formalismo, la primera ecuación de Maxwell viene dada por:

$$\nabla \cdot \xi = \frac{q}{\epsilon} (p + p^t - n - n^t), \quad (3.3)$$

donde p^t y n^t corresponden a las concentraciones de estados localizados con carga positiva y negativa, respectivamente. Insertando las ecuaciones (1.79)-(1.82) en las ecuaciones (3.1) y (3.2), respectivamente, se obtienen las ecuaciones de continuidad generales para una tasa de generación arbitraria:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - r_n + \mu_n (\nabla n \xi + n \nabla \cdot \xi) + \frac{k_b T}{q} \mu_n \nabla^2 n, \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G - r_p - \mu_p(\nabla p \xi + p \nabla \cdot \xi) + \frac{k_b T}{q} \mu_p \nabla^2 p. \quad (3.5)$$

Para la tasa de generación elemental dada por la ecuación (1.26), correspondiente a una onda viajera armónica superpuesta a una tasa de generación uniforme de mayor intensidad, las ecuaciones (3.3)-(3.5) se simplifican. Se supone la misma dependencia funcional para el campo eléctrico, que resulta entonces dado por la ecuación (1.32), y también para las concentraciones de electrones y huecos libres, que por ende resultan respectivamente en:

$$n = n_0 + \Delta n_\Omega e^{j(kx + \Omega t)}, \quad (3.6)$$

$$p = p_0 + \Delta p_\Omega e^{j(kx + \Omega t)}. \quad (3.7)$$

Haciendo un desarrollo en series de potencias a primer orden de las concentraciones de estados localizados cargados y las tasas de recombinación, como funciones de las concentraciones de portadores libres, se obtiene:

$$p^t = p_0^t + (Q_{pp} \Delta p_\Omega - Q_{pn} \Delta n_\Omega) e^{j(kx + \Omega t)}, \quad (3.8)$$

$$n^t = n_0^t + (Q_{nn} \Delta n_\Omega - Q_{np} \Delta p_\Omega) e^{j(kx + \Omega t)}, \quad (3.9)$$

$$r_p = r_p^0 + \left(\frac{\Delta n_\Omega}{\tau_{pn}} + \frac{\Delta p_\Omega}{\tau_{pp}} \right) e^{j(kx + \Omega t)}, \quad (3.10)$$

$$r_n = r_n^0 + \left(\frac{\Delta n_\Omega}{\tau_{nn}} + \frac{\Delta p_\Omega}{\tau_{np}} \right) e^{j(kx + \Omega t)}. \quad (3.11)$$

Puede demostrarse que efectivamente p^t , n^t , r_p y r_n son funciones de las concentraciones de portadores libres, además de la temperatura, la tasa de generación, la densidad de estados, las movilidades y los coeficientes de captura. También puede demostrarse que $r_p^0 = r_n^0 = r_0$ (ver subsecciones 3.1.2 y 3.1.3).

Reemplazando las ecuaciones (1.32) y (3.6)-(3.9) en la ecuación (3.3), y agrupando los términos uniformes y armónicos por separado, se obtienen la ecuación de neutralidad de carga y la expresión para la amplitud de la componente armónica del campo eléctrico:

$$p_0 + p_0^t - n_0 - n_0^t = 0, \quad (3.12)$$

$$\Delta\xi_{\Omega} = \frac{q}{jk\varepsilon} [(1 + Q_{\Omega}^{+})\Delta p_{\Omega} - (1 + Q_{\Omega}^{-})\Delta n_{\Omega}], \quad (3.13)$$

donde Q_{Ω}^{+} y Q_{Ω}^{-} vienen dados por:

$$Q_{\Omega}^{+} = Q_{pp} + Q_{np}, \quad Q_{\Omega}^{-} = Q_{nn} + Q_{pn}. \quad (3.14)$$

Nótese que el parámetro Q_{Ω}^{+} (Q_{Ω}^{-}) corresponde a la derivada con respecto a los huecos (electrones) libres de la resta entre las concentraciones de huecos (electrones) y electrones (huecos) atrapados (ver ecuaciones (3.8) y (3.9)).

Reemplazando las ecuaciones (1.32), (3.6)-(3.11) y (3.13) en las ecuaciones (3.4) y (3.5), y agrupando las componentes uniformes y armónicas por separado se obtiene:

$$G_0 - r_0 = 0, \quad (3.15)$$

$$w_1^{\Omega}\Delta n_{\Omega} + w_2^{\Omega}\Delta p_{\Omega} = g_{\Omega}, \quad (3.16)$$

$$w_3^{\Omega}\Delta n_{\Omega} + w_4^{\Omega}\Delta p_{\Omega} = g_{\Omega}, \quad (3.17)$$

donde las frecuencias w_1^{Ω} , w_2^{Ω} , w_3^{Ω} y w_4^{Ω} vienen dadas por:

$$w_1^{\Omega} = j(\Omega - k\mu_n\xi_0) + \frac{1}{\tau_{nn}} + \frac{q\mu_n n_0}{\varepsilon}(1 + Q_{\Omega}^{-}) + \frac{k_b T}{q}k^2\mu_n, \quad (3.18)$$

$$w_2^{\Omega} = \frac{1}{\tau_{np}} - \frac{q\mu_n n_0}{\varepsilon}(1 + Q_{\Omega}^{+}), \quad (3.19)$$

$$w_3^{\Omega} = \frac{1}{\tau_{pn}} - \frac{q\mu_p p_0}{\varepsilon}(1 + Q_{\Omega}^{-}), \quad (3.20)$$

$$w_4^{\Omega} = j(\Omega + k\mu_p\xi_0) + \frac{1}{\tau_{pp}} + \frac{q\mu_p p_0}{\varepsilon}(1 + Q_{\Omega}^{+}) + \frac{k_b T}{q}k^2\mu_p. \quad (3.21)$$

Las soluciones del sistema de ecuaciones lineal integrado por las ecuaciones (3.16) y (3.17) resulta:

$$\Delta n_{\Omega} = \frac{(w_4^{\Omega} - w_2^{\Omega})g_{\Omega}}{\det_{\Omega}}, \quad (3.22)$$

$$\Delta p_{\Omega} = \frac{(w_1^{\Omega} - w_3^{\Omega})g_{\Omega}}{det_{\Omega}}, \quad (3.23)$$

donde $det_{\Omega} = w_1^{\Omega}w_4^{\Omega} - w_2^{\Omega}w_3^{\Omega}$. La fotoconductividad en este caso también presenta una componente uniforme y una armónica (ecuación (1.48)), donde la componente uniforme viene dada por la ecuación (2.18), mientras que la amplitud de la componente armónica resulta:

$$\Delta\sigma_{\Omega} = q(\mu_n\Delta n_{\Omega} + \mu_p\Delta p_{\Omega}). \quad (3.24)$$

Nótese que, si bien las ecuaciones presentadas en esta subsección son muy similares a las presentadas en la subsección 1.2.8, existen algunas diferencias fundamentales. Las ecuaciones (3.22) y (3.23) permiten obtener las concentraciones de portadores libres, mientras que las (1.45) y (1.46) corresponden a las concentraciones totales de portadores (los portadores libres más los atrapados en los estados localizados). Además, las actuales resultan más complejas, porque son funciones de cuatro “tiempos de recombinación” complejos, τ_{nn} , τ_{np} , τ_{pn} y τ_{pp} , mientras que las ecuaciones (1.45) y (1.46) sólo son funciones de dos tiempos de recombinación reales, τ_N y τ_P . La razón de esto es que las ecuaciones de la sección 1.2.8 resultan válidas sólo para bajas frecuencias, mientras que éstas tienen una validez general en frecuencia. Puede demostrarse que en el rango de bajas frecuencias, los cuatro tiempos de recombinación complejos se reducen a dos reales y las ecuaciones (3.19) y (3.20) resultan reales e independientes de Ω al igual que las ecuaciones (1.39) y (1.40). A continuación hallaremos las expresiones para cada uno de los parámetros introducidos en esta subsección, para una densidad de estados monovalentes primero y luego para una densidad de estados bivalentes.

* 3.1.2 Estadística de los estados monovalentes

En esta subsección detallamos la estadística de los estados monovalentes, mientras que en la siguiente subsección efectuamos lo mismo para los estados bivalentes. Los aspectos más elementales de cada una de ellas, comenzaron ya a ser introducidos en las subsecciones 1.3.1 y 1.3.2. La estadística de los estados monovalentes fue presentada inicialmente por Shockley y Read [28] y analizada luego con mayor cuidado por Simmons y Taylor [29]. Ha sido ampliamente utilizada para analizar las distintas técnicas fotoconductoras, debido a su simplicidad (ver sección 2.2).

En la figura 3.1 mostramos un conjunto de estados localizados monovalentes de energía E_T en un diferencial de energía dE , junto a la posición energética de los bordes de movilidades E_V y E_C . Los electrones libres se encuentran por encima de E_C moviéndose con una movilidad μ_n , mientras que los huecos libres se ubican por debajo de E_V moviéndose con una movilidad μ_p . Se considera que la movilidad de los portadores ubicados entre los bordes de movilidades es nula, y que la concentración de los estados localizados es relativamente baja. Por tanto, los portadores en cada estado localizado no interactúan con el resto de los portadores situados en otros estados localizados, sino que sólo interactúan con los portadores libres. Existen cuatro procesos a partir de los cuales cada estado localizado monovalente interactúa con los portadores libres: puede capturar portadores desde cada una de las dos bandas conductoras o puede emitir portadores hacia cada una de estas bandas.

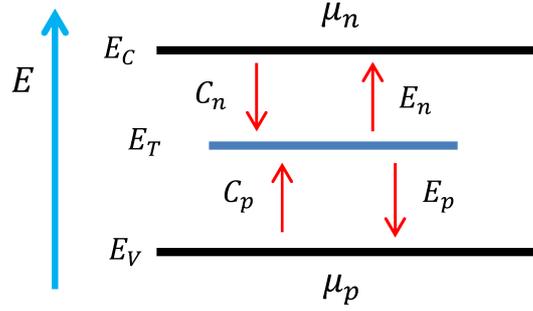


Figura 3.1: Diagrama de energías que muestra los cuatro procesos con los cuales un conjunto de estados localizados de energía E_T interactúa con los portadores libres: la captura C_n y emisión E_n de electrones libres, y la captura C_p y emisión E_p de huecos libres. Los electrones libres se encuentran por encima de E_C , moviéndose con una movilidad μ_n , mientras que los huecos libres se encuentran por debajo de E_V moviéndose con una movilidad μ_p .

Las tasas de captura C_n y emisión electrónica E_n de los estados monovalentes de energía E_T vienen dadas respectivamente por:

$$C_n = f^p(E_T) c_n(E_T) n N_{MS}(E_T)dE, \quad (3.25)$$

$$E_n = f^n(E_T) e_n(E_T) N_{MS}(E_T)dE, \quad (3.26)$$

donde $N_{MS}(E)$ es la densidad de estados monovalente por unidad de energía. Para obtener las tasas de captura C_p y emisión de huecos E_p , basta reemplazar n por p en las ecuaciones anteriores. $f^n(E_T)$ y $f^p(E_T)$ indican la proporción de estados que se encuentran ocupados con un electrón y con un hueco, respectivamente. Como los estados monovalentes no presentan otra posibilidad para su ocupación, se tiene que:

$$f^n(E_T) + f^p(E_T) = 1. \quad (3.27)$$

La ocupación electrónica de los estados localizados monovalentes varía como consecuencia de cada uno de estos cuatro procesos. La captura electrónica desde el borde de movilidades E_C y la emisión de huecos hacia E_V aumentan la ocupación electrónica $f^n(E_T)$, mientras que la captura de huecos desde el borde de movilidades E_V y la emisión de electrones hacia E_C la disminuyen. Es decir, que:

$$\frac{\partial f^n(E)}{\partial t} = -\frac{\partial f^p(E)}{\partial t} = \frac{C_n + E_p - E_n - C_p}{N_{MS}(E_T)dE}. \quad (3.28)$$

Utilizando la ecuación (3.27), y reemplazando las ecuaciones (3.25), (3.26) y las correspondientes a huecos en la ecuación (3.28), se obtiene:

$$\frac{\partial f^n(E)}{\partial t} = c_n(E)n + e_p(E) - f^n(E) \left(c_n(E)n + c_p(E)p + e_n(E) + e_p(E) \right) \quad (3.29)$$

Si la tasa de generación viene dada por la ecuación (1.26) con $g_\Omega \ll G_0$, podemos suponer la misma dependencia para $f^n(E)$ y $f^p(E)$:

$$f^{n,p}(E) = f_0^{n,p}(E) + \Delta f_\Omega^{n,p}(E) e^{j(kx+\Omega t)}. \quad (3.30)$$

Reemplazando las ecuaciones (3.6), (3.7) y (3.30) en la ecuación (3.29) y agrupando los términos uniformes y los armónicos por separado se obtiene:

$$f_0^n(E) = 1 - f_0^p(E) = \frac{c_n(E) n_0 + e_p(E)}{c_n(E) n_0 + c_p(E) p_0 + e_n(E) + e_p(E)}, \quad (3.31)$$

$$\Delta f_\Omega^n(E) = -\Delta f_\Omega^p(E) = \frac{(1 - f_0^n(E)) c_n(E) \Delta n_\Omega - f_0^n(E) c_p(E) \Delta p_\Omega}{j\Omega + c_n(E) n_0 + c_p(E) p_0 + e_n(E) + e_p(E)}. \quad (3.32)$$

Supongamos ahora una densidad de estados localizados monovalentes por unidad de energía $N_{MS}(E)$ que corresponda a la suma de una DOS donora $N_D(E)$ y una DOS aceptora $N_A(E)$:

$$N_{MS}(E) = N_D(E) + N_A(E). \quad (3.33)$$

Sólo los estados donores ocupados por huecos resultan positivos, mientras que sólo los estados aceptores ocupados por electrones resultan negativos. Por tanto, las concentraciones de estados localizados con carga positiva y negativa, vienen dadas respectivamente por:

$$p^t = \int_{E_V}^{E_C} f^p(E) N_D(E) dE = p_0^t + \Delta p_\Omega^t e^{j(kx+\Omega t)}, \quad (3.34)$$

$$n^t = \int_{E_V}^{E_C} f^n(E) N_A(E) dE = n_0^t + \Delta n_\Omega^t e^{j(kx+\Omega t)}, \quad (3.35)$$

donde n_0^t y Δn_Ω^t se obtienen al reemplazar las expresiones (3.30), (3.31) y (3.32) en la ecuación (3.35) y despreciar los términos armónicos de orden superior, debido a que $g_\Omega \ll G_0$:

$$n_0^t = \int_{E_V}^{E_C} \frac{(c_n(E) n_0 + e_p(E)) N_A(E) dE}{c_n(E) n + c_p(E) p + e_n(E) + e_p(E)}, \quad (3.36)$$

$$\Delta n_{\Omega}^t = \int_{E_V}^{E_C} \frac{(1 - f_0^n(E)) c_n(E) \Delta n_{\Omega} - f_0^n(E) c_p(E) \Delta p_{\Omega}}{j\Omega + c_n(E) n_0 + c_p(E) p_0 + e_n(E) + e_p(E)} N_A(E) dE. \quad (3.37)$$

Las expresiones para p_0^t y Δp_{Ω}^t resultan al reemplazar n por p , p por n y $N_A(E)$ por $N_D(E)$ en las ecuaciones (3.36) y (3.37), respectivamente. Combinando estas cuatro expresiones con las ecuaciones (3.8), (3.9) y (3.14) se obtiene:

$$Q_{\Omega}^+ = Q_{pp} + Q_{np} = \int_{E_V}^{E_C} \frac{f_0^n(E) c_p(E) N_{MS}(E) dE}{j\Omega + c_n(E) n_0 + c_p(E) p_0 + e_n(E) + e_p(E)}, \quad (3.38)$$

y Q_{Ω}^- , cuya expresión viene dada por la ecuación (3.38) luego de reemplazar n por p , p por n .

La tasa de recombinación de electrones (huecos) corresponde a la tasa total de electrones (huecos) capturados por los estados localizados, menos la tasa total de electrones (huecos) emitidos al borde de movilidades E_C (E_V). Utilizando las ecuaciones (3.25) y (3.26) se obtiene la tasa de recombinación de electrones:

$$r_n = \int_{E_V}^{E_C} [f^p(E) c_n(E) n - f^n(E) e_n(E)] N_{MS}(E) dE. \quad (3.39)$$

La tasa de recombinación de huecos r_p se obtiene de forma similar, y su expresión viene dada por la ecuación (3.39) luego de reemplazar n por p y p por n . Reemplazando las ecuaciones (3.6), (3.7), (3.30)-(3.32) en la ecuación (3.39) y la equivalente para recombinación de huecos se obtienen:

$$r_n^0 = r_p^0 = \left[n_0 p_0 - N_C N_V \exp\left(\frac{E_V - E_C}{k_b T}\right) \right] \int_{E_V}^{E_C} \frac{c_n(E) c_p(E) N_{MS}(E) dE}{c_n(E) n_0 + c_p(E) p_0 + e_n(E) + e_p(E)}, \quad (3.40)$$

$$\frac{1}{\tau_{nn}} = \int_{E_V}^{E_C} \frac{c_n(E) f_0^p(E) (j\Omega + c_p(E) p_0 + e_p(E)) N_{MS}(E) dE}{j\Omega + c_n(E) n_0 + c_p(E) p_0 + e_n(E) + e_p(E)}, \quad (3.41)$$

$$\frac{1}{\tau_{np}} = \int_{E_V}^{E_C} \frac{c_p(E) f_0^n(E) (c_n(E) n_0 + e_n(E)) N_{MS}(E) dE}{j\Omega + c_n(E) n_0 + c_p(E) p_0 + e_n(E) + e_p(E)}, \quad (3.42)$$

$1/\tau_{pp}$ y $1/\tau_{pn}$, cuyas expresiones corresponden a las ecuaciones (3.41) y (3.42), luego de reemplazar n por p y p por n .

La tasa de captura de electrones de un estado localizado de energía E viene dada por $c_n(E)n$ y la de huecos por $c_p(E)p$. Llamamos *centros de recombinación* a aquellos estados para los cuales su tasa de captura de portadores total, $c_n(E) n + c_p(E)p$, resulta mayor a sus tasas de emisión de electrones $e_n(E)$ y de huecos $e_p(E)$. Por supuesto, lo que hace que un estado localizado se comporte o no como un centro de recombinación es principalmente su posición energética. Para una dada temperatura y tasa de generación uniforme, aquellas energías que delimitan los centros de recombinación se conocen como cuasi-niveles de Fermi de la carga atrapada, y vienen dadas por:

$$E_{tn} = E_C + k_b T \ln \left(\frac{n_0 + p_0/q_c(E_{tn})}{N_C} \right); E_{tp} = E_V - k_b T \ln \left(\frac{q_c(E_{tp})n_0 + p_0}{N_V} \right). \quad (3.43)$$

$q_c(E)$ es el cociente entre los coeficientes de captura, $q_c(E) = c_n(E)/c_p(E)$. Por debajo del cuasi-nivel de Fermi de huecos E_{tp} , $e_p(E)$ resulta mayor a $c_n(E)n_0 + c_p(E)p_0$ y llamamos a estos estados *trampas de huecos*. Por encima del cuasi-nivel de Fermi de electrones E_{tn} , $e_n(E)$ resulta mayor a $c_n(E)n_0 + c_p(E)p_0$ y denominamos a estos estados *trampas de electrones*. Los centros de recombinación se encuentran por encima de E_{tp} y por debajo de E_{tn} . Cuanto mayor (menor) sea la energía de un estado situado por encima (debajo) de E_{tn} (E_{tp}), menor es su contribución en la recombinación de portadores. Los estados ubicados por encima (debajo) de E_{tn} (E_{tp}) actúan verdaderamente como trampas de electrones (huecos), debido a que en estado estacionario se encuentran mayormente ocupados por huecos (electrones), como consecuencia de su alta tasa de emisión de electrones (huecos). Recordemos que un estado monovalente sólo puede atrapar un electrón (huevo) cuando está ocupado por un hueco (electrón).

* 3.1.3 Estadística de los estados bivalentes

La estadística de los estados bivalentes fue desarrollada por Okamoto *et al.* [63], que incluyen en su análisis también la posibilidad de *hopping* entre estados localizados, la cual es por supuesto despreciada en la presente subsección. Existen algunos trabajos que han utilizado la estadística de los estados bivalentes para analizar la influencia de los enlaces colgantes en la fotoconductividad, pero sólo para las tasas de generación más simples, correspondientes a SSPC y MPC [80]. Con los resultados presentados en esta subsección y en la anterior, es posible simular la fotocorriente en un material con una densidad de estados arbitraria, para cada una de las técnicas fotoconductoras presentadas en la sección 2.2 (ver sección 3.2).

En la figura 3.2 se presentan los tres posibles estados de carga de un estado colgante, junto a sus interacciones respectivas con los portadores libres. Por encima de E_C se encuentran los electrones libres, mientras que debajo de E_V se encuentran los huecos libres. Nótese que el estado neutro interactúa mediante cuatro procesos con los portadores libres, mientras que cada uno de los estados cargados lo hace tan sólo a través de dos. Las flechas de trazo continuo indican los procesos que disminuyen la carga del defecto, mientras que las flechas de trazo discontinuo señalan los procesos que aumentan su carga. Las flechas de cada proceso elemental y su inverso han sido pintadas del mismo color. Por ejemplo, el proceso correspondiente a un defecto con carga positiva que se neutraliza al atrapar un electrón, es el inverso al proceso por el cual un defecto con carga neutra adquiere carga positiva luego de emitir un electrón. Las tasas de captura (C_n^0) y emisión (E_n^0) de electrones, de los estados bivalentes neutros ubicados entre las energías E_T y $E_T + dE$ vienen dados por:

$$C_n^0 = f^0(E_T) c_n^0(E_T) n N_{BS}(E_T) dE, \quad (3.44)$$

$$E_n^0 = f^0(E_T) e_n^0(E_T) N_{BS}(E_T) dE , \quad (3.45)$$

donde $N_{BS}(E)$ es la densidad de estados bivalentes por unidad de energía y $f^0(E_T)$ representa la fracción de los estados de energía E_T que se encuentran simplemente ocupados. Similarmente, $f^-(E_T)$ y $f^+(E_T)$ corresponden a la fracción de los estados de energía E_T , que se encuentran doblemente ocupados por electrones y huecos, respectivamente. Como consecuencia de que los estados bivalentes no pueden tener otra ocupación distinta a las mencionadas, se verifica que:

$$f^+(E) + f^0(E) + f^-(E) = 1 . \quad (3.46)$$

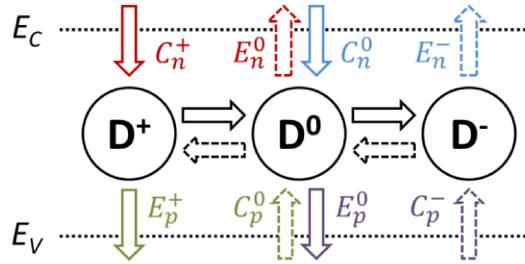


Figura 3.2: Cada círculo corresponde a uno de los estados de carga (+,0,-) que puede presentar un enlace colgante ubicado en el gap de movilidades. Las flechas verticales superiores (inferiores) señalan la captura o emisión de un electrón (hueco) libre para cada estado de carga del defecto. Capturar o emitir un portador hace que cambie la carga del estado. Las líneas punteadas (sólidas) corresponden a los procesos que producen un incremento (decremento) de la carga del estado.

Para obtener las tasas de captura y emisión de huecos de los estados bivalentes neutros, basta reemplazar n por p en las ecuaciones (3.44) y (3.45). La tasa de captura de electrones de los defectos positivos se obtiene al reemplazar el superíndice 0 por + en la ecuación (3.44), mientras que la tasa de emisión de electrones de los defectos negativos se obtiene reemplazando el superíndice 0 por - en la ecuación (3.45). Finalmente, la tasa de captura de huecos de los defectos negativos se obtiene al reemplazar n por p y el superíndice 0 por - en la ecuación (3.44), mientras que la tasa de emisión de huecos de los estados positivos se obtiene reemplazando n por p y el superíndice 0 por + en la ecuación (3.45).

A continuación definimos los parámetros de Okamoto $N^+(E)$, $P^-(E)$, $N^0(E)$ y $P^0(E)$, que agrupan los diferentes procesos que producen un mismo cambio en un estado bivalente con determinada carga. El superíndice indica la carga del estado, N indica que el proceso corresponde a una disminución de la carga y P a un aumento:

$$N^+(E) = c_n^+(E) n + e_p^+(E) , \quad (3.47)$$

$$P^-(E) = c_p^-(E) p + e_n^-(E), \quad (3.48)$$

$$N^0(E) = c_n^0(E) n + e_p^0(E), \quad (3.49)$$

$$P^0(E) = c_p^0(E) p + e_n^0(E). \quad (3.50)$$

Ayudándonos con la figura 3.2, podemos escribir las expresiones correspondientes a la variación en el tiempo de la proporción de los estados con carga negativa y positiva, respectivamente:

$$\frac{\partial f^-(E)}{\partial t} = \frac{C_n^0 + E_p^0 - C_p^- - E_n^-}{N_{BS}(E_T)dE} = N^0(E)f^0(E) - P^-(E)f^-(E), \quad (3.51)$$

$$\frac{\partial f^+(E)}{\partial t} = \frac{C_p^0 + E_n^0 - C_n^+ - E_p^+}{N_{BS}(E_T)dE} = P^0(E)f^0(E) - N^+(E)f^+(E). \quad (3.52)$$

Nótese que los parámetros de Okamoto permiten escribir en forma compacta las expresiones obtenidas. Derivando la ecuación (3.46) se obtiene la variación en el tiempo de la ocupación de los estados neutros en función de la variación en el tiempo de la ocupación de los estados cargados:

$$\frac{\partial f^0(E)}{\partial t} = -\frac{\partial f^+(E)}{\partial t} - \frac{\partial f^-(E)}{\partial t}. \quad (3.53)$$

Al someter al material a la tasa de generación (1.26) con $g_\Omega \ll G_0$, las funciones de ocupación presentan la misma dependencia funcional, si se desprecian los términos de orden superior:

$$f^{-,0,+}(E) = f_0^{-,0,+}(E) + \Delta f_\Omega^{-,0,+}(E) e^{j(kx+\Omega t)}. \quad (3.54)$$

Reemplazando las expresiones (3.6), (3.7), (3.47)-(3.50) y (3.54) en las ecuaciones (3.46) y (3.51)-(3.53); y agrupando los términos uniforme y los armónicos por separados, se obtienen las siguientes expresiones para las componentes de las funciones de ocupación:

$$f_0^+(E) = \frac{P_0^0(E)P_0^-(E)}{N_0^+(E)N_0^0(E) + N_0^+(E)P_0^-(E) + P_0^0(E)P_0^-(E)}, \quad (3.55)$$

$$f_0^-(E) = \frac{N_0^0(E)N_0^+(E)}{P_0^-(E)N_0^+(E) + N_0^0(E)N_0^+(E) + P_0^0(E)P_0^-(E)}, \quad (3.56)$$

$$f_0^0(E) = \frac{P_0^-(E)N_0^+(E)}{P_0^-(E)N_0^+(E) + N_0^0(E)N_0^+(E) + P_0^0(E)P_0^-(E)}, \quad (3.57)$$

$$\Delta f_{\Omega}^-(E) = \frac{(N_0^+(E) + P_0^0(E) + j\Omega)[f_0^0(E)c_n^0(E)\Delta n_{\Omega} - f_0^-(E)c_{\bar{p}}\Delta p_{\Omega}] + N_0^0(E)[f_0^+(E)c_n^+\Delta n_{\Omega} - f_0^0(E)c_{\bar{p}}^0\Delta p_{\Omega}]}{(P_0^-(E) + N_0^0(E) + j\Omega)(N_0^+(E) + P_0^0(E) + j\Omega) - N_0^0(E)P_0^0(E)}, \quad (3.58)$$

$$\Delta f_{\Omega}^+(E) = \frac{(P_0^-(E) + N_0^0(E) + j\Omega)[f_0^0(E)c_{\bar{p}}^0\Delta p_{\Omega} - f_0^+(E)c_n^+\Delta n_{\Omega}] + P_0^0(E)[f_0^-(E)c_{\bar{p}}\Delta p_{\Omega} - f_0^0(E)c_n^0(E)\Delta n_{\Omega}]}{(P_0^-(E) + N_0^0(E) + j\Omega)(N_0^+(E) + P_0^0(E) + j\Omega) - N_0^0(E)P_0^0(E)}, \quad (3.59)$$

$$\Delta f_{\Omega}^0(E) = \frac{(N_0^+(E) + j\Omega)[f_0^-(E)c_{\bar{p}}\Delta p_{\Omega} - f_0^0(E)c_n^0(E)\Delta n_{\Omega}] + (P_0^-(E) + j\Omega)[f_0^+(E)c_n^+\Delta n_{\Omega} - f_0^0(E)c_{\bar{p}}^0\Delta p_{\Omega}]}{(P_0^-(E) + N_0^0(E) + j\Omega)(N_0^+(E) + P_0^0(E) + j\Omega) - N_0^0(E)P_0^0(E)}. \quad (3.60)$$

$N_0^0(E)$, $N_0^+(E)$ y $P_0^0(E)$, $P_0^-(E)$ corresponden a los parámetros de Okamoto con $n = n_0$ y $p = p_0$. Nótese que las ecuaciones (3.55)-(3.57) verifican la ecuación (3.46). Las expresiones (3.58)-(3.60) resultan bastante más complejas que las (3.55)-(3.57) y verifican la siguiente igualdad, que se obtiene al combinar las ecuaciones (3.54) con la (3.53):

$$\Delta f_{\Omega}^-(E) + \Delta f_{\Omega}^+(E) + \Delta f_{\Omega}^0(E) = 0. \quad (3.61)$$

Supongamos que en el gap de movilidades existe únicamente una densidad de estados bivalente por unidad de energía $N_{BS}(E)$. En este caso, la densidad de estados localizados con carga positiva resulta:

$$p^t = \int_{E_V}^{E_C} f^+(E) N_{BS}(E) dE = p_0^t + \Delta p_{\Omega}^t e^{j(kx + \Omega t)} \quad (3.62)$$

p_0^t proviene del término uniforme de $f^+(E)$ dado por la expresión (3.55), mientras que el término restante resulta de la componente armónica de $f^+(E)$ cuya amplitud viene dada por la ecuación (3.59). La concentración de estados localizados con carga negativa n^t se obtiene reemplazando a $f^+(E)$ por $f^-(E)$ en la ecuación (3.62). n_0^t se obtiene reemplazando $f^-(E)$ por la expresión (3.56) mientras que Δn_{Ω}^t resulta al reemplazar $f^-(E)$ por la ecuación (3.58). De las expresiones para Δp_{Ω}^t y Δn_{Ω}^t , y las ecuaciones (3.8), (3.9) y (3.14) se obtienen las expresiones para los parámetros Q_{Ω}^+ y Q_{Ω}^- :

$$Q_{\Omega}^+ = \int_{E_V}^{E_C} \frac{f_0^0(E)c_{\bar{p}}^0(P_0^-(E) + 2N_0^0(E) + j\Omega) + f_0^-(E)c_{\bar{p}}(N_0^+(E) + 2P_0^0(E) + j\Omega)}{(P_0^-(E) + N_0^0(E) + j\Omega)(N_0^+(E) + P_0^0(E) + j\Omega) - N_0^0(E)P_0^0(E)} N_{BS}(E) dE, \quad (3.63)$$

$$Q_{\Omega}^- = \int_{E_V}^{E_C} \frac{f_0^+(E)c_n^+(P_0^-(E) + 2N_0^0(E) + j\Omega) + f_0^0(E)c_n^0(N_0^+(E) + 2P_0^0(E) + j\Omega)}{(P_0^-(E) + N_0^0(E) + j\Omega)(N_0^+(E) + P_0^0(E) + j\Omega) - N_0^0(E)P_0^0(E)} N_{BS}(E) dE. \quad (3.64)$$

La tasa de recombinación r_n (r_p) de electrones (huecos) libres producto de los defectos bivalentes viene dada por la tasa de captura total de electrones (huecos) menos la tasa de emisión total de electrones (huecos):

$$r_n = \int_{E_V}^{E_C} [(f^0(E)c_n^0(E) + f^+(E)c_n^+(E))n - f^-(E)e_n^-(E) - f^0(E)e_n^0(E)]N_{BS}(E)dE, \quad (3.65)$$

La expresión correspondiente a la tasa de recombinación de huecos, r_p , se obtiene reemplazando n por p , + por - y - por + en la ecuación (3.65). Reemplazando las ecuaciones (3.6), (3.7), (3.10), (3.11) y (3.54) en la ecuación (3.65) y la correspondiente a r_p , se obtiene:

$$r_n^0 = r_p^0 = \left[n_0 p_0 - N_C N_V e^{\frac{E_V - E_C}{k_b T}} \right] \times \int_{E_V}^{E_C} \frac{(c_n^+(E)c_p^0(E)P_0^-(E) + c_n^0(E)c_p^-(E)N_0^+(E))N_{BS}(E)dE}{N_0^+(E)N_0^0(E) + N_0^+(E)P_0^-(E) + P_0^0(E)P_0^-(E)}, \quad (3.66)$$

$$\frac{1}{\tau_{nn}} = \int_{E_V}^{E_C} \left[\left(\frac{\partial f^0(E)}{\partial n} c_n^0 + \frac{\partial f^+(E)}{\partial n} c_n^+ \right) n_0 - \frac{\partial f^0(E)}{\partial n} e_n^0(E) \right. \\ \left. + (f_0^0(E)c_n^0 + f_0^+(E)c_n^+) - \frac{\partial f^-(E)}{\partial n} e_n^-(E) \right] N_{BS}(E)dE, \quad (3.67)$$

$$\frac{1}{\tau_{np}} = \int_{E_V}^{E_C} \left[\left(\frac{\partial f^0(E)}{\partial p} c_n^0 + \frac{\partial f^+(E)}{\partial p} c_n^+ \right) n_0 \right. \\ \left. - e_n^-(E) \frac{\partial f^-(E)}{\partial p} - e_n^0(E) \frac{\partial f^0(E)}{\partial p} \right] N_{BS}(E)dE. \quad (3.68)$$

Las expresiones para τ_{pp} y τ_{pn} corresponden respectivamente a las ecuaciones (3.67) y (3.68), luego de reemplazar n por p , p por n , + por - y - por + en cada una de ellas. Las ecuaciones para las derivadas parciales de las funciones de ocupación con respecto a n y p , que aparecen en las ecuaciones anteriores, se presentan en el apéndice A, para evitar sobrecargar de ecuaciones esta subsección.

Los estados bivalentes tienen asociados cuatro cuasi-niveles de Fermi para la carga atrapada, en lugar de dos. Esto se debe a que cada estado bivalente puede actuar como dos centros de recombinación de distinta energía (E y $2E + U$). La recombinación de un electrón con un hueco se puede producir a partir de la captura del primer electrón desde un estado bivalente positivo seguida de la captura de un hueco desde este estado neutro, o viceversa. Aunque también se puede producir a partir de la captura del segundo electrón desde un estado neutro seguida de la captura de hueco desde este estado negativo, o viceversa. Los centros de recombinación correspondientes al primer par de procesos corresponden a los estados bivalentes para los cuales la tasa de captura total de portadores, $c_n^+(E)n_0 + c_p^0(E)p_0$, supera a la tasa de emisión de electrones, $e_n^0(E)$, y a la de huecos, $e_p^+(E)$. Es decir que en estado estacionario, para una dada temperatura y tasa de generación, corresponden a aquellos estados situados por encima de E_{tp}^+ y por debajo de E_{tn}^0 :

$$E_{tp}^+ = E_V - k_b T \ln \left(\frac{q_c^+(E_{tp}^+) n_0 + p_0}{2N_V} \right), \quad E_{tn}^0 = E_C + k_b T \ln \left(\frac{n + p/q_c^+(E_{tn}^0)}{N_C/2} \right), \quad (3.69)$$

donde $q_c^+(E) = c_n^+(E)/c_p^0(E)$. Los centros de recombinación correspondientes al segundo par de procesos son aquellos para los cuales la tasa de captura total de portadores, $c_n^0(E)n_0 + c_p^-(E)p_0$, supera a la tasa de emisión de electrones $e_n^-(E)$ y de huecos $e_p^0(E)$. Es decir que, en estado estacionario, para una cierta temperatura y una cierta tasa de generación, corresponden a aquellos estados situados por encima de E_{tp}^0 y por debajo de E_{tn}^- :

$$\begin{aligned} E_{tp}^0 &= E_V - U - k_b T \ln \left(\frac{q_c^-(E_{tp}^0) n_0 + p_0}{N_V/2} \right), \\ E_{tn}^- &= E_C - U + k_b T \ln \left(\frac{n_0 + p_0/q_c^-(E_{tn}^-)}{2N_C} \right), \end{aligned} \quad (3.70)$$

donde $q_c^-(E) = c_n^0(E)/c_p^-(E)$.

* 3.1.4 El modelo de los dos estados

Las expresiones obtenidas para los estados bivalentes (sección 3.1.3) resultan bastante más complejas que las de los estados monovalentes (sección 3.1.2). Como mencionamos en la sección 1.3.3, una forma de simplificar el tratamiento de los estados bivalentes, para los cuales la energía de correlación $U \gg k_b T$, es mediante el modelo de los dos estados [30]. En este caso, cada estado bivalente de energía E se reemplaza por dos estados monovalentes: un estado donador de energía E_1 y un estado aceptor de energía E_2 , cuyas energías vienen dadas por las siguientes ecuaciones:

$$E_1 = E - k_b T \ln(2); \quad E_2 = E + U + k_b T \ln(2). \quad (3.71)$$

Nótese que las energías E_1 y E_2 corresponden (aproximadamente) a las energías necesarias para ocupar el estado bivalente con el primer y el segundo electrón, respectivamente. Ocupar ambos estados monovalentes con un hueco (electrón), es equivalente a ocupar el estado bivalente con dos huecos (electrones). Ocupar el estado donador con un electrón y el aceptor con un hueco, es equivalente a ocupar el estado bivalente con un hueco y un electrón. Nótese en estos casos que la energía de ambas configuraciones es la misma. Los errores en el modelo de los dos estados provienen de no excluir la posibilidad de que el estado de energía E_1 esté ocupado por un hueco mientras que el estado correspondiente a una energía mayor E_2 esté ocupado por un electrón, lo cual da origen a una situación imposible para el estado bivalente, ya que en este caso la energía de la configuración es $E + U$. Para un sistema en equilibrio térmico con $U \gg k_b T$, hay una probabilidad despreciable de que esto suceda, y por eso el modelo de los dos estados resulta válido en este caso (ver subsección 1.3.3). En esta sección testamos el modelo de los dos estados para una tasa de generación uniforme bajo condiciones de estado estacionario.

La concentración de carga total atrapada por par de estados monovalentes resulta $qQ_{BS}^0(E_1, E_2)$, donde $Q_{BS}^0(E_1, E_2)$ viene dado por:

$$Q_{BS}^0(E_1, E_2) = f_0^p(E_1) - f_0^n(E_2). \quad (3.72)$$

Reemplazando en la ecuación anterior las expresiones para las funciones de ocupación de estado estacionario para una tasa de generación uniforme dadas por la ecuación (3.31), se obtiene:

$$Q_{BS}^0(E_1, E_2) = \frac{c_p^0 p_0 + e_n(E_1)}{c_n^+ n_0 + e_p(E_1) + c_p^0 p_0 + e_n(E_1)} - \frac{c_n^0 n_0 + e_p(E_2)}{c_n^0 n_0 + e_p(E_2) + c_p^- p_0 + e_n(E_2)}, \quad (3.73)$$

donde le hemos asignado al estado donador (de energía E_1) los coeficientes de captura c_n^+ y c_p^0 , mientras que al estado aceptor (de energía E_2) le asignamos los coeficientes de captura c_n^0 y c_p^- . Reemplazando las expresiones para las energías E_1 y E_2 en las expresiones (1.66) y (1.67), y comparando con las ecuaciones (1.70)-(1.73), puede demostrarse que $e_n(E_1) = e_n^0(E)$, $e_p(E_1) = e_p^+(E)$, $e_n(E_2) = e_n^-(E)$ y $e_p(E_2) = e_p^0(E)$. Reemplazando estas igualdades en la ecuación (3.73), se obtiene luego de un poco de algebra:

$$Q_{BS}^0(E_1, E_2) = \frac{P_0^0(E)P_0^-(E) - N_0^0(E)N_0^+(E)}{N_0^+(E)N_0^0(E) + N_0^+(E)P_0^-(E) + P_0^0(E)N_0^0(E) + P_0^0(E)P_0^-(E)}, \quad (3.74)$$

donde el subíndice "0" en los parámetros de Okamoto (ecuaciones (3.47)-(3.50)) indica que estos se deben evaluar en n_0 y p_0 . La concentración de carga atrapada por estado bivalente resulta $qQ_{BS}^0(E)$, con $Q_{BS}^0(E)$ dado por:

$$Q_{BS}^0(E) = f_0^+(E) - f_0^-(E) = \frac{P_0^0(E)P_0^-(E) - N_0^0(E)N_0^+(E)}{N_0^+(E)N_0^0(E) + N_0^+(E)P_0^-(E) + P_0^0(E)P_0^-(E)}. \quad (3.75)$$

Nótese el parecido entre $Q_{BS}^0(E)$ y $Q_{BS}^0(E_1, E_2)$.

La fracción de pares de estados monovalentes simplemente ocupados viene dada por:

$$d_{BS_0}^0(E_1, E_2) = f_0^n(E_1) f_0^p(E_2) + f_0^p(E_1) f_0^n(E_2). \quad (3.76)$$

Reemplazando en la ecuación anterior las expresiones para las funciones de ocupación dadas por la ecuación (3.31), se obtiene luego de un poco de algebra que:

$$d_{BS_0}^0(E_1, E_2) = \frac{N_0^+(E)P_0^-(E) + P_0^0(E)N_0^0(E)}{N_0^+(E)N_0^0(E) + N_0^+(E)P_0^-(E) + P_0^0(E)N_0^0(E) + P_0^0(E)P_0^-(E)}. \quad (3.77)$$

La fracción de estados bivalentes simplemente ocupados viene dada por la función $f_0^0(E)$, dada por la ecuación (3.57):

$$f_0^0(E) = \frac{P_0^-(E)N_0^+(E)}{P_0^-(E)N_0^+(E) + N_0^0(E)N_0^+(E) + P_0^0(E)P_0^-(E)}.$$

Nótese que $Q_{BS}^0(E_1, E_2) \approx Q_{BS}^0(E)$ y $d_{BS_0}^0(E_1, E_2) \approx f_0^0(E)$ si y sólo si $N_0^+(E)P_0^-(E) \gg N_0^0(E)P_0^0(E)$. Es decir que, para una tasa de generación uniforme, el modelo de los dos estados da buenos resultados para la densidad de carga atrapada y la densidad de defectos simplemente ocupados sólo si se verifica la desigualdad mencionada. Como consecuencia de que $c_n^+ \gg c_n^0$ y $c_p^- \gg c_p^0$, debido a la interacción Coulombiana entre las trampas y los portadores libres, se verifica que $N_0^+(E) \gg N_0^0(E)$ y $P_0^-(E) \gg P_0^0(E)$. Por tanto, también se verifica la desigualdad $N_0^+(E)P_0^-(E) \gg N_0^0(E)P_0^0(E)$, que se obtiene al multiplicar las desigualdades anteriores. Los resultados presentados aquí y en la sección 1.3.3 fueron tomados principalmente del trabajo de Halpern [30], donde el autor analiza también la tasa de recombinación obtenida con el modelo de los dos estados bajo una tasa de generación uniforme. El modelo de los dos estados tiende a sobreestimar la tasa de recombinación, especialmente en materiales fuertemente dopados.

3.1.5 Relación entre el tiempo de recombinación de pequeña señal y los parámetros γ_n, γ_p

Supongamos un material que presente una DOS integrada únicamente por estados localizados monovalentes. Los estados localizados donores se encuentran ubicados aproximadamente por debajo de la mitad del gap, mientras que los estados aceptores se sitúan aproximadamente por encima de la mitad del gap. Nótese que esto ocurre al utilizar el modelo de los dos estados para el a-Si:H. Además, asociamos un único par de coeficientes de captura para los estados donores (c_n^D y c_p^D) y un único par de coeficientes de captura para los estados aceptores (c_n^A y c_p^A). En estado estacionario, bajo una tasa de generación uniforme, las densidades de estados localizados con carga negativa y positiva vienen dadas por la ecuación (3.36) y su homóloga, respectivamente. Como en la mitad inferior del gap $c_p^D p_0 \gg e_n^D(E)$, mientras que la mitad superior del gap $c_n^A n_0 \gg e_p^A(E)$, se obtienen las siguientes aproximaciones:

$$p_t = \int_{E_V}^{E_C} \frac{(c_p^D p_0 + e_n^D(E)) N^{DON}(E) dE}{c_n^D n_0 + c_p^D p_0 + e_n^D(E) + e_p^D(E)} \cong \int_{E_V}^{E_C} \frac{c_p^D p_0 N^{DON}(E) dE}{c_n^D n_0 + c_p^D p_0 + e_n^D(E) + e_p^D(E)}, \quad (3.78)$$

$$n_t = \int_{E_V}^{E_C} \frac{(c_n^A n_0 + e_p^A(E)) N^{ACC}(E) dE}{c_n^A n_0 + c_p^A p_0 + e_n^A(E) + e_p^A(E)} \cong \int_{E_V}^{E_C} \frac{c_n^A n_0 N^{ACC}(E) dE}{c_n^A n_0 + c_p^A p_0 + e_n^A(E) + e_p^A(E)}, \quad (3.79)$$

donde $N^{DON}(E)$ y $N^{ACC}(E)$ corresponden respectivamente a la DOS donora y la DOS aceptora por unidad de energía.

En estado estacionario, de acuerdo a la ecuación (3.15), la tasa de generación G_0 resulta igual a la tasa de recombinación r_0 , que viene dada por la ecuación (3.40). En este caso, entonces, se tiene que:

$$G_0 = \left[n_0 p_0 - N_C N_V \exp\left(\frac{E_V - E_C}{k_b T}\right) \right] \times \left[\int_{E_V}^{E_C} \frac{c_p^A c_n^A N^{ACC}(E) dE}{c_n^A n_0 + c_p^A p_0 + e_n^A(E) + e_p^A(E)} + \int_{E_V}^{E_C} \frac{c_n^D c_p^D N^{DON}(E) dE}{c_n^D n_0 + c_p^D p_0 + e_n^D(E) + e_p^D(E)} \right]. \quad (3.80)$$

En el a-Si:H, la tasa de generación no tiene que ser muy alta para que se pueda despreciar el segundo término dentro del primer corchete. En este caso, se obtiene la siguiente expresión luego de combinar las tres ecuaciones anteriores:

$$G_0 \cong c_p^A p_0 n_t + c_n^D n_0 p_t. \quad (3.81)$$

Bajo una tasa de generación uniforme se verifica la ecuación de neutralidad dada por la ecuación (3.12). Cuando la temperatura no es excesivamente alta, en el a-Si:H se pueden despreciar las concentraciones de portadores libres frente a la concentración de portadores atrapados, con lo cual la ecuación de neutralidad se reduce a $n_t \cong p_t$. Combinando esta ecuación con la ecuación (3.81) se obtiene una expresión simple para la concentración de carga atrapada en función de las concentraciones de los portadores libres:

$$n_t \cong p_t \cong \frac{G_0}{c_n^D n_0 + c_p^A p_0}. \quad (3.82)$$

Derivando la ecuación anterior con respecto a la tasa de generación, se obtiene la ecuación aproximada que relaciona el tiempo de recombinación de pequeña señal con los parámetros γ_n y γ_p :

$$\tau' \cong \frac{c_n^D (1 - \gamma_n) n_0 + c_p^A (1 - \gamma_p) p_0}{(c_n^D n_0 + c_p^A p_0)^2}. \quad (3.83)$$

Los parámetros γ_n y γ_p , resultan de escribir las concentraciones de fotoportadores de la siguiente forma: $(n_0 - n_e) \propto G_0^{\gamma_n}$, $(p_0 - p_e) \propto G_0^{\gamma_p}$, y resultan por tanto proporcionales a $\partial n_0 / \partial G_0$ y $\partial p_0 / \partial G_0$, respectivamente. Nótese de la ecuación anterior, que τ' sólo puede resultar negativo cuando $\gamma_n > 1$ y/o $\gamma_p > 1$. En un material dopado tipo n, donde $n_0 \gg p_0$ la ecuación (3.83) se simplifica a:

$$\tau' \cong \frac{(1 - \gamma_n)}{c_n^D n_0}. \quad (3.84)$$

Si además $\mu_n \geq \mu_p$, como en el a-Si:H, $n_0 \cong \sigma_{SS} / q\mu_n$ y $\gamma_n \cong \gamma_\sigma$, con lo cual:

$$\tau' \cong \frac{q\mu_n (1 - \gamma_\sigma)}{c_n^D \sigma_{SS}}. \quad (3.85)$$

Nótese que al reemplazar la ecuación anterior en la ecuación de Ventosinos (2.106), se obtiene la ecuación de Schmidt (2.19), con la diferencia que ahora sabemos que el coeficiente de captura que figura en su fórmula corresponde específicamente a los estados donores. La fórmula de Ventosinos no requiere suponer coeficientes de captura únicos y constantes para su deducción. Por tanto, hemos presentado una generalización de la fórmula de Schmidt, donde los estados donores y aceptores tienen distintos coeficientes de captura. Nótese, además, que al reemplazar la ecuación (3.85) en la ecuación de Longeaud (2.107), se obtiene una nueva fórmula de mayor precisión para la obtención de

la cola de banda de conducción, que aún no ha sido testeada. Un análisis más detallado será publicado próximamente, ya que la fórmula (3.85) abre la posibilidad de determinar c_n^{VBT} y c_n^+ de forma precisa, cuando τ' se mide con MPC, por ejemplo.

Simulaciones Numéricas

3.2.1 Parámetros materiales correspondientes al a-Si:H

Para modelar el a-Si:H utilizamos una densidad de estados por unidad de energía compuesta por estados monovalentes $N_{MS}(E)$ y estados bivalentes $N_{BS}(E)$. Las colas de banda están constituidas por estados monovalentes,

$$N_{MS}(E) = N_{VBT}(E) + N_{CBT}(E) = N(E_V) \exp\left(\frac{E_V - E}{k_b T_V}\right) + N(E_C) \exp\left(\frac{E - E_C}{k_b T_C}\right), \quad (3.86)$$

mientras que los estados profundos consisten en estados bivalentes. Como mencionamos en la subsección 1.4.3, la evidencia sugiere que la cola de banda de valencia es de carácter donador, mientras que la cola de banda de conducción es de carácter aceptor.

Tres funciones gaussianas resultan suficientes para ajustar muy bien las densidades de estados teóricas para los defectos, obtenidas por Powell y Deane [44] o Schumm [45]. Aunque en el caso particular de una muestra no dopada, luego de ser iluminada a una baja temperatura durante varias horas, resulta una aproximación razonable utilizar un única gaussiana [45]:

$$N_{BS}(E) = \frac{N_{BS}^1}{\sqrt{2\pi}\omega_1} \exp\left(\frac{(E - E_{BS}^1)^2}{-2\omega_1^2}\right). \quad (3.87)$$

La gaussiana se encuentra centrada en E_{BS}^1 , presenta una desviación estándar ω_1 y contiene una densidad total de defectos N_{BS}^1 .

En el caso más general, supondremos coeficientes de captura distintos y constantes para cada región de la DOS. Por tanto necesitamos precisar el valor de 8 coeficientes de captura: dos para la cola de banda de valencia, c_n^{VBT} y c_p^{VBT} , dos para la cola de banda de conducción, c_n^{CBT} y c_p^{CBT} , y cuatro para los estados profundos, c_n^0 , c_p^0 , c_n^+ y c_p^- . Generalmente suponemos para los estados extendidos una dependencia funcional con la energía del tipo raíz cuadrada, como en la figura 1.16. En este caso, las densidades de estados efectivas en cada borde de banda vienen dadas por la ecuación (1.90). Además, suponemos que las movilidades de los estados extendidos μ_n y μ_p son constantes e independientes de la energía. Las integrales presentadas en las siguientes secciones se resuelven por el método trapezoidal, luego de la discretización del intervalo de energías comprendido entre los bordes de movilidades. En todas las simulaciones numéricas presentadas en esta Tesis, los cálculos fueron efectuando utilizando *Scilab*, un programa similar al *Matlab*, aunque gratuito y de código abierto.

Para simplificar las ecuaciones y el análisis de las ecuaciones, muchos trabajos utilizan el modelo de los dos estados para el tratamiento de los estados bivalentes. En este caso, toda la densidad de estados localizados viene dada por estados monovalentes:

$$N_{MS}(E) = N_{VBT}(E) + N_{CBT}(E) + \frac{N_{BS}^1}{\sqrt{2\pi\omega_1}} \exp\left(\frac{(E-E_{BS}^1)^2}{-2\omega_1^2}\right) + \frac{N_{BS}^1}{\sqrt{2\pi\omega_1}} \exp\left(\frac{(E-E_{BS}^1-U)^2}{-2\omega_1^2}\right). \quad (3.88)$$

Además de las colas de bandas, tenemos una gaussiana donora $N_{DD}(E)$, con la misma dependencia funcional que los estados bivalentes, más una gaussiana aceptora $N_{AD}(E)$, con la misma forma pero desplazada una cantidad U hacia mayores energías. En la figura 1.16 graficamos la densidad de estados localizados, correspondiente a la suma de las ecuaciones (3.86) y (3.87) (línea sólida), junto a la densidad de estados equivalente dada por la ecuación (3.88), obtenida con el modelo de los dos estados (línea punteada).

3.2.2 Equilibrio térmico

Luego de definida la densidad de estados localizados, lo primero que podemos determinar es el nivel de Fermi para una cierta temperatura, a partir de la ecuación de neutralidad de carga,

$$p_e^t + p_e - n_e^t - n_e = 0, \quad (3.89)$$

donde p_e^t y n_e^t corresponden a las concentraciones de estados localizados con carga positiva y negativa, respectivamente. n_e y p_e representan las concentraciones de electrones y huecos libres, respectivamente, y vienen dados por las ecuaciones (1.4) y (1.5). En el caso más simple, donde la DOS está conformada sólo por estados localizados monovalentes, p_e^t y n_e^t resultan:

$$p_e^t = \int_{E_V}^{E_C} \frac{N_D(E)dE}{1 + \exp\left(\frac{E_f - E}{k_b T}\right)} = \int_{E_V}^{E_C} \frac{(N_{VBT}(E) + N_{DD}(E))dE}{1 + \exp\left(\frac{E_f - E}{k_b T}\right)}, \quad (3.90)$$

$$n_e^t = \int_{E_V}^{E_C} \frac{N_A(E)dE}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_b T}\right)} = \int_{E_V}^{E_C} \frac{(N_{CBT}(E) + N_{AD}(E))dE}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_b T}\right)}. \quad (3.91)$$

Una vez hallado el nivel de Fermi para una cierta temperatura, se obtienen las concentraciones de portadores libres n_e y p_e en equilibrio térmico, lo cual permite obtener la conductividad a oscuras a partir de la ecuación (1.8), que puede compararse directamente con el valor experimental.

Cuando la DOS presenta también estados bivalentes, la concentración de estados localizados con carga positiva viene dada por la suma de dos términos, el primero correspondiente a los estados monovalentes y el segundo a los estados bivalentes:

$$p_e^t = p_e^{MS} + p_e^{BS}. \quad (3.92)$$

Lo mismo ocurre para la concentración de estados localizados con carga negativa, cuya expresión se obtiene reemplazando p por n en la ecuación anterior. p_e^{MS} y n_e^{MS} vienen dadas por las ecuaciones (3.90) y (3.91), respectivamente, sólo que en este caso $N_{DD}(E) = N_{AD}(E) = 0$. En equilibrio térmico, las concentraciones de estados bivalentes con carga positiva y negativa vienen dadas respectivamente por:

$$p_e^{BS} = \int_{E_V}^{E_C} f_e^+(E) N_{BS}(E) dE = \int_{E_V}^{E_C} \frac{N_{BS}(E) dE}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_f - E}{k_b T}\right) + \exp\left(\frac{2E_f - 2E - U}{k_b T}\right)}, \quad (3.93)$$

$$n_e^{BS} = \int_{E_V}^{E_C} f_e^-(E) N_{BS}(E) dE = \int_{E_V}^{E_C} \frac{\exp\left(\frac{2E_f - 2E - U}{k_b T}\right) N_{BS}(E) dE}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_f - E}{k_b T}\right) + \exp\left(\frac{2E_f - 2E - U}{k_b T}\right)}, \quad (3.94)$$

donde las expresiones de $f_e^+(E)$ y $f_e^-(E)$ son obtenidas en el apéndice B.

3.2.3 Tasa de generación uniforme

Las concentraciones de portadores libres de estado estacionario, n_0 y p_0 , para una cierta temperatura y una tasa de generación uniforme de portadores G_0 , se obtienen a partir de la solución simultánea de la ecuación de neutralidad de carga (3.12) y la ecuación de continuidad (3.15). Cuando la DOS está constituida únicamente por estados monovalentes, las concentraciones de estados localizados con carga positiva y negativa vienen dadas respectivamente por:

$$p_0^t = \sum_i p_0^i = \sum_i \int_{E_V}^{E_C} \frac{(c_p^i p_0 + e_n^i(E)) N_i(E) dE}{c_n^i n_0 + c_p^i p_0 + e_n^i(E) + e_p^i(E)}, \quad i = VBT, DD, \quad (3.95)$$

$$n_0^t = \sum_i n_0^i = \sum_i \int_{E_V}^{E_C} \frac{(c_n^i n_0 + e_p^i(E)) N_i(E) dE}{c_n^i n_0 + c_p^i p_0 + e_n^i(E) + e_p^i(E)}, \quad i = CBT, AD. \quad (3.96)$$

La tasa de recombinación en este caso resulta:

$$r_0 = \left[n_0 p_0 - N_C N_V \exp\left(\frac{E_V - E_C}{k_b T}\right) \right] \rho_0, \quad (3.97)$$

donde ρ_0 viene dado por:

$$\rho_0 = \sum_i \rho_0^i = \sum_i \int_{E_V}^{E_C} \frac{c_n^i c_p^i N_i(E) dE}{c_n^i n_0 + c_p^i p_0 + e_n^i(E) + e_p^i(E)}, \quad i = VBT, DD, CBT, AD. \quad (3.98)$$

Cuando la DOS está conformada también de estados bivalentes, la concentración de estados localizados con carga positiva presenta dos términos, uno correspondiente a los estados monovalentes y el otro correspondiente a los estados bivalentes:

$$p_0^t = p_0^{MS} + p_0^{BS}. \quad (3.99)$$

Lo mismo ocurre para la concentración de estados localizados con carga negativa, cuya expresión se obtiene reemplazando p por n en la ecuación anterior, y también para el parámetro ρ_0 de la tasa de recombinación r_0 :

$$\rho_0 = \rho_0^{MS} + \rho_0^{BS}. \quad (3.100)$$

p_0^{MS} , n_0^{MS} y ρ_0^{MS} vienen dados respectivamente por las ecuaciones (3.95), (3.96) y (3.98), aunque las sumatorias no incluyen más a los defectos profundos donores (DD) ni a los aceptores (AD). Los términos correspondientes a los estados bivalentes p_0^{BS} , n_0^{BS} y ρ_0^{BS} resultan:

$$p_0^{BS} = \int_{E_V}^{E_C} f_0^+(E) N_{BS}(E) dE, \quad n_0^{BS} = \int_{E_V}^{E_C} f_0^-(E) N_{BS}(E) dE, \quad (3.101)$$

$$\rho_0^{BS} = \int_{E_V}^{E_C} \frac{(c_n^+ c_p^0 P_0^-(E) + c_n^0 c_p^- N_0^+(E)) N_{BS}(E) dE}{N_0^+(E) N_0^0(E) + N_0^+(E) P_0^-(E) + P_0^0(E) P_0^-(E)}. \quad (3.102)$$

Con los valores obtenidos de n_0 y p_0 podemos calcular el valor de parámetros que puedan ser medidos directamente, como la conductividad de estado estacionario:

$$\sigma_{ss} = q(\mu_n n_0 + \mu_p p_0), \quad (3.103)$$

o la fotoconductividad de estado estacionario σ_0 , dada por la ecuación (2.18). Obteniendo los valores de n_0 y p_0 para dos tasas de generación próximas entre sí, a una misma temperatura, pueden obtenerse los parámetros γ_n , γ_p y γ_σ , relacionados con las derivadas de n_0 , p_0 y σ_0 , respectivamente, como así también la longitud de difusión ambipolar dada por la ecuación (2.53). Además, a partir del cálculo de la concentración total de carga positiva, $p_0^T = p_0 + p_0^t$, o negativa, $n_0^T = n_0 + n_0^t$, para dos tasas de generación próximas entre sí, a una misma temperatura, se puede obtener el tiempo de recombinación de pequeña señal. A partir de su definición,

$$\tau' = \frac{\partial(p_0 + p_0^t)}{\partial G} = \frac{\partial(n_0 + n_0^t)}{\partial G}, \quad (3.104)$$

puede calcularse si se reemplazan las derivadas por los cocientes incrementales respectivos.

3.2.4 Fotoconductividad modulada en el tiempo (MPC)

En la fotoconductividad modulada en el tiempo (MPC) se superpone a la tasa de generación uniforme una pequeña tasa de generación espacialmente uniforme que varía periódicamente en el tiempo (ecuación (1.26) con $k = 0$). La oscilación de la tasa de generación induce una oscilación en las concentraciones de portadores libres a la frecuencia fundamental, cuya amplitud compleja viene dada por las ecuaciones (3.22) y (3.23) con $g_\Omega = \Delta G_0$, aunque en este caso las frecuencias w_1^Ω , w_2^Ω , w_3^Ω y w_4^Ω resultan más sencillas que las de la subsección 3.1.1:

$$w_1^\Omega = j\Omega + \frac{1}{\tau_{nn}}; \quad w_2^\Omega = \frac{1}{\tau_{np}}; \quad w_3^\Omega = \frac{1}{\tau_{pn}}; \quad w_4^\Omega = j\Omega + \frac{1}{\tau_{pp}}. \quad (3.105)$$

Las concentraciones de portadores libres vienen dadas por las ecuaciones (3.6) y (3.7) con $k = 0$, con lo cual la densidad de corriente total resulta:

$$J = (\sigma_{SS} + \Delta\sigma_\Omega e^{j\Omega t})\xi_0, \quad (3.106)$$

donde σ_{SS} viene dado por la ecuación (3.103) y $\Delta\sigma_\Omega$ por la ecuación (3.24).

Cuando la DOS está integrada exclusivamente por estados monovalentes, los tiempos de recombinación presentes en las ecuaciones (3.105) vienen dados por:

$$\frac{1}{\tau_{nn}} = \int_{E_V}^{E_C} \sum_i \frac{c_n^i (c_p^i p_0 + e_n^i(E)) (j\Omega + c_p^i p_0 + e_p^i(E)) N_i(E)}{(j\Omega + c_n^i n_0 + c_p^i p_0 + e_n^i(E) + e_p^i(E)) (c_n^i n_0 + c_p^i p_0 + e_n^i(E) + e_p^i(E))} dE, \quad (3.107)$$

$$\frac{1}{\tau_{np}} = \int_{E_V}^{E_C} \sum_i \frac{c_p^i (c_n^i n_0 + e_p^i(E)) (c_n^i n_0 + e_n^i(E)) N_i(E)}{(j\Omega + c_n^i n_0 + c_p^i p_0 + e_n^i(E) + e_p^i(E)) (c_n^i n_0 + c_p^i p_0 + e_n^i(E) + e_p^i(E))} dE, \quad (3.108)$$

donde la sumatoria incluye las cuatro regiones de la DOS, $i = VBT, CBT, DD, AD$. Las expresiones para los parámetros $1/\tau_{pp}$ y $1/\tau_{pn}$ se obtienen reemplazando n por p y p por n en las ecuaciones (3.107) y (3.108), respectivamente.

Cuando los estados profundos consisten en estados bivalentes, cada uno de los tiempos de recombinación viene dado por la suma de dos términos, el primero proveniente de los estados monovalentes y el segundo de los estados bivalentes. Para evitar la repetición, sólo escribimos la expresión correspondiente a $1/\tau_{nn}$,

$$\frac{1}{\tau_{nn}} = \frac{1}{\tau_{nn}^{MS}} + \frac{1}{\tau_{nn}^{BS}}, \quad (3.109)$$

ya que el resto presenta exactamente la misma forma. Las expresiones de $1/\tau_{nn}^{MS}$ y el resto de los tiempos provenientes de los estados monovalentes vienen dadas por las ecuaciones presentadas en el párrafo anterior, donde la sumatoria ahora involucra sólo a las colas de bandas, $i = VBT, CBT$. Las expresiones correspondientes a los estados bivalentes para $1/\tau_{nn}^{BS}$ y $1/\tau_{np}^{BS}$ vienen dadas por las

ecuaciones (3.67) y (3.68), respectivamente. Las expresiones para $1/\tau_{pp}^{BS}$ y $1/\tau_{pn}^{BS}$ se obtienen reemplazando n por p y p por n en las ecuaciones (3.67) y (3.68), respectivamente.

3.2.5 Patrón de interferencia móvil (MGT) y estacionario (SSPG)

La tasa de generación correspondiente al patrón de interferencia móvil (MGT) viene dada por la ecuación (1.26), con $g_{\Omega} = \Delta G_0 \ll G_0$. En la sección 3.1.1 hemos encontrado que las concentraciones de portadores libres en este caso vienen dadas por las ecuaciones (3.6) y (3.7), con Δn_{Ω} y Δp_{Ω} dados por las ecuaciones (3.16) y (3.17), respectivamente. La densidad de corriente inducida viene dada por las ecuaciones (1.54)-(1.56), con $\Delta \xi_{\Omega}$ dado por la ecuación (3.13) y $\Delta \sigma_{\Omega}$ dado por la ecuación (3.24).

Nótese que la densidad de corriente en MGT, además de ser función de los tiempos de recombinación $1/\tau_{nn}$, $1/\tau_{np}$, $1/\tau_{pp}$, $1/\tau_{pn}$, también lo es de Q_{Ω}^{+} y Q_{Ω}^{-} . En la sección anterior explicamos cómo calcular los tiempos de recombinación, cuando la DOS está conformada por estados bivalentes y monovalentes, y cuando sólo involucra estados monovalentes. En este último caso, Q_{Ω}^{+} viene dado por:

$$Q_{\Omega}^{+} = \int_{E_V}^{E_C} \sum_i \frac{c_p^i (c_n^i n_0 + e_p^i(E)) N_i(E)}{(j\Omega + c_n^i n_0 + c_p^i p_0 + e_n^i(E) + e_p^i(E)) (c_n^i n_0 + c_p^i p_0 + e_n^i(E) + e_p^i(E))} dE, \quad (3.110)$$

mientras que Q_{Ω}^{-} se obtiene reemplazando n por p y p por n en la ecuación anterior. Las sumatorias incluyen las cuatro regiones de la DOS, $i = VBT, CBT, DD, AD$.

Cuando la DOS está constituida también por estados bivalentes, Q_{Ω}^{+} y Q_{Ω}^{-} consisten en la suma de dos términos, el primero proveniente de los estados monovalentes y el segundo de los estados bivalentes:

$$Q_{\Omega}^{+,-} = Q_{\Omega}^{+,-}(MS) + Q_{\Omega}^{+,-}(BS). \quad (3.111)$$

Las expresiones para $Q_{\Omega}^{+,-}(MS)$ corresponden a las dadas en el párrafo anterior, aunque la sumatoria ahora sólo incluye a las colas de bandas, $i = VBT, CBT$. $Q_{\Omega}^{+}(BS)$ y $Q_{\Omega}^{-}(BS)$ vienen dados respectivamente por las ecuaciones (3.63) y (3.64). Las ecuaciones correspondientes al patrón de interferencia estacionario (SSPG), se obtienen haciendo $\Omega = 0$ en las obtenidas para el patrón de interferencia móvil (MGT). Nótese que, en este caso, los cuatro tiempos de recombinación complejos se reducen a dos reales. Haciendo $\Omega = 0$ en las expresiones correspondientes, presentadas en las subsecciones 3.1.2 y 3.1.3, se obtiene que $\tau_{nn} = \tau_{pn}$ y que $\tau_{pp} = \tau_{np}$.

3.2.6 Patrón de interferencia modulado (MPG), vibrante (VPG) y oscilante (OPG)

Las ecuaciones (2.71) y (2.72) definen la tasa de generación correspondiente al patrón de interferencia modulado en el tiempo (MPG). La densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental viene dada por la ecuación (2.76). Nótese que es función de $\Delta \sigma_0$, $\Delta \xi_0$, $\Delta \sigma_{-\omega}$, $\Delta \xi_{-\omega}$, $\Delta \sigma_{\omega}$

y $\Delta\xi_\omega$, por tanto para la determinación de la densidad de corriente es necesario resolver las ecuaciones correspondientes al patrón de interferencia móvil para g_0 , g_ω y $g_{-\omega}$ para determinar cada uno de estos parámetros.

Las técnicas VPG y OPG inducen, en ausencia de campo eléctrico aplicado, una densidad de corriente a la frecuencia fundamental cuya amplitud compleja viene dada por la ecuación (2.90) en el primer caso y por la ecuación (2.116) en el segundo. Por lo tanto, para obtener la densidad de corriente de la técnica VPG, es necesario resolver las ecuaciones correspondientes a MGT para las tasas de generación g_0 y g_ω , dadas por las ecuaciones (2.85). Mientras que para obtener la densidad de corriente de la técnica OPG con l entero, es necesario resolver las mismas ecuaciones (correspondientes a MGT), aunque para las tasas de generación $g_{(l-1)\omega}$, $g_{l\omega}$ y $g_{(l+1)\omega}$ dadas por las ecuaciones (2.112)-(2.114).

CAPÍTULO 4

IMPLEMENTACIONES DE CORRIENTE ALTERNA DEL PATRÓN DE INTERFERENCIA MÓVIL (MGT)

Patrón de interferencia oscilante (OPG)

4.1.1 Introducción

Los aspectos básicos de la técnica OPG fueron introducidos en la subsección 2.2.7. La tasa de generación correspondiente a la técnica OPG viene dada por la ecuación (2.83), siendo $\varnothing(t)$ una función triangular cuya amplitud pico a pico es $l\pi$. $\varnothing(t)$ corresponde a la variación de la fase en uno de los haces que interfieren, producida con un modulador electro-óptico (EOM) y un generador de ondas (ver figura 2.27). El desplazamiento espacial que experimenta el patrón de interferencia sobre la muestra resulta igual a $l\lambda/2$, es decir, resulta proporcional a la amplitud de oscilación de la fase $\varnothing(t)$. Sólo cuando l es un número entero la expresión para la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental tiene un número finito de términos, y en ausencia de campo eléctrico aplicado viene dada por la ecuación (2.116).

En la subsección 2.2.7 detallamos cómo efectuar la calibración de la amplitud de oscilación de la fase cuando se utiliza un modulador electro-óptico como el descrito en la subsección 2.1.4. Al aplicar este procedimiento al modulador electro-óptico del IFIS-Litoral, observamos que la mayor amplitud de oscilación de la fase que este permite efectuar en un haz de luz de 633 nm, es de aproximadamente 0.9π . Por tanto, fuimos incapaces de reproducir las condiciones experimentales para las cuales la ecuación (2.116) resulta válida, ya que no pudimos ni siquiera lograr $l = 1$. Por esta razón, en la siguiente subsección encontramos la expresión para la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental cuando l no es un número entero. Particularmente, presentamos las expresiones analíticas para tres amplitudes de oscilación que pueden ser conseguidas experimentalmente, correspondientes a $l = 3/4, 1/2$ y $1/4$.

La ecuación (2.105) indicaría que, en ausencia de campo eléctrico externo, el valor absoluto de la densidad de corriente inducida con MGT, $|\Delta J_{MGT}|$, resulta proporcional al módulo de la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental con la técnica OPG, $|\Delta J_{\omega}^{OPG}|$. Esta proporcionalidad surge como consecuencia de suponer que la densidad de corriente en OPG consiste en una onda cuadrada cuyos valores extremos corresponden a $\pm|\Delta J_{MGT}|$ (ver subsección 2.2.7). Ventosinos *et al.* presentan la señal obtenida con la técnica OPG para $l = 1/2$ en un osciloscopio a una baja frecuencia (2 kHz), donde puede observarse que la señal no es cuadrada (figura 2 de la Ref. [1]). Ellos interpretan que esta no resulta cuadrada como consecuencia de que el amplificador utilizado trunca las componentes armónicas de alta frecuencia, dejando intactas las componentes de baja frecuencia. Sin embargo, a frecuencias más altas de oscilación, existen otras razones que podrían distorsionar la señal cuadrada. Supongamos que inicialmente el patrón de interferencia se encuentra moviéndose hacia uno de los contactos con una velocidad constante. Luego de un cierto tiempo la corriente alcanza su

valor de estado estacionario $|\Delta J_{MGT}|$ y se mantiene constante siempre que el patrón de interferencia continúe moviéndose a la misma velocidad. Cuando el patrón de interferencia cambia repentinamente su sentido de movimiento, como en la técnica OPG, la corriente sufre un cambio menos repentino, debido a la inercia y al tiempo finito de recombinación de los portadores. Es decir, se produce un transitorio hasta que la corriente alcanza, luego de un cierto tiempo, su nuevo valor de estado estacionario, que resulta igual a $-\Delta J_{MGT}$ en OPG. Aproximar con una onda cuadrada la señal inducida en una muestra por la técnica OPG, resulta ser una buena aproximación cuando la duración del transitorio (τ_t), que se produce como consecuencia del cambio de sentido en el movimiento del patrón de interferencia, resulta ser despreciable frente al tiempo durante el cual el patrón de interferencia se mueve en una dirección ($\Gamma/2$). Obviamente, esta condición se verifica para períodos suficientemente grandes o frecuencias de oscilación suficientemente bajas.

En la subsección 4.1.3 testeamos la validez de la ecuación (2.105) para distintas frecuencias y amplitudes de oscilación, mediante una simulación numérica correspondiente a a-Si:H no dopado. Luego, efectuamos mediciones de MGT y OPG para las amplitudes de oscilación correspondientes a $l = 3/4, 1/2, 1/4$ y las mismas condiciones experimentales. En la subsección 4.1.4 detallamos el procedimiento experimental, mientras que en la subsección 4.1.5 comparamos los resultados experimentales con los obtenidos mediante la simulación numérica. Finalmente, en la subsección 4.1.6 presentamos las conclusiones.

* 4.1.2 Obtención de la densidad de corriente para l no entero

Cuando l no es entero, es necesario efectuar un desarrollo en series de Fourier tanto del seno como del coseno de la fase $\varnothing(t)$. Reemplazando estas expresiones en la ecuación (2.83) y utilizando propiedades trigonométricas elementales, se puede reescribir la tasa de generación en la forma (2.71). Suponemos la misma dependencia funcional para las concentraciones de portadores libres:

$$n = n_0 + Re \left\{ \sum_{\Omega} \Delta n_{\Omega} e^{j(kx + \Omega t)} \right\}, \quad (4.1)$$

$$p = p_0 + Re \left\{ \sum_{\Omega} \Delta p_{\Omega} e^{j(kx + \Omega t)} \right\}. \quad (4.2)$$

n_0 y p_0 corresponden a las concentraciones de portadores libres de estado estacionario bajo la tasa de generación uniforme G_0 , que se obtienen de la solución simultánea de las ecuaciones (3.12) y (3.15). Cuando $G_0 \gg g_{\Omega}$, cada una de las amplitudes Δn_{Ω} y Δp_{Ω} de los términos armónicos de las ecuaciones (4.1) y (4.2), vienen dadas por las ecuaciones (3.22) y (3.23), respectivamente. Los desarrollos en series de Fourier del $\sin(\varnothing(t))$ y el $\cos(\varnothing(t))$ para los valores particulares de $l = 3/4, 1/2, 1/4$ se presentan en el Apéndice D, ecuaciones (D.13)-(D.18), mientras que las expresiones de g_{Ω} obtenidas para estos valores de l pueden encontrarse en el apéndice A.

La amplitud compleja de la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental, ΔJ_{ω} , puede obtenerse de la ecuación (2.75):

$$\Delta J_\omega = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \left[\Delta\sigma_{i\omega} \Delta\xi_{(i-1)\omega}^* + \Delta\sigma_{-i\omega}^* \Delta\xi_{(1-i)\omega} + \Delta\sigma_{(1-i)\omega} \Delta\xi_{-i\omega}^* + \Delta\sigma_{(i-1)\omega}^* \Delta\xi_{i\omega} \right], \quad (4.3)$$

donde $\Delta\xi_\Omega$ y $\Delta\sigma_\Omega$ vienen dados por las ecuaciones (3.13) y (3.24), respectivamente. Nótese que la ecuación (2.75) no incluye a las corrientes de difusión, debido a que se cancelan como consecuencia de la periodicidad espacial de la tasa de generación. En las ecuaciones (A14)-(A16), correspondientes a $l = 3/4, 1/2$ y $1/4$, respectivamente, se observa que $g_\Omega = g_{-\Omega}$. Utilizando esta igualdad, junto a las ecuaciones de la sección 3.1 en ausencia de campo eléctrico externo, se pueden obtener las siguientes relaciones para la conductividad y el campo eléctrico, respectivamente,

$$\Delta\sigma_{-\Omega} = \frac{g_\Omega}{g_\Omega^*} \Delta\sigma_\Omega^*, \quad \Delta\xi_{-\Omega} = -\frac{g_\Omega}{g_\Omega^*} \Delta\xi_\Omega^*. \quad (4.4)$$

Con estas expresiones se puede simplificar la expresión de ΔJ_ω cuando $\xi_0 = 0$, para estos valores particulares de l :

$$\Delta J_{\omega PG}^\omega = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \left(1 - \frac{g_{i\omega} g_{(i-1)\omega}}{g_{i\omega} g_{(i-1)\omega}^*} \right) \left(\Delta\sigma_{i\omega} \Delta\xi_{(i-1)\omega}^* + \Delta\sigma_{(i-1)\omega}^* \Delta\xi_{i\omega} \right). \quad (4.5)$$

4.1.3 Simulaciones numéricas

Para simular numéricamente el comportamiento de la fotoconductividad en el a-Si:H no dopado, usamos la descripción simple de los estados profundos basada en el modelo de los dos estados (ecuación (3.88)), con la cual la DOS completa está constituida de estados monovalentes. Para simplificar aún más las ecuaciones, suponemos que el coeficiente de captura de huecos es igual al de electrones, y que estos son los mismos para las distintas regiones de la DOS. Los parámetros materiales utilizados, correspondientes a a-Si:H no dopado, se detallan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Parámetros materiales correspondientes al a-Si:H no dopado, utilizados en todas las simulaciones numéricas presentadas en este capítulo.

Parámetro	Valor
c_n, c_p (cm^3s^{-1})	1×10^{-8}
μ_n ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	20
μ_p ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	2
$N(E_V), N(E_C)$ ($\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	2×10^{21}
N_{DB}^1 (cm^{-3})	2×10^{16}
ω_1 (eV)	0.3
E_{BS}^1 (eV)	0.9
U (eV)	0.25
E_C (eV)	1.8
T_C (K)	280
T_V (K)	550

Los detalles sobre cómo proceder para simular la densidad de corriente en el material bajo distintas tasas de generación fueron especificados en la sección 3.2. Inicialmente, obtenemos las concentraciones de portadores libres en condiciones de estado estacionario, n_0 y p_0 , para una cierta temperatura y una cierta tasa de generación uniforme, a partir de la solución simultánea de las ecuaciones de continuidad y neutralidad de carga (ver subsección 3.2.3). Luego obtenemos las concentraciones de portadores libres inducidas por MGT, a partir de las ecuaciones (3.22) y (3.23), y con estas hallamos los valores de $\Delta\xi_\Omega$ y $\Delta\sigma_\Omega$, dados por las ecuaciones (3.13) y (3.24), respectivamente. En ausencia de campo eléctrico externo ($\xi_0 = 0$), la densidad de corriente inducida por MGT se obtiene reemplazando los valores de $\Delta\xi_\Omega$ y $\Delta\sigma_\Omega$ en la ecuación (1.56).

El procedimiento para obtener la amplitud compleja de la densidad de corriente inducida por la técnica OPG a la frecuencia fundamental, depende de si l es un número entero o no. Cuando l es entero, se obtienen los valores de Δn_Ω y Δp_Ω para las tres tasas de generación g_Ω dadas por las ecuaciones (2.112)-(2.114). Finalmente, la densidad de corriente en ausencia de campo eléctrico externo ($\xi_0 = 0$), resulta de reemplazar los valores de $\Delta\xi_\Omega$ y $\Delta\sigma_\Omega$, obtenidos para cada una de las tres tasas de generación mencionadas, en la ecuación (2.116). Cuando $l = 3/4, 1/2$ o $1/4$, la amplitud compleja de la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental corresponde a la sumatoria infinita dada por la ecuación (4.5). Cortamos la sumatoria en $i = 8$, ya que en este caso se observó que podíamos asegurar tres cifras significativas para ΔJ_{OPG}^ω . Entonces, para hallar ΔJ_{OPG}^ω para $l = 3/4$, por ejemplo, es necesario calcular los valores de Δn_Ω y Δp_Ω para los primeros nueve términos de la tasa de generación dada por la ecuación (A14). Finalmente se obtienen los valores de $\Delta\xi_\Omega$ y $\Delta\sigma_\Omega$ respectivos, para reemplazarlos en la ecuación (4.5). Para obtener ΔJ_{OPG}^ω para $l = 1/2$ y $1/4$, el procedimiento es el mismo, con la diferencia de que las tasas de generación vienen dadas por las ecuaciones (A15) y (A16), respectivamente.

La figura 4.1 presenta los resultados obtenidos para $T = 200$ K, $G_0 = 5 \times 10^{20}$ cm⁻³s⁻¹ y $\Delta = 6 \times 10^{-4}$ cm, aunque las tendencias generales mencionadas en este párrafo resultan independientes de los valores particulares de estos parámetros. La línea sólida corresponde al valor exacto de $|\Delta J_{MGT}|$, obtenido de la ecuación (1.56), mientras que las líneas punteadas fueron obtenidas con la ecuación (2.105) cuando $|\Delta J_\omega^{OPG}|$ es calculada con la ecuación (2.116), para las tres menores amplitudes de oscilación con l entero. Esta figura permite testear de forma teórica los rangos de validez de la conjetura de Ventosinos, según la cual resulta posible obtener $|\Delta J_{MGT}|$ a partir de la medición de $|\Delta J_\omega^{OPG}|$ y la ecuación (2.105). Observamos que la conjetura se verifica estrictamente sólo en la región de bajas frecuencias $\Delta\omega$ para las distintas amplitudes de oscilación graficadas. Por el contrario, en la región de altas frecuencias, donde ocurre el máximo que se suele utilizar para hallar τ' mediante la ecuación (2.59), esto no es así. Sin embargo se puede notar que, al aumentar la amplitud de oscilación, las líneas punteadas se aproximan cada vez más a la línea sólida. Para $l = 3$ el acuerdo es excelente.

La condición (2.104) que garantiza que la velocidad del patrón de interferencia sea la misma en MGT y OPG puede ser reescrita utilizando el período de oscilación, en lugar de la frecuencia:

$$\Gamma = \frac{2l\pi}{\Delta\omega}. \quad (4.6)$$

Nótese que los resultados presentados en la Fig. 4.1, se corresponden con el análisis efectuado en la introducción, según el cual la ecuación (2.105) debería sólo resultar válida para períodos de oscilación suficientemente grandes. En la Fig. 4.1 notamos que la ecuación (2.105) se verifica sólo para frecuencias $\Delta\omega$ suficientemente bajas o amplitudes de oscilación ($l\pi$) suficientemente grandes, lo cual se condice, de acuerdo a la ecuación (4.6), con períodos de oscilación (Γ) suficientemente grandes.

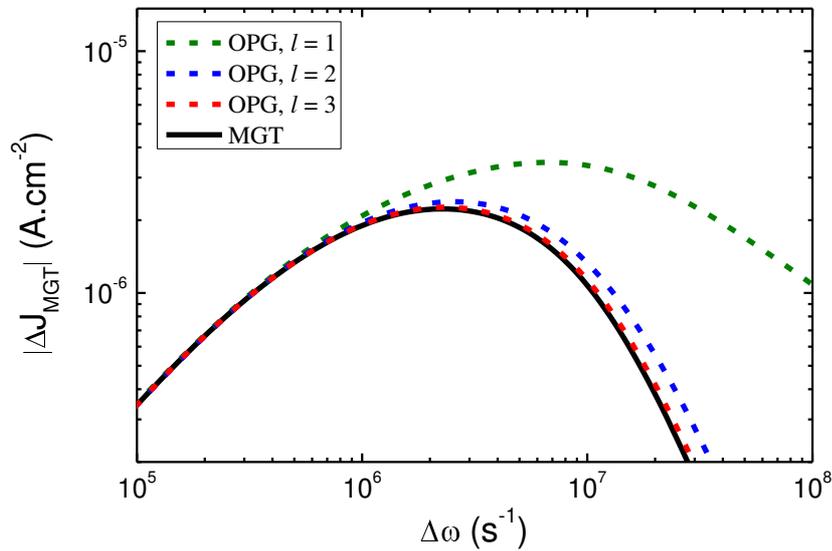


Figura 4.1: Densidad de corriente de estado estacionario en función de la diferencia de frecuencia de los haces que interfieren, obtenida mediante una simulación numérica de la técnica del patrón de interferencia móvil (MGT) en a-Si:H no dopado. La línea sólida corresponde al valor exacto obtenido con la ecuación (1.56), mientras que las líneas punteadas fueron obtenidas con la ecuación (2.105) y el módulo de la densidad de corriente de estado estacionario inducida a la frecuencia fundamental con la técnica OPG para $l = 1, 2, 3$.

Como definimos en la subsección 2.2.4, $\Delta\omega_m$ es la diferencia entre las frecuencias angulares de los haces que interfieren en MGT que induce la mayor corriente, es decir, corresponde exactamente al valor de $\Delta\omega$ para el cual ocurre el máximo en la línea sólida de la figura 4.1. En esta figura podemos notar que cuando utilizamos OPG con $l \geq 1$ para obtener $|\Delta J_{MGT}|$, el valor de $\Delta\omega_m$ resulta sobreestimado. Si, por ejemplo, utilizamos la fórmula (2.59) para obtener τ' a partir de $\Delta\omega_m$, observamos que este resultaría subestimado en la misma proporción en la que $\Delta\omega_m$ es sobreestimado. En la figura 4.2 presentamos los errores relativos de $\Delta\omega_m$ para distintas temperaturas, cuando $\Delta\omega_m$ es obtenido mediante $|\Delta J_{\omega}^{OPG}|$ para los tres primeros valores enteros de l . La tendencia es clara, los errores son menores a medida que es mayor la amplitud de oscilación. Para la menor amplitud de oscilación ($l = 1$) los errores se sitúan entre el 45 y el 280 %. Cuando la amplitud de oscilación se duplica ($l = 2$) los errores se reducen drásticamente, ahora se encuentran situados entre el 7 y el 18 %. Para la mayor amplitud de oscilación graficada ($l = 3$), los errores se ubican entre el 4 y el 10 %. Los puntos presentados fueron obtenidos con $G_0 = 10^{20} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ y $\Lambda = 6 \times 10^{-4} \text{ cm}$, aunque, como se puede observar en la simulación numérica, la tendencia mencionada resulta independiente del valor particular de estos parámetros. Del presente análisis concluimos que $|\Delta J_{MGT}|$ puede estimarse de $|\Delta J_{\omega}^{OPG}|$ mediante la ecuación (2.105), cuando l es al menos igual a 2. Por supuesto, si se desea más

precisión basta con aumentar el valor de l . Si bien con nuestro modulador electro-óptico somos incapaces de lograr amplitudes de oscilación tan grandes, existen otros moduladores en el mercado que permiten alcanzar fácilmente estas amplitudes de oscilación, como por ejemplo los moduladores de fase integrados Jenoptik [99].

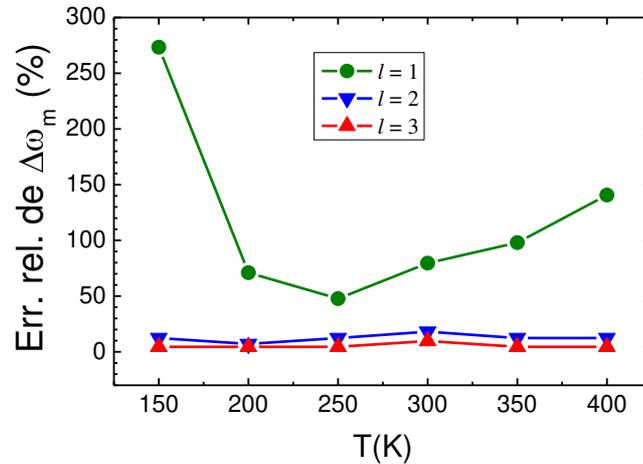


Figura 4.2: $\Delta\omega_m$ es la diferencia en las frecuencias angulares de los haces que interfieren que induce la mayor corriente en MGT. En la figura se presentan los errores relativos obtenidos para $\Delta\omega_m$ mediante la simulación numérica, en función de la temperatura, para $G_0 = 10^{20} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $\Lambda = 6 \times 10^{-4} \text{ cm}$, y l entero, cuando la densidad de corriente se obtiene de la ecuación (2.105) y $|\Delta J_{\omega}^{OPG}|$. Los errores son siempre positivos debido a que OPG sobreestima el valor de $\Delta\omega_m$ para $l \geq 1$.

La figura 4.3 presenta los resultados obtenidos con la simulación numérica para $l \leq 3/4$, en ausencia de campo eléctrico externo ($\xi_0 = 0$). Estos fueron obtenidos para $\Lambda = 6 \times 10^{-4} \text{ cm}$, $T = 200 \text{ K}$ y $G_0 = 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, aunque, como se observa en la simulación numérica, las tendencias generales mencionadas a continuación resultan independientes de estos valores particulares. La línea sólida corresponde al valor exacto de $|\Delta J_{MGT}|$ obtenido de la ecuación (1.56), mientras que las líneas punteadas fueron obtenidas con la ecuación (2.105), cuando $|\Delta J_{\omega}^{OPG}|$ es calculada con la ecuación (4.5). Observamos que la densidad de corriente para $l = 3/4$ presenta un comportamiento bastante similar al obtenido con $l = 1$ (ver figura 4.1), básicamente sobrestima el valor de MGT en la región de altas frecuencias. Nótese que la densidad de corriente inducida disminuye a medida que disminuye la amplitud de oscilación, ocasionando a veces una subestimación de la densidad de corriente en la región de frecuencias intermedias, como la observada para $l = 1/4$. Sin embargo, a frecuencias suficientemente altas se observa nuevamente una sobrestimación de la densidad de corriente, debido a que el pico obtenido con MGT resulta siempre más agudo. Nótese que las tres líneas punteadas presentan una región de bajas frecuencias que coincide con la línea sólida, aunque la región de superposición resulta menor cuanto menor es la amplitud de oscilación. Este comportamiento está de acuerdo con los resultados previos. Cuanto mayor es la amplitud de oscilación, mayor es el rango de frecuencias $\Delta\omega$ para el cual la ecuación (2.105) resulta válida (ver figura 4.1).

En la figura 4.4 presentamos las frecuencias $\Delta\omega_m$, que inducen la mayor densidad de corriente de estado estacionario para distintas temperaturas. Los puntos fueron obtenidos con la simulación

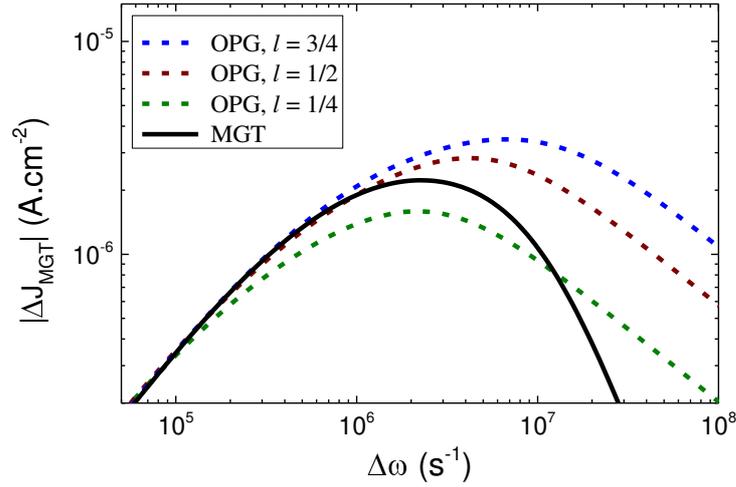


Figura 4.3: Densidad de corriente de estado estacionario en función de la diferencia de frecuencia entre los haces para la técnica del patrón de interferencia móvil (MGT), obtenida mediante una simulación numérica correspondiente a a-Si:H no dopado. La línea sólida corresponde al valor exacto obtenido con la ecuación (1.56), mientras que las líneas punteadas fueron obtenidas con la ecuación (2.105) y el módulo de la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental con la técnica OPG para $l = 3/4, 1/2, 1/4$.

numérica en ausencia de campo eléctrico externo ($\xi_0 = 0$), con $\Lambda = 6 \times 10^{-4}$ cm y $G_0 = 10^{20}$ cm $^{-3}$ s $^{-1}$, aunque las tendencias generales mencionadas resultan independientes de los valores precisos de estos parámetros. Los triángulos hacia arriba fueron obtenidos a partir del valor exacto de $|\Delta J_{MGT}|$ (ecuación (1.56)), mientras que el resto de los puntos fueron obtenidos utilizando la ecuación (2.105) junto al valor de $|\Delta J_{\omega}^{OPG}|$ obtenido para $l = 3/4, 1/2, 1/4$. Como ya se evidenciaba en la figura anterior, la posición del pico obtenido con OPG (para $l \leq 3/4$) disminuye con la disminución de la

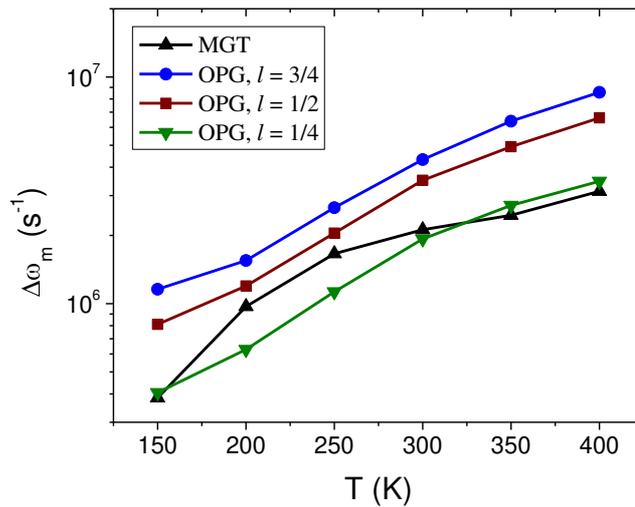


Figura 4.4: $\Delta\omega_m$ es la diferencia en las frecuencias angulares de los haces que interfieren que induce la mayor corriente en MGT. En la figura se presentan los valores de $\Delta\omega_m$ obtenidos con la simulación numérica, en ausencia de campo eléctrico externo, cuando $|\Delta J_{MGT}|$ es obtenido directamente de la ecuación (1.56) (valor exacto), y cuando $|\Delta J_{MGT}|$ es obtenido indirectamente utilizando la ecuación (2.105) y $|\Delta J_{\omega}^{OPG}|$ con $l = 3/4, 1/2, 1/4$.

amplitud de oscilación. Nótese que con $l = 1/4$ la posición del pico se ubica muchas veces aún por debajo del valor exacto.

4.1.4 Método experimental

Las mediciones fueron realizadas sobre una muestra de a-Si:H no dopado, depositada sobre vidrio por PECVD a una temperatura de sustrato de 250 °C. En la subsección 2.1.1 presentamos los detalles sobre la deposición y los tratamientos realizados a las muestras previamente a las mediciones. En el laboratorio de semiconductores del IFIS-Litoral medimos la corriente inducida a la frecuencia fundamental con la técnica OPG para $l = 3/4, 1/2$ y $1/4$ a temperatura ambiente, $\Lambda = 2 \times 10^{-4}$ cm y $\xi_0 = 0$. En la figura 2.27 se presenta la configuración experimental utilizada para efectuar OPG. Utilizamos un generador de ondas Rigol DG2041A, un amplificador *lock-in* Stanford Research Systems SR830 y un preamplificador de corriente FEMTO DLPCA-200. El *lock-in* utilizado puede medir hasta los 102 kHz, y como consecuencia de nuestro interés en efectuar mediciones de la corriente en la región del máximo, debimos utilizar un flujo de fotones suficientemente pequeño (7×10^{14} cm⁻²s⁻¹) que produjo una tasa de generación promedio de 4×10^{18} cm⁻³s⁻¹ portadores en la muestra. La intensidad del haz débil se fijó aproximadamente en un valor 10 veces inferior a la del otro haz. Para tasas de generación tan pequeñas resulta difícil efectuar mediciones precisas de la corriente directa inducida con MGT. Por tanto, utilizamos la técnica del “patrón de interferencia móvil chopeado” (CMG), donde se chopea al haz débil en la configuración estándar de MGT, para producir una señal alterna mediante la cual se determina $|\Delta J_{MGT}|$ con mejor precisión. Esta nueva técnica es analizada en profundidad en la siguiente sección, donde explicamos detalladamente cómo efectuar estas mediciones.

Para poder determinar correctamente la corriente inducida con OPG en función de la frecuencia de oscilación del patrón de interferencia, es necesario conocer previamente la sensibilidad espectral de nuestro sistema de medición. Para ello se reemplaza la muestra por un fotodiodo rápido colocado dentro del crióstato en el mismo lugar de la muestra, el cual se ilumina con una luz de intensidad oscilante, cuya frecuencia pueda ser modificada sin que varíe su intensidad. Esta iluminación se consigue modulando la intensidad del haz de luz láser de He-Ne (633 nm). Para ello es necesario que el modulador electro-óptico actúe como un modulador de la polarización del haz incidente, y colocar a la salida del EOM un polarizador lineal en la dirección paralela o perpendicular a la polarización inicial del haz de luz. En la figura 4.5 presentamos la atenuación de nuestro sistema de medición en función de la frecuencia, obtenida con el fotodiodo rápido y la iluminación alterna, para la escala de amplificación utilizada en las mediciones de OPG. Se observa que la atenuación es despreciable para frecuencias del orden de los kHz, pero para frecuencias mayores la atenuación y el módulo de su derivada aumentan con la frecuencia. La necesidad de efectuar mediciones previas de la atenuación del sistema de medición para corregir luego los valores de corriente medidos, no es exclusiva de la técnica OPG, sino de todas aquellas técnicas donde se mida una corriente alterna en función de la frecuencia (VPG, MPC y MPG). En general también se mide la respuesta espectral de la fase del sistema, pero en OPG no es necesario ya que sólo nos interesa el módulo de la corriente inducida.

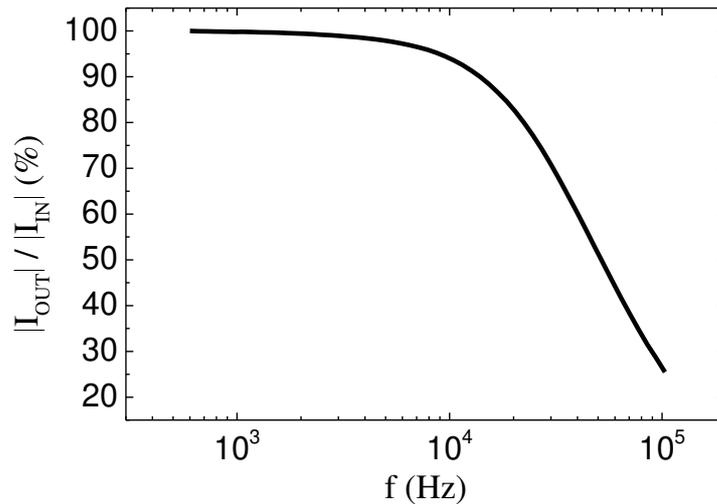


Figura 4.5: Atenuación del módulo de la señal de entrada en función de la frecuencia, en el sistema de medición utilizado en la técnica OPG para la determinación de la corriente inducida a la frecuencia fundamental.

4.1.5 Resultados y discusión

En la figura 4.6 se presentan los resultados experimentales obtenidos con la muestra de a-Si:H no dopado. En principio, nótese que la curva correspondiente a CMG, que es igual a la de MGT (ver sección 4.2), resulta más empinada que las curvas obtenidas mediante la ecuación (2.105) y las mediciones de OPG, de acuerdo a lo esperado. Las posiciones de los máximos para $l = 3/4$ y $1/2$ sobreestiman al obtenido con MGT, mientras que el obtenido para $l = 1/4$ es el más próximo, al igual

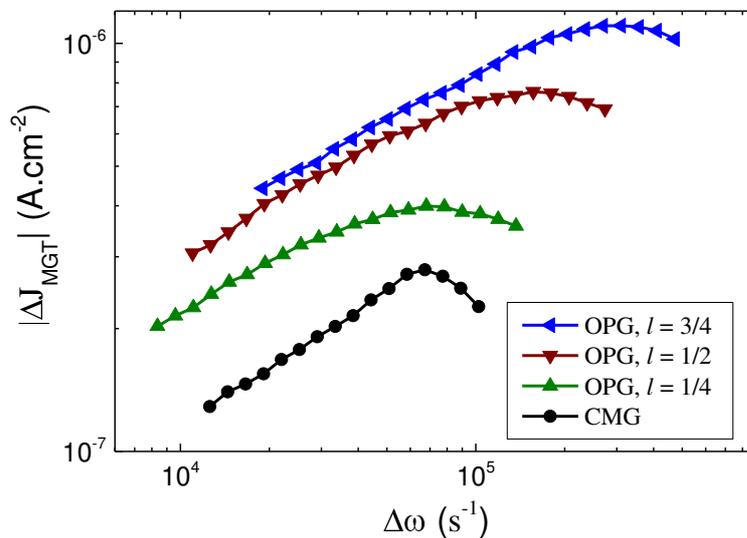


Figura 4.6: Densidad de corriente de estado estacionario inducida con MGT, en ausencia de campo eléctrico externo, en función de la diferencia entre las frecuencias angulares de los haces que interfieren. Los triángulos fueron obtenidos con la ecuación (2.105) y mediciones de la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental con la técnica OPG, mientras que los círculos fueron obtenidos con la ecuación (4.7) y mediciones de la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental con la técnica CMG.

que en la simulación numérica (ver figura 4.4). Además, se verifica que la posición de los máximos disminuye al disminuir la amplitud de oscilación, como así también lo hace el valor de densidad de corriente (ver figura 4.3). Las distintas curvas de OPG presentan un ligero desplazamiento vertical de unas con respecto a otras, posiblemente ocasionado por diferencias en la alineación entre los distintos experimentos. Por su parte, la curva de corriente obtenida con CMG presenta un desplazamiento mayor, ya que en la región de bajas frecuencias resulta ser aproximadamente la mitad de la obtenida con OPG. Creemos que este efecto es producido por una disminución de la calidad de la interferencia al reemplazar el modulador electro-óptico por los moduladores acusto-ópticos (disminución de γ_0 en la ecuación (2.46)). Sin embargo, la pendiente en la región de bajas frecuencias resulta ser igual en las distintas curvas, de acuerdo a lo esperado. Este resultado permitiría utilizar la técnica OPG, en lugar de MGT, para extraer información sobre el portador minoritario (ver subsección 2.2.4).

En la figura 4.7, presentamos una gráfica cualitativa más realista que la Fig. 2.28, correspondiente a la relación entre ΔJ_{OPG} y ΔJ_{MGT} para $\Delta\omega = l\omega$ y las mismas condiciones experimentales. Por simplicidad hemos supuesto para el transitorio una dependencia exponencial con el tiempo. Inicialmente suponemos que el patrón de interferencia (IP) se encuentra moviéndose a velocidad constante hacia uno de los contactos, de forma tal que la densidad de corriente ya alcanzó su valor de estado estacionario, ΔJ_{MGT} , en $t = 0$. El IP continúa moviéndose de la misma forma, hasta $t = \Gamma/2$, cuando cambia repentinamente su sentido de movimiento, y luego continúa cambiando su sentido cada semiperíodo. Por tanto, la tasa de generación correspondiente a OPG comienza en $t = \Gamma/2$. Observamos que la onda cuadrada se obtiene sólo para pequeñas frecuencias o grandes amplitudes de oscilación. En estos casos, la duración del transitorio, que ocurre como consecuencia del cambio repentino en la velocidad del IP, resulta despreciable frente al tiempo que el patrón se mantiene

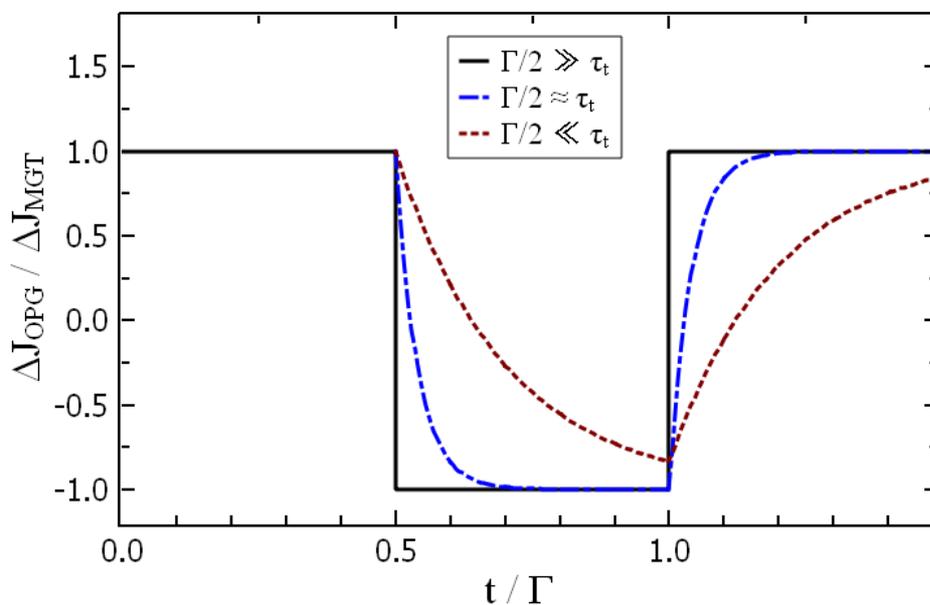


Figura 4.7: Representación cualitativa de la densidad de corriente inducida en OPG para distintos períodos (o frecuencias) de oscilación del patrón de interferencia. Inicialmente el patrón de interferencia se encuentra moviéndose en una dirección a velocidad constante. Para $t = \Gamma/2$ la velocidad del mismo cambia de signo, y continúa alternando de la misma forma cada semiperíodo, es decir que la tasa de generación correspondiente a OPG comienza en $t = \Gamma/2$.

moviéndose en una dirección. A frecuencias o desplazamientos intermedios, el transitorio modifica levemente la forma de la señal cuadrada, aunque el valor de estado estacionario, $\pm|\Delta J_{MGT}|$, es alcanzado antes de que el movimiento del IP cambie de sentido. Para altas frecuencias o pequeños períodos de oscilación la distorsión es más severa, y el valor de estado estacionario no es alcanzado en el semiperíodo, por tanto, es el transitorio el que define totalmente la forma de la señal. En el apéndice E, se analiza con mayor profundidad la relación entre la forma del transitorio y las desviaciones observadas en las simulaciones numéricas con respecto al valor exacto de MGT.

4.1.6 Conclusiones

En esta sección efectuamos un análisis detallado de la técnica OPG, con resultados que se presentan por primera vez de forma escrita en esta Tesis. Inicialmente obtenemos la expresión para la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental, para tres amplitudes de oscilación que pueden ser conseguidas con nuestro modulador electro-óptico, correspondientes a $l = 3/4, 1/2$ y $1/4$. Luego testeamos, mediante una simulación numérica correspondiente a a-Si:H no dopado, los rangos de validez de la conjetura de Ventosinos. Hallamos que sólo para altas amplitudes de oscilación de la fase (mayores a 2π), la técnica OPG permite estimar la corriente de estado estacionario inducida con MGT. Este es un resultado nuevo, debido a que los trabajos previos suponían de antemano la equivalencia entre las dos técnicas. Finalmente, efectuamos mediciones con las técnicas OPG y CMG (que resulta equivalente a MGT), para comprobar si se observan las mismas tendencias que hallamos con la simulación. Encontramos una muy buena correspondencia entre ambos resultados, lo cual sustenta los nuevos resultados teóricos presentados en esta sección.

Patrón de interferencia móvil chopeado (CMG)

4.2.1 Introducción

Luego del trabajo inicial de Ventosinos *et al.* [1], que propone la equivalencia de OPG con MGT (ecuación (2.105)), la técnica OPG ha sido utilizada de forma complementaria con MGT para hallar τ' mediante la ecuación (2.59) [92,98]. OPG se ha utilizado en la región de bajas temperaturas y/o bajas tasas de generación, debido a que las pequeñas corrientes alternas producidas en este caso pueden medirse con mayor precisión utilizando un amplificador *lock-in*. Por su parte, MGT se ha utilizado en la región de altas temperaturas y/o altas tasas de generación, donde la corriente inducida es mayor y los máximos caen a mayores frecuencias que las que se pueden medir con amplificadores *lock-in* típicos. En la sección anterior mostramos que la técnica OPG no puede implementarse con moduladores electro-ópticos estándar, como venía siendo implementada, sino que hay que utilizar amplificadores de fase integrados que resultan bastante más caros. En esta sección presentamos una forma alternativa, y más económica, de obtener la corriente de estado estacionario inducida con MGT, a partir de la medición de una señal alterna. Denominamos a esta nueva técnica "patrón de interferencia móvil chopeado" (*Chopped Moving photocarrier Grating*, CMG), y resulta principalmente útil para

bajas temperaturas y/o bajas tasas de generación, donde $|\Delta J_{MGT}|$ resulta demasiado pequeña para ser medida directamente. Estos resultados son presentados por primera vez de forma escrita en esta Tesis.

Para producir la señal alterna, en este caso es necesario chopear el haz débil a una frecuencia ω suficientemente baja, partiendo de la configuración estándar de MGT (ver figura 2.21). La densidad de corriente resultante en una muestra fotoconductor se presenta en la figura 4.8. Nótese que corresponde a una onda cuadrada que oscila entre ΔJ_{MGT} y cero. De la ecuación (E7) se obtiene que la amplitud de la primera componente armónica de una onda cuadrada de amplitud $|\Delta J_{MGT}|$, es $2|\Delta J_{MGT}|/\pi$, y de acuerdo a la figura 4.8, esta debería ser igual al módulo de la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental por CMG, $|\Delta J_{CMG}^\omega|$. De este razonamiento surge la ecuación que permite obtener $|\Delta J_{MGT}|$ a partir de la medición de $|\Delta J_{CMG}^\omega|$:

$$|\Delta J_{MGT}| = \frac{\pi}{2} |\Delta J_{\omega}^{CMG}| = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \left(\frac{|\Delta J_{\omega}^{CMG}|}{\sqrt{2}} \right), \quad (4.7)$$

donde $(|\Delta J_{\omega}^{CMG}|/\sqrt{2})$ corresponde a la densidad de corriente RMS medida con el *lock-in* a la frecuencia fundamental ω .

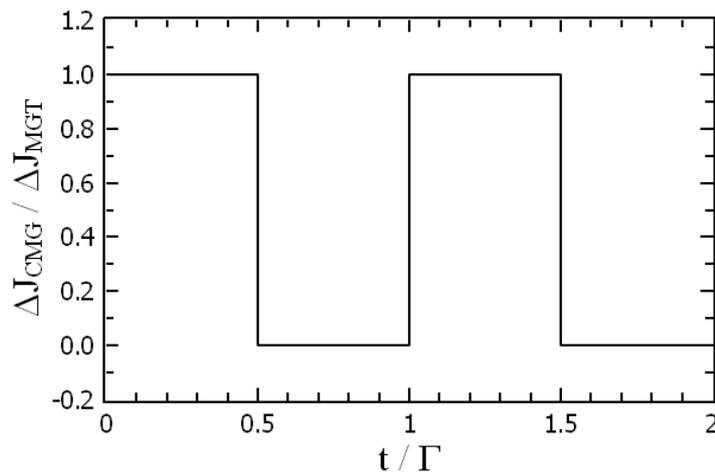


Figura 4.8: Densidad de corriente inducida con el patrón de interferencial móvil chopeado (CMG), cuando la frecuencia de choqueo es suficientemente baja. Durante un semiperíodo la densidad de corriente resulta igual a ΔJ_{MGT} , mientras que se anula en el restante.

En la siguiente subsección encontramos la expresión para la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental por la técnica CMG, mientras que en la subsección 4.2.3 hallamos los rangos de validez de la ecuación (4.7) mediante una simulación numérica correspondiente a a-Si:H no dopado. Finalmente, se comprueba experimentalmente la equivalencia entre ambas técnicas para una muestra de a-Si:H no dopado. Los procedimientos experimentales se detallan en la subsección 4.2.4, mientras que los resultados se presentan y discuten en la subsección 4.2.5. En la subsección 4.2.6 se resumen las conclusiones de la sección.

* 4.2.2 Obtención de la densidad de corriente

La tasa de generación correspondiente a la técnica CMG puede ser escrita de la siguiente forma:

$$G = G_1 + [G_2 + \Delta G_0 \cos(kx + \Delta\omega t)]S(t), \quad (4.8)$$

donde G_1 y G_2 (con $G_1 \gg G_2$) corresponden a las tasas de generación producidas por el haz fuerte y débil, respectivamente, ΔG_0 viene dada por la ecuación (2.46) y $S(t)$ es una onda cuadrada de período Γ que oscila entre 0 y 1. Cuando $S(t) = 0$ la tasa de generación corresponde a la del haz fuerte, mientras que cuando $S(t) = 1$ la tasa de generación corresponde a la de MGT. Reemplazando la expansión en series de Fourier de $S(t)$ dada por la ecuación (D.7) y utilizando propiedades trigonométricas elementales podemos reescribir la ecuación anterior como,

$$G \cong G_1 + \frac{G_2}{2} + \frac{\Delta G_0}{2} \cos(kx + \Delta\omega t) + \frac{\Delta G_0}{\pi} \cos[kx + (\Delta\omega + \omega)t] + \frac{\Delta G_0}{\pi} \cos[kx + (\Delta\omega - \omega)t] + \frac{2}{\pi} G_2 \cos(\omega t) + \dots \quad (4.9)$$

Nótese que sólo hemos presentado aquellos términos que influyen en la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental, $\omega = 2\pi/\Gamma$. La ecuación anterior puede ser reescrita utilizando números complejos:

$$G = G_0 + g_{\omega}^{k=0} e^{j\omega t} + \sum_{\Omega} g_{\Omega} e^{j(kx + \Omega t)}, \quad (4.10)$$

donde sólo la parte real presenta significado físico, y G_0 , $g_{\omega}^{k=0}$ y g_{Ω} vienen dadas respectivamente por:

$$G_0 = G_1 + \frac{G_2}{2}, \quad g_{\omega}^{k=0} = \frac{2G_2}{\pi}, \quad g_{\Delta\omega} = \frac{\Delta G_0}{2}, \quad g_{\Delta\omega \pm \omega} = \frac{\Delta G_0}{\pi}. \quad (4.11)$$

La tasa de generación consiste en un término uniforme G_0 , más cuatro funciones armónicas de bastante menor amplitud. Tres de las funciones armónicas son ondas viajeras de amplitudes similares, mientras que la cuarta sólo depende del tiempo y su amplitud es todavía menor.

Como de costumbre, suponemos la misma dependencia funcional para las concentraciones de portadores libres que para la tasa de generación:

$$n = n_0 + \Delta n_{\omega}^{k=0} e^{j\omega t} + \sum_{\Omega} \Delta n_{\Omega} e^{j(kx + \Omega t)}, \quad (4.12)$$

$$p = p_0 + \Delta p_{\omega}^{k=0} e^{j\omega t} + \sum_{\Omega} \Delta p_{\Omega} e^{j(kx + \Omega t)}. \quad (4.13)$$

n_0 y p_0 corresponden a las concentraciones de portadores libres producidas por la tasa de generación uniforme. Como consecuencia de que la tasa de generación uniforme resulta mucho mayor a las

restantes, $\Delta n_{\omega}^{k=0}$ y Δn_{Ω} vienen dadas por la ecuación (3.22), mientras que $\Delta p_{\omega}^{k=0}$ y Δp_{Ω} vienen dadas por la ecuación (3.23). La diferencia está en que, para las ondas viajeras, las frecuencias w_1^{Ω} , w_2^{Ω} , w_3^{Ω} y w_4^{Ω} vienen dadas por las ecuaciones (3.18)-(3.21), respectivamente, mientras que para $\Delta n_{\omega}^{k=0}$ y $\Delta p_{\omega}^{k=0}$ estas vienen dadas por la ecuación (3.105).

La amplitud compleja de la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental ω presenta dos términos:

$$\Delta J_{\omega} = \Delta \sigma_{\omega}^{k=0} \xi_0 + \frac{1}{2} [\Delta \sigma_{\Delta\omega+\omega} \Delta \xi_{\Delta\omega}^* + \Delta \sigma_{\Delta\omega}^* \Delta \xi_{\Delta\omega+\omega} + \Delta \sigma_{\Delta\omega} \Delta \xi_{\Delta\omega-\omega}^* + \Delta \sigma_{\Delta\omega-\omega}^* \Delta \xi_{\Delta\omega}], \quad (4.14)$$

el primero ocasionado por la onda armónica con $k = 0$ de la tasa de generación (ver subsección (3.2.4)), y el segundo proveniente de las ondas viajeras (obtenido de la expresión (2.75)). $\Delta \sigma_{\omega}^{k=0}$ viene dado por la ecuación (3.24) luego de reemplazar Δn_{ω} por $\Delta n_{\omega}^{k=0}$ y Δp_{ω} por $\Delta p_{\omega}^{k=0}$, mientras que $\Delta \xi_{\Omega}^{\xi}$ y $\Delta \sigma_{\Omega}$ se obtienen reemplazando Δn_{Ω} y Δp_{Ω} en las ecuaciones (3.13) y (3.24), respectivamente. Cuando el campo eléctrico externo es nulo ($\xi_0 = 0$), el primer término se anula y por tanto se tiene que:

$$\Delta J_{\omega}^{CMG} = \frac{1}{2} [\Delta \sigma_{\Delta\omega+\omega} \Delta \xi_{\Delta\omega}^* + \Delta \sigma_{\Delta\omega}^* \Delta \xi_{\Delta\omega+\omega} + \Delta \sigma_{\Delta\omega} \Delta \xi_{\Delta\omega-\omega}^* + \Delta \sigma_{\Delta\omega-\omega}^* \Delta \xi_{\Delta\omega}]. \quad (4.15)$$

4.2.3 Simulaciones numéricas

Para simular las técnicas fotoconductoras en el a-Si:H no dopado, utilizamos exactamente las mismas aproximaciones que en la subsección 4.1.3, es decir, utilizamos una DOS integrada únicamente por estados monovalentes, cuyos parámetros, junto al resto de los parámetros materiales necesarios para correr la simulación, se presentan en la tabla 4.1. En la subsección 4.1.3 también detallamos cómo simular la densidad de corriente de estado estacionario para MGT, por tanto no repetiremos este procedimiento nuevamente. Para obtener la densidad de corriente inducida por la técnica CMG, en ausencia de campo eléctrico externo, inicialmente hallamos las concentraciones de portadores libres n_0 y p_0 , para una cierta temperatura y una cierta tasa de generación uniforme. Luego, obtenemos las amplitudes de las concentraciones de portadores libres armónicas Δn_{Ω} y Δp_{Ω} , para cada una de las tres ondas viajeras de la tasa de generación, a partir de las ecuaciones (3.22) y (3.23), respectivamente. Con las ecuaciones (3.13) y (3.24) obtenemos los valores de $\Delta \xi_{\Omega}^{\xi}$ y $\Delta \sigma_{\Omega}$ respectivos, y reemplazando estos últimos en la ecuación (4.15) obtenemos ΔJ_{ω}^{CMG} .

Los resultados presentados en las figuras 4.9 y 4.10 fueron obtenidos con la simulación numérica para $T = 200$ K, $G_0 = 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ y $\Lambda = 6 \times 10^{-4} \text{ cm}$, aunque las tendencias generales mencionadas a continuación resultan independientes de los valores precisos de estos parámetros. Estas figuras presentan a la densidad de corriente de estado estacionario inducida por MGT, en ausencia de campo eléctrico externo, en función de la diferencia entre las frecuencias angulares de los haces que interfieren. Las líneas sólidas corresponden al valor exacto calculado con la ecuación (1.56), mientras que las líneas punteadas fueron obtenidas con la ecuación (4.7) y el módulo de la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental con CMG. La figura 4.9 confirma la validez de la

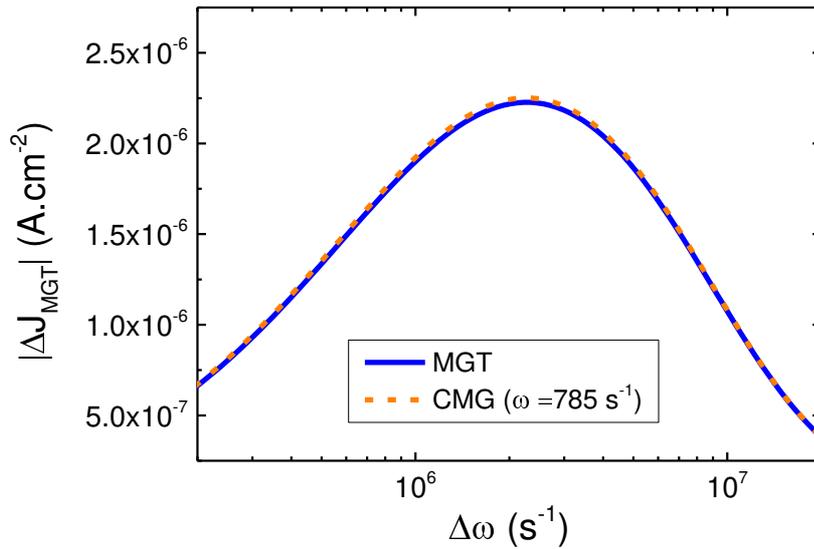


Figura 4.9: Densidades de corriente de estado estacionario en función de la diferencia entre las frecuencias de los haces que interfieren, obtenidas mediante una simulación numérica de la técnica del patrón de interferencia móvil (MGT) aplicada a a-Si:H no dopado en ausencia de campo eléctrico externo. La línea sólida corresponde al valor exacto, mientras que la línea punteada fue hallada con la ecuación (4.7) y el módulo de la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental por la técnica CMG para la frecuencia de choqueo que figura en la leyenda.

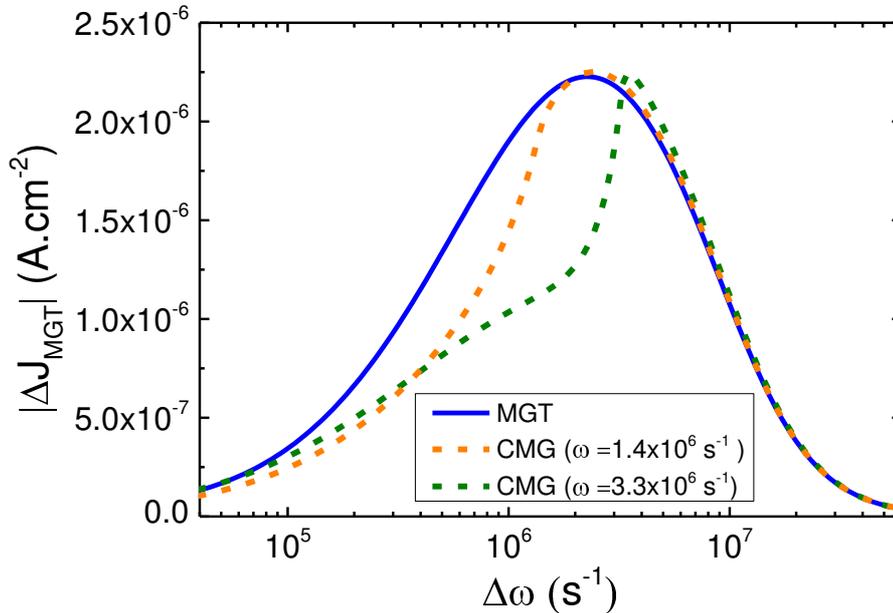


Figura 4.10: Densidades de corriente de estado estacionario en función de la diferencia entre las frecuencias de los haces que interfieren, obtenidas mediante una simulación numérica de la técnica del patrón de interferencia móvil (MGT) aplicada a a-Si:H no dopado en ausencia de campo eléctrico externo. La línea sólida corresponde al valor exacto, mientras que las líneas punteada fueron halladas con la ecuación (4.7) y el módulo de la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental por la técnica CMG para las frecuencias de choqueo que figuran en la leyenda.

ecuación (4.7), y por tanto la equivalencia entre la técnica CMG y MGT, cuando la frecuencia de choqueo ω es suficientemente pequeña. La figura 4.10 presenta los resultados obtenidos para altas frecuencias de choqueo. Podemos observar que para $\Delta\omega \leq \omega$, el valor de $|\Delta J_{MGT}|$ obtenido con la ecuación (4.7) se aleja del valor exacto, sin embargo para $\Delta\omega \gg \omega$ se observa nuevamente la superposición de ambas curvas.

4.2.4 Método experimental

La muestra de a-Si:H no dopado utilizada para testear la equivalencia entre las técnicas CMG y MGT, fue la misma que utilizamos en la sección anterior. Los detalles sobre la deposición y el tratamiento previo a las mediciones de la muestra pueden hallarse en las subsecciones 4.1.4 y 2.1.1. Las mediciones fueron efectuadas a temperatura ambiente en el laboratorio de semiconductores del IFIS-Litoral, con un período del patrón de interferencia de $\Lambda = 3 \times 10^{-4}$ cm, y una relación de ~ 20 entre las intensidades de los haces de luz que interfieren. Los detalles experimentales correspondientes al patrón de interferencia móvil (MGT) fueron presentados en la subsección 2.2.4.

Para las mediciones correspondientes al patrón de interferencia móvil chopeado (CMG) en la región de bajas frecuencias ($\omega \ll \Delta\omega$), se utilizaron siempre frecuencias de choqueo mayores a los 60 Hz e inferiores a los 140 Hz. Con el chóper utilizado (SR540), no fue posible chopear el haz en la región de altas frecuencias ($\omega \sim \Delta\omega$), debido principalmente al aumento en las vibraciones mecánicas en el dispositivo, que se transmitían al resto de los elementos ópticos y ocasionaban la destrucción del patrón de interferencia.

4.2.5 Resultados y discusión

La figura 4.11 presenta las densidades de corriente de estado estacionario normalizadas, correspondientes al patrón de interferencia móvil (MGT) en ausencia de campo eléctrico externo, en función de la diferencia entre las frecuencias de los haces que interfieren, $\Delta\omega$. Se presentan los resultados experimentales obtenidos para dos flujos de fotones distintos, 10^{16} cm⁻²s⁻¹ y 2×10^{16} cm⁻²s⁻¹, que producen cada uno de ellos una tasa de generación promedio en la muestra de 6×10^{19} cm⁻³s⁻¹ y 1.2×10^{20} cm⁻³s⁻¹, respectivamente. Los triángulos vacíos fueron obtenidos midiendo directamente la corriente DC inducida con MGT, mientras que los triángulos llenos fueron obtenidos utilizando la ecuación (4.7) junto con la corriente inducida a la frecuencia fundamental en la técnica CMG. Nótese que la posición del máximo, $\Delta\omega_m$, utilizada para la obtención de τ' , resulta ser la misma en ambas técnicas (ecuaciones (2.59) y (2.62)). Más aún, las formas de las curvas también resultan muy similares. Recordemos que estas resultan útiles para la estimación de τ' y las movilidades de deriva, cuando se ajustan con las expresiones teóricas [88]. La principal razón por la cual presentamos las curvas normalizadas consiste en que observamos que las densidades de corriente obtenidas con CMG resultaron siempre mayores a las obtenidas con MGT. Debido a que la corriente inducida con MGT es una corriente directa, mientras que la corriente medida para CMG es alterna, creemos que la discrepancia se produce como consecuencia de la capacitancia paralela del circuito eléctrico.

Obsérvese que la técnica CMG presenta menos limitaciones que OPG, ya que puede implementarse sin problemas para altas temperaturas y altas tasas de generación. Esto se debe a que

en CMG se utiliza siempre una baja frecuencia de choqueo, por lo cual las limitaciones en frecuencia del *lock-in* no producen restricción alguna. Nótese además que en CMG, cuando $\Delta\omega = \omega$, el desplazamiento del patrón de interferencia en un período Γ es $D_{IP} = \Lambda/2$. Por tanto, la condición $\omega \ll \Delta\omega$, para la cual se verifica estrictamente la ecuación (4.7), es equivalente a un desplazamiento del patrón de interferencia por período Γ , mucho mayor a $\Lambda/2$ ($D_{IP} \gg \Lambda/2$).

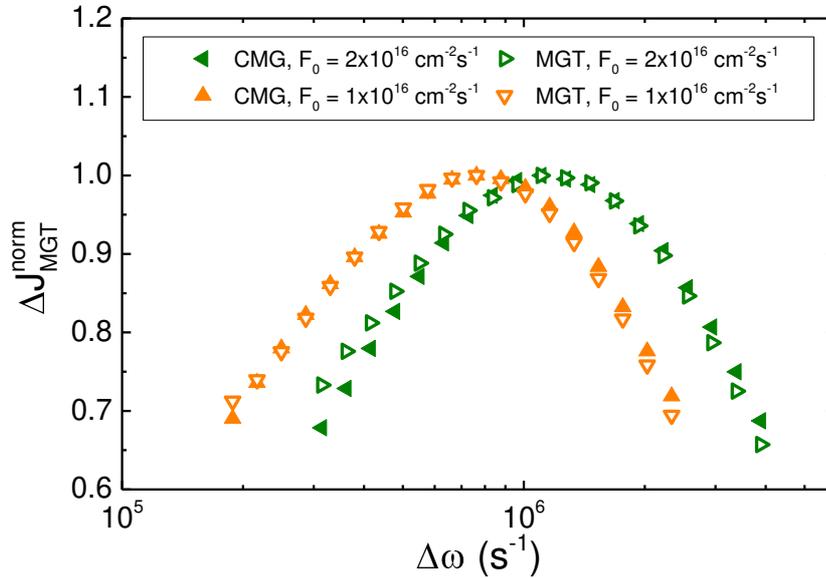


Figura 4.11: Densidades de corriente normalizadas correspondientes al patrón de interferencia móvil (MGT), en función de la diferencia entre las frecuencias angulares de los haces que interfieren. Los puntos fueron obtenidos experimentalmente para dos intensidades de iluminación distintas. Los triángulos llenos fueron obtenidos directamente de la medición de MGT, mientras que los triángulos vacíos fueron obtenidos con la ecuación (4.7) y la medición de la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental con la técnica CMG.

En la figura 4.12 presentamos una representación cualitativa de la señal inducida por CMG en una muestra fotoconductor, más general que la figura 4.8. Como consecuencia de la inercia y el tiempo finito de recombinación de los portadores, se produce un transitorio luego de destruir o construir el patrón de interferencia que induce la corriente. Por simplicidad suponemos que estos vienen dados por funciones exponenciales. Cuando la frecuencia de choqueo (ω) es suficientemente baja, la duración del transitorio (τ_t) resulta despreciable frente al tiempo durante el cual la tasa de generación permanece constante ($\Gamma/2 = \pi/\omega$) y la señal inducida corresponde a la de una onda cuadrada. Aumentar la frecuencia del chóper ω (lo cual equivale a disminuir el período Γ), produce una disminución en la escala temporal de la figura 4.12. Luego de aumentar la frecuencia ω una cierta cantidad, el transitorio comienza a notarse en la figura y la señal cuadrada se distorsiona levemente. A pesar de ello, el valor de estado estacionario de la corriente es alcanzado antes de que se modifique la tasa de generación ($\tau_t < \Gamma/2$). Si se sigue aumentando la frecuencia, llega un punto en que el estado estacionario de la corriente no se alcanza en medio período ($\tau_t > \Gamma/2$), y la forma de la señal resultante queda enteramente definida por los transitorios. Las tres líneas graficadas en la figura 4.12, corresponden a los tres regímenes descritos. De las gráficas presentadas en la subsección 4.2.3, se puede observar que la ecuación (4.7) resulta estrictamente válida para $\omega \ll \Delta\omega$, aproximadamente

válida para $\omega \approx \Delta\omega$ y deja de ser válida para $\omega \gg \Delta\omega$. Podemos asociarle, por tanto, a los regímenes graficados cada uno de estos regímenes en frecuencia.

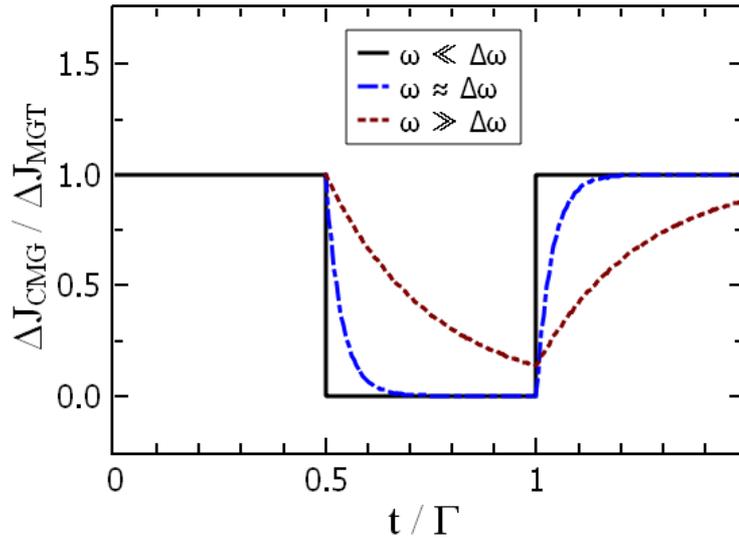


Figura 4.12: Representación cualitativa de la densidad de corriente inducida en CMG para distintas frecuencias de choqueo. Inicialmente el patrón de interferencia se encuentra moviéndose en una dirección a velocidad constante, de forma tal que la densidad de corriente ya alcanzó su valor de estado estacionario para $t = 0$. Para $t = \Gamma/2$ se destruye el patrón de interferencia, tapando el haz débil. Para $t = \Gamma$ se destapa el haz débil y el patrón de interferencia se vuelve a reconstruir.

4.2.6 Conclusiones

En esta sección propusimos la técnica del patrón de interferencia móvil chopeado (CMG), para producir una señal alterna cuya amplitud resulte proporcional a la corriente directa inducida por el patrón de interferencia móvil (MGT) en estado estacionario. La principal ventaja de medir una señal alterna en vez de una corriente continua, se relaciona con la posibilidad de utilizar un amplificador *lock-in* para filtrar el ruido electrónico y obtener así una mejor relación señal/ruido. La técnica propuesta, por tanto, resulta principalmente útil para bajas temperaturas y/o bajas tasas de generación, donde la corriente inducida con MGT resulta demasiado pequeña para ser medida directamente con buena precisión.

La señal alterna en CMG se consigue chopeando el haz débil en la configuración estándar de MGT a una frecuencia suficientemente baja. Inicialmente, obtenemos la expresión para la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental con la técnica CMG. Luego, testamos con una simulación numérica correspondiente a a-Si:H no dopado, que tan baja debe ser la frecuencia para que el módulo de la densidad de corriente inducida con CMG a la frecuencia fundamental resulte proporcional a $|\Delta J_{MGT}|$. Hallamos que ambas corrientes resultan proporcionales sólo cuando la frecuencia de choqueo es mucho menor a la diferencia entre las frecuencias de los haces que interfieren ($\omega \ll \Delta\omega$).

En una muestra de a-Si:H no dopado efectuamos mediciones a temperatura ambiente de MGT y de la técnica CMG a una baja frecuencia de choqueo (< 140 Hz), para dos tasas de generación distintas. Observamos que, de acuerdo a lo obtenido con las simulaciones numéricas, las formas de las curvas de $|\Delta J_{MGT}|$ versus $\Delta\omega$, resultaron ser las mismas en ambas técnicas para las distintas tasas de generación medidas. Los resultados teóricos, junto a los resultados experimentales obtenidos, nos permiten concluir que el módulo de la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental con la técnica CMG resulta proporcional a $|\Delta J_{MGT}|$, siempre que la frecuencia de choqueo sea mucho menor a la diferencia entre las frecuencias de los haces que interfieren ($\omega \ll \Delta\omega$).

CAPÍTULO 5

CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL A PARTIR DE LA MEDICIÓN DE LA FOTOCONDUCTIVIDAD DE ESTADO ESTACIONARIO Y LA LONGITUD DE DIFUSIÓN AMBIPOLAR

Obtención de la densidad de estados en las colas de bandas

5.1.1 Introducción

En la subsección 2.2.7 presentamos la fórmula de Longeaud *et al.* [92], que permite obtener la densidad de estados en la cola de banda de conducción para un material dopado tipo n, como el a-Si:H, cuya cola de banda presenta una dependencia exponencial con la energía. Con el par de ecuaciones (2.20) y (2.107) resulta posible obtener la DOS en el cuasi-nivel de Fermi de la carga atrapada, E_{tn} , a partir de la medición de σ_{ss} , γ_σ y τ' para una determinada temperatura y tasa de generación, si previamente se ha determinado μ_n . El par de ecuaciones resulta válido siempre que la temperatura sea suficientemente baja y la tasa de generación sea suficientemente alta, de forma tal que E_{tn} caiga en la región de la cola de banda de conducción.

En esta sección, presentamos dos nuevos pares de fórmulas que permiten obtener la densidad de estados en cada una de las colas de bandas, si previamente se ha determinado μ_n , μ_p y el cociente entre sus coeficientes de captura $q_c = c_n/c_p$. El siguiente par de ecuaciones, que será deducido en 5.1.2, permite obtener la densidad de estados en la cola de banda de conducción (CBT), para un material en el cual $\mu_n n_0 \gg \mu_p p_0$, y cuya CBT sea exponencial:

$$N^{CBT}(E_{tn}^{CBT}) \cong \frac{q\mu_n \sin\left(\frac{\pi T}{T_c}\right) \left(\frac{q_c^{CBT} \sigma_{ss}}{q\mu_n} + \frac{G_0 L_{amb}^2}{2k_b T \mu_p}\right)^2 \left(\tau' - \frac{\gamma_\sigma \sigma_0}{q\mu_n G_0}\right)}{q_c^{CBT} \pi \sigma_0 \left(\gamma_\sigma \left(\frac{L_{amb}^2}{2\mu_p} + \frac{q_c^{CBT} \sigma_{ss} k_b T^2}{q\mu_n G_0}\right) - \frac{L_{amb}^2}{\mu_p} \left(\frac{1}{2} + \gamma_L\right) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)\right)}, \quad (5.1)$$

$$E_{tn}^{CBT} \cong E_c + k_b T \ln \left(\frac{\frac{\sigma_{ss}}{q\mu_n} + \frac{G_0 L_{amb}^2}{2q_c^{CBT} k_b T \mu_p}}{N_c} \right). \quad (5.2)$$

Obsérvese que estas ecuaciones requieren la medición de dos parámetros más que las ecuaciones de Longeaud; la longitud de difusión ambipolar L_{amb} y el exponente γ_L proveniente de la relación $L_{amb} \propto G^{\gamma_L}$, que resulta proporcional a la derivada de L_{amb} con respecto a G :

$$\frac{\partial L_{amb}}{\partial G_0} = \gamma_L \frac{L_{amb}}{G_0}. \quad (5.3)$$

Las ecuaciones (5.1) y (5.2) son más precisas que las de Longeaud, ya que tienen en cuenta también la contribución del portador minoritario (ver subsecciones 5.1.2 y 5.1.3). Haciendo tender L_{amb} a cero (o equivalentemente $p_0 \rightarrow p_e$), las ecuaciones (5.1) y (5.2) se transforman en las ecuaciones (2.107) y (2.20), respectivamente. Los parámetros γ_σ y γ_L están, por supuesto, relacionados a los parámetros γ_n y γ_p introducidos en la subsección 2.2.3. Cuando $\mu_n n_0 \gg \mu_p p_0$, $\gamma_n \cong \gamma_\sigma$ y $\gamma_p \cong 1 + 2\gamma_L$, como puede demostrarse al derivar con respecto a G_0 las ecuaciones (2.18) y (2.54), respectivamente.

El siguiente par de ecuaciones, que también será deducido en 5.1.2, permite obtener la densidad de estados en la cola de banda de valencia (VBT) para un material en el cual $\mu_n n_0 \gg \mu_p p_0$, y cuya VBT sea exponencial:

$$N^{VBT}(E_{tp}^{VBT}) \cong \frac{2\mu_p \left(\frac{q_c^{VBT} \sigma_{ss}}{\mu_n q} + \frac{G_0 L_{amb}^2}{2k_b T \mu_p} \right)^2 \sin\left(\frac{\pi T}{T_V}\right) \left(\tau' - \left(\frac{1}{2} + \gamma_L \right) \frac{L_{amb}^2}{k_b T \mu_p} \right)}{\pi L_{amb}^2 \left(\frac{q_c^{VBT} \gamma_\sigma \sigma_0}{q \mu_n} \left(\frac{T}{T_V} - 1 \right) + (1 + 2\gamma_L) \left(\frac{G_0 L_{amb}^2}{2k_b T_V \mu_p} + \frac{q_c^{VBT} \sigma_{ss}}{q \mu_n} \right) \right)}, \quad (5.4)$$

$$E_{tp}^{VBT} \cong E_V - k_b T \ln \left(\frac{\left(\frac{q_c^{VBT} \sigma_{ss}}{q \mu_n} + \frac{G_0 L_{amb}^2}{2\mu_p k_b T} \right)}{N_V} \right). \quad (5.5)$$

Nótese que estas fórmulas son funciones de los mismos parámetros medibles que las ecuaciones (5.1) y (5.2), con excepción de q_c que puede ser distinto, lo cual permite determinar ambas colas de bandas a partir de las mismas mediciones. Obsérvese que los pares de ecuaciones presentados en esta sección, al igual que el compuesto por las ecuaciones (2.20) y (2.107), deben ser usadas de forma recursiva, dado que la temperatura característica y la densidad de estados en el borde de banda correspondiente están presentes en las expresiones. Por tanto, es necesario contar con una estimación inicial de estos dos parámetros, y utilizar el par de ecuaciones correspondiente para refinarlos.

Obsérvese que el par de ecuaciones (5.1) y (5.2), o el par (5.4) y (5.5), pueden utilizarse también para hallar τ' si previamente medimos la cola de banda respectiva con algún otro método, además de las movilidades y el cociente de los coeficientes de captura. Debido a que ambos pares de ecuaciones son funciones de los mismos parámetros experimentales, podemos combinarlos para obtener una cola de banda a partir de la medición de la otra junto a la medición de σ_{ss} , γ_σ , L_{amb} y γ_L para valores de temperaturas e iluminación que hagan que los cuasiniveles de Fermi de la carga atrapada caigan en la región de las colas de banda (ver subsección 4.1.4). Es decir que en este caso la medición de τ' deja de ser necesaria.

Las ecuaciones presentadas en esta sección, al igual que las de Longeaud *et al.*, presentan una limitación extra que no ha sido mencionada en los trabajos previos. Si bien es necesario que la temperatura sea suficientemente baja y la tasa de generación suficientemente alta como para situar a los cuasi-niveles de Fermi en la región de las colas de banda, la temperatura debe mantenerse además siempre por debajo del 75 % de la temperatura característica de la cola de banda respectiva. Debido a que en el a-Si:H, $T_C < T_V$, la mayor limitación en temperatura resulta para los pares de ecuaciones (2.20) y (2.107), o (5.1) y (5.2). Por ejemplo, para el material de mayor calidad $T_C \sim 220$ K [7], por tanto, la temperatura no debería ser mayor a los 165 K para que los pares de ecuaciones mencionados sean precisos. Esta limitación surge naturalmente en la deducción de las fórmulas, presentada en la

siguiente subsección. El lector que no esté interesado en este detalle, puede omitirla sin pérdida de continuidad. En la subsección 5.1.3 testamos la precisión de las fórmulas mediante una simulación numérica correspondiente al a-Si:H no dopado de buena calidad, donde se compara la DOS de entrada con los valores obtenidos mediante los pares de ecuaciones mencionados. En la subsección 5.1.4 detallamos el procedimiento experimental utilizado para poner a prueba las fórmulas halladas, mientras que en la subsección 5.1.5 presentamos y discutimos los resultados experimentales obtenidos. Las conclusiones finalmente se presentan en la subsección 5.1.6. Esta sección fue tomada de uno de nuestros trabajos recientes [100].

* 5.1.2 Deducción de las fórmulas

En el a-Si:H, los estados poco profundos del gap vienen dados por funciones exponenciales que crecen hasta alcanzar el borde de movilidad respectivo (colas de bandas), mientras que los estados profundos (provenientes de los defectos) vienen dados por un conjunto de funciones gaussianas cuyos valores máximos resultan varios órdenes de magnitud inferiores a la DOS en los bordes de movilidades. Este hecho hace que, para temperaturas suficientemente bajas y tasas de generación suficientemente altas, la variación de la carga atrapada en los estados profundos resulte despreciable frente a la variación de la carga atrapada en las colas de banda ante un cambio pequeño en la tasa de generación. En este caso, los cuasi-niveles de Fermi de la carga atrapada caen en la región de las colas de banda, donde la DOS resulta ser órdenes de magnitud superior a la correspondiente a los estados profundos. Utilizando ecuaciones, esto significa que para la concentración de electrones atrapados (proporcional a la concentración de carga negativa atrapada), bajo las condiciones mencionadas, se tiene que:

$$\frac{\partial n_0^t}{\partial G_0} = \frac{\partial n_0^{CBT}}{\partial G_0} + \frac{\partial n_0^{BS}}{\partial G_0} \cong \frac{\partial n_0^{CBT}}{\partial G_0}, \quad (5.6)$$

donde n_0^{CBT} y n_0^{BS} corresponden a las concentraciones de electrones atrapados bajo condiciones de estado estacionario en la cola de banda de conducción y en los estados profundos, respectivamente. La expresión correspondiente a la concentración de huecos atrapados se obtiene reemplazando n por p y CBT por VBT en la ecuación anterior. En este caso, p_0^{VBT} y p_0^{BS} corresponden a las concentraciones de huecos atrapados en la cola de banda de valencia y en los estados profundos, respectivamente.

Nótese además que la función de ocupación de electrones para estados monovalentes, en condiciones de estado estacionario (ecuación (3.31)), puede simplificarse para energías superiores a la mitad del gap, ya que $e_p(E) \ll c_n n_0$. Utilizando además las definiciones de $e_n(E)$ y E_{tn} dadas por las ecuaciones (1.66) y (3.43), respectivamente, la función de ocupación electrónica de estado estacionario resulta:

$$f_0^n(E) = \frac{c_n n_0 + e_p(E)}{c_n n_0 + c_p p_0 + e_n(E) + e_p(E)} \cong \frac{c_n n_0}{(c_n n_0 + c_p p_0) \left(1 + e^{\frac{E - E_{tn}}{k_b T}}\right)}. \quad (5.7)$$

Similarmente, en la mitad inferior del gap $e_n(E) \ll c_p p_0$, con lo cual función de ocupación de estado estacionario de huecos correspondiente a los estados monovalentes puede simplificarse en esa región

de energías. Utilizando las definiciones de $e_p(E)$ y E_{tp} dadas por las ecuaciones (1.67) y (3.43) respetivamente, la función de ocupación de huecos resulta:

$$f_0^p(E) = \frac{c_p p_0 + e_n(E)}{c_n n_0 + c_p p_0 + e_n(E) + e_p(E)} \cong \frac{c_p p_0}{(c_n n_0 + c_p p_0) \left(1 + e^{\frac{E_{tp} - E}{k_b T}}\right)}. \quad (5.8)$$

El tiempo de recombinación de pequeña señal, τ' , viene dado por la ecuación (3.104). Reemplazando la expresión (tomada de la ecuación (3.96)) para la concentración de electrones atrapados en la cola de banda de conducción, n_0^{CBT} , en la ecuación (3.104), y reemplazando luego la ecuación (5.7) se obtiene:

$$\tau' = \frac{\partial n_0}{\partial G_0} + \int_{E_v}^{E_c} \frac{\partial}{\partial G_0} \left[\frac{n_0}{(n_0 + p_0/q_c^{CBT}) \left(1 + e^{\frac{E - E_{tn}^{CBT}}{k_b T}}\right)} \right] N_{CBT}(E) dE, \quad (5.9)$$

donde $q_c^{CBT} = c_n^{CBT}/c_p^{CBT}$ y E_{tn}^{CBT} viene dado por la siguiente ecuación:

$$E_{tn}^{CBT} = E_c + k_b T \ln \left(\frac{n_0 + p_0/q_c^{CBT}}{N_c} \right). \quad (5.10)$$

Utilizando la regla del producto para la derivación se obtiene:

$$\tau' \cong \frac{\partial n_0}{\partial G_0} + \int_{E_v}^{E_c} \frac{\partial}{\partial G_0} \left(\frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_{tn}^{CBT}}{k_b T}}} \right) \frac{n_0 N_{CBT}(E) dE}{n_0 + \frac{p_0}{q_c^{CBT}}} + \int_{E_v}^{E_c} \frac{\partial}{\partial G_0} \left(\frac{n_0}{n_0 + \frac{p_0}{q_c^{CBT}}} \right) \frac{N_{CBT}(E) dE}{1 + e^{\frac{E - E_{tn}^{CBT}}{k_b T}}}. \quad (5.11)$$

La primera integral de la ecuación (5.11) resulta:

$$\int_{E_v}^{E_c} \frac{\partial}{\partial G_0} \left(\frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_{tn}^{CBT}}{k_b T}}} \right) \frac{n_0 N_{CBT}(E) dE}{n_0 + p_0/q_c^{CBT}} = \frac{n_0 \left(\frac{\partial n_0}{\partial G} + \frac{\partial p_0}{\partial G} / q_c^{CBT} \right)}{(n_0 + p_0/q_c^{CBT})^2} \int_{E_v}^{E_c} \frac{e^{\frac{E - E_{tn}^{CBT}}{k_b T}} N_{CBT}(E) dE}{\left(1 + e^{\frac{E - E_{tn}^{CBT}}{k_b T}}\right)^2}. \quad (5.12)$$

Reemplazando la expresión correspondiente a la cola de banda de conducción, $N(E_c) e^{\frac{E - E_c}{k_b T c}}$ y efectuando la sustitución $x = \frac{E - E_{tn}^{CBT}}{k_b T}$ y $a_1 = 1 + \frac{T}{T_c}$, tenemos:

$$\int_{E_v}^{E_c} \frac{e^{\frac{E - E_{tn}^{CBT}}{k_b T}} N_{CBT}(E) dE}{\left(1 + e^{\frac{E - E_{tn}^{CBT}}{k_b T}}\right)^2} \cong k_b T N(E_{tn}^{CBT}) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{a_1 x} dx}{(1 + e^x)^2} = k_b T N(E_{tn}^{CBT}) \frac{\pi T / T_c}{\sin(\pi T / T_c)}, \quad (5.13)$$

donde los límites de integración fueron extendidos hasta $\pm\infty$ sin producir un error apreciable debido al comportamiento tipo delta de Dirac del integrando.

La segunda integral de la ecuación (5.11) resulta:

$$\int_{E_v}^{E_c} \frac{\partial}{\partial G_0} \left(\frac{n_0}{n_0 + p_0/q_c^{CBT}} \right) \frac{N_{CBT}(E) dE}{1 + e^{\frac{E-E_{tn}^{CBT}}{k_b T}}} = \frac{\left(p_0 \frac{\partial n_0}{\partial G} - n_0 \frac{\partial p_0}{\partial G} \right)}{q_c^{CBT} (n_0 + p_0/q_c^{CBT})^2} N_{CBT}(E_{tn}^{CBT}) \int_{E_v}^{E_c} \frac{e^{\frac{E-E_{tn}^{CBT}}{k_b T_c}} dE}{1 + e^{\frac{E-E_{tn}^{CBT}}{k_b T}}}. \quad (5.14)$$

Efectuando la sustitución $x = \frac{E-E_{tn}^{CBT}}{k_b T}$ y $b_1 = \frac{T}{T_c}$, y extendiendo los límites de integración a $\pm\infty$ debido al comportamiento tipo delta de Dirac del integrando, se tiene que:

$$\int_{E_v}^{E_c} \frac{e^{\frac{E-E_{tn}^{CBT}}{k_b T_c}} dE}{1 + e^{\frac{E-E_{tn}^{CBT}}{k_b T}}} \cong k_b T \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{b_1 x} dx}{1 + e^x} = \frac{\pi k_b T}{\sin\left(\frac{\pi T}{T_c}\right)}. \quad (5.15)$$

Las últimas igualdades en las expresiones (5.13) y (5.15) son estrictamente válidas para $T < T_c$ pero resultan ser buenas aproximaciones de la primera integral sólo cuando $T \leq 0.75 T_c$, ya que sólo en este caso el integrando presenta un comportamiento tipo delta de Dirac. Reemplazando las ecuaciones (5.12)-(5.15) en la ecuación (5.11) y despejando $N_{CBT}(E_{tn})$ se obtiene:

$$N^{CBT}(E_{tn}^{CBT}) = \frac{\sin\left(\frac{\pi T}{T_c}\right) (n_0 + p_0/q_c^{CBT})^2 \left(\tau' - \frac{\partial n_0}{\partial G} \right)}{\pi k_b T \left(\frac{\partial n_0}{\partial G} \left(p_0/q_c^{CBT} + \frac{T}{T_c} n_0 \right) - \frac{n_0}{q_c^{CBT}} \frac{\partial p_0}{\partial G} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \right)}. \quad (5.16)$$

Ahora tenemos que reemplazar n_0 , p_0 y sus derivadas por parámetros que puedan ser medidos directamente. Para un material suficientemente fotoconductor ($n_0 \gg n_e$, $p_0 \gg p_e$) para el cual se verifica la desigualdad $\mu_n n_0 \gg \mu_p p_0$, se tiene de la ecuación (2.18) que:

$$n_0 \cong \frac{\sigma_{ss}}{q \mu_n} \cong \frac{\sigma_0}{q \mu_n}. \quad (5.17)$$

Efectuando su derivada y usando la ecuación (2.17) se tiene:

$$\frac{\partial n_0}{\partial G_0} \cong \frac{\gamma_\sigma \sigma_0}{q \mu_n G_0}. \quad (5.18)$$

Haciendo $(\gamma_n + \gamma_p) \cong 2$ en la ecuación (2.54) se obtiene:

$$p_0 \cong \frac{q G_0 L_{amb}^2}{2 \mu_p k_b T}. \quad (5.19)$$

Efectuando la derivada de la ecuación anterior y utilizando la ecuación (5.3) se tiene:

$$\frac{\partial p_0}{\partial G_0} \cong \left(\frac{1}{2} + \gamma_L \right) \frac{q L_{amb}^2}{k_b T \mu_p}. \quad (5.20)$$

Reemplazando las ecuaciones (5.17)-(5.20) en (5.16) se obtiene la ecuación (5.1), mientras que reemplazando las ecuaciones (5.17) y (5.19) en las ecuaciones (3.43) se hallan las ecuaciones (5.2) y (5.5).

Para la deducción de la ecuación (5.4), reemplazamos la expresión para la concentración de huecos atrapados en la cola de banda de valencia (tomada de la ecuación (3.95)), p_0^{VBT} , en la ecuación (3.104), y luego la expresión aproximada (5.8), con lo cual se obtiene,

$$\tau' = \frac{\partial p_0}{\partial G_0} + \int_{E_v}^{E_c} \frac{\partial}{\partial G_0} \left[\frac{p_0}{(q_c^{VBT} n_0 + p_0) \left(1 + e^{\frac{E_{tp}^{VBT} - E}{k_b T}} \right)} \right] N_{VBT}(E) dE, \quad (5.21)$$

donde $q_c^{VBT} = c_n^{VBT} / c_p^{VBT}$ y E_{tp}^{VBT} viene dado por la siguiente ecuación:

$$E_{tp}^{VBT} = E_v - k_b T \ln \left(\frac{q_c^{VBT} n_0 + p_0}{N_v} \right). \quad (5.22)$$

Efectuando pasos matemáticos similares a los que utilizamos para obtener la expresión (5.16) de la ecuación (5.9), se obtiene de la ecuación (5.21) la siguiente expresión para la cola de banda de valencia:

$$N^{VBT}(E_{tp}^{VBT}) = \frac{\sin \left(\frac{\pi T}{T_v} \right) (q_c^{VBT} n_0 + p_0)^2 \left(\tau' - \frac{\partial p_0}{\partial G_0} \right)}{\pi k_b T \left(\frac{\partial p_0}{\partial G_0} \left(q_c^{VBT} n_0 + \frac{T}{T_v} p_0 \right) - q_c^{VBT} p_0 \frac{\partial n_0}{\partial G_0} \left(1 - \frac{T}{T_v} \right) \right)}. \quad (5.23)$$

El lector puede notar la simetría de las ecuaciones (5.16) y (5.23), donde un cambio en los índices V por C, VBT por CBT, n por p y viceversa, transforma la ecuación (5.23) en la (5.16). Reemplazando las ecuaciones (5.17)-(5.20) en la ecuación (5.23) obtenemos finalmente la ecuación (5.4).

5.1.3 Simulación numérica

La precisión en la obtención de la DOS a partir de los pares de ecuaciones (5.1), (5.2) y (5.4), (5.5) fue testeada para distintas temperaturas y tasas de generación por medio de una simulación numérica correspondiente a a-Si:H no dopado. Debido a que nos concentramos en la obtención de la DOS en las colas de bandas, usamos la descripción simplificada de los estados profundos basada en el modelo de los dos estados, con lo cual toda la DOS está constituida por estados monovalentes (ecuación (3.88)). Además, se supuso que el coeficiente de captura de electrones es igual al de huecos y que estos son iguales para las distintas regiones de la DOS. En la tabla 5.1 presentamos los parámetros usados en la simulación numérica correspondiente a a-Si:H no dopado [7]. Nótese que se corresponden con los obtenidos de los experimentos presentados en la sección 1.4.

Los detalles sobre cómo efectuar la simulación numérica fueron presentados en la sección 3.2, especialmente en las subsecciones 3.2.2 y 3.2.3. Inicialmente se determina el nivel de Fermi para una cierta temperatura, utilizando la ecuación de neutralidad de carga, y luego a partir de este se

Tabla 5.1: Parámetros usados en la simulación numérica correspondientes a a-Si:H no dopado de buena calidad.

Parámetro	Valor
E_V (energía del borde de movilidades inferior)	0
E_C (energía del borde de movilidades superior)	1.8 eV
T_V (temperatura característica de la VBT)	520 K
T_C (temperatura característica de la CBT)	350 K
$N(E_C) = N(E_V)$ (DOS en los bordes de movilidades)	$10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$
$c_n = c_p$ (coeficientes de captura)	$4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
N_{BS}^1 (densidad total de defectos aceptores y donores)	$6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$
E_{BS}^1 (centro de la gaussiana donora)	0.87 eV
U (energía de correlación electrónica)	0.38 eV
ω_1 (desviación estándar de las gaussianas)	0.12 eV
μ_n (movilidad de los electrones libres)	$10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
μ_p (movilidad de los huecos libres)	$1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

determinan las concentraciones de portadores libres en equilibrio térmico con las ecuaciones (1.4) y (1.5). Las concentraciones de portadores libres en estado estacionario, para la misma temperatura y una cierta tasa de generación, se obtienen a partir de la solución simultánea de las ecuaciones de neutralidad de carga y de continuidad. Con estos parámetros se obtiene la conductividad de estado estacionario, dada por la ecuación (3.103), y la longitud de difusión ambipolar obtenida con la ecuación (2.53) suponiendo $(\gamma_n + \gamma_p) = 2$.

Los cálculos fueron hechos para las temperaturas que van desde los 130 K a los 460 K, aumentando de a 30 K por vez, lo cual da un total de 12 temperaturas. Para cada temperatura, fueron evaluadas 13 tasas de generación distintas situadas entre 5.25×10^{22} y $8.81 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Cada tasa de generación fue obtenida dividiendo a la superior por 2.5. Para cada temperatura y tasa de generación, los parámetros γ_σ y γ_L fueron obtenidos de las ecuaciones:

$$\gamma_\sigma = \frac{\ln(\sigma_{SS}(G_0^{i-1})) - \ln(\sigma_{SS}(G_0^i))}{\ln(G_0^{i-1}) - \ln(G_0^i)}; \quad \gamma_L = \frac{\ln(L_{amb}(G_0^{i-1})) - \ln(L_{amb}(G_0^i))}{\ln(G_0^{i-1}) - \ln(G_0^i)}, \quad (5.24)$$

donde $G_0^{i-1} = G_0^i / 2.5$. Los errores cometidos en el cálculo de γ_σ y γ_L para diferencias mayores entre las tasas de generación consecutivas comienzan a afectar la estimación de la DOS.

En la figura 5.1 graficamos la DOS de entrada (línea) junto a los valores obtenidos mediante las ecuaciones (5.1) y (5.2) (símbolos) para las cuatro isotermas de menor temperatura, debido a que sólo estas caen en la región de la cola de banda de conducción. Puede observarse que los puntos obtenidos para las mayores isotermas y las menores tasas de generación (menores energías) comienzan a separarse de la curva teórica. Para el resto de los puntos, el acuerdo es excelente.

La figura 5.2 compara los valores obtenidos con el par de ecuaciones (2.20) y (2.107), con los obtenidos con las ecuaciones (5.1) y (5.2), para $T = 130$ K. Puede observarse que el par de ecuaciones (2.20) y (2.107) proveen una buena aproximación a la curva teórica para bajas tasas de generación (bajas energías), pero que el error aumenta a mayores energías, cuando se incrementa la tasa de

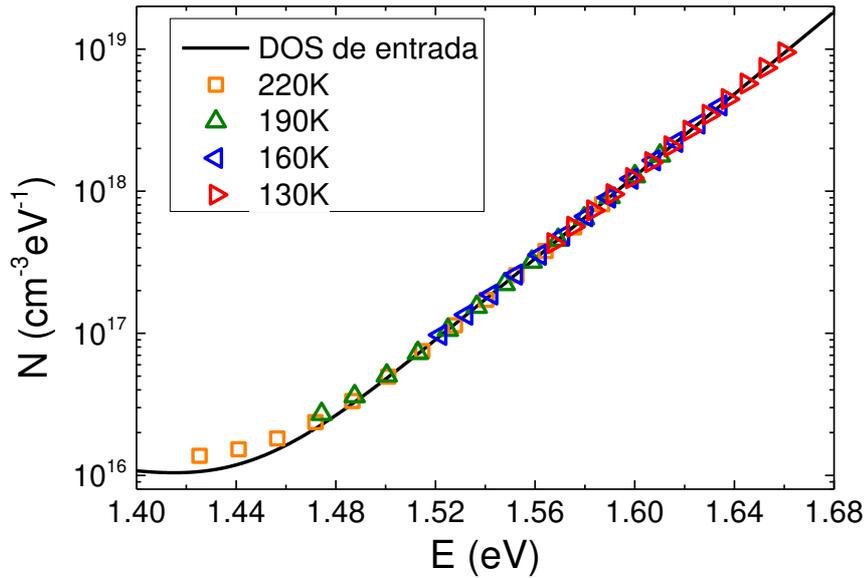


Figura 5.1: DOS de entrada (línea) junto a los puntos obtenidos mediante el par de ecuaciones (5.1) y (5.2), para las temperaturas indicadas en la figura y tasas de generación comprendidas entre 8.81×10^{17} y $5.25 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

generación. El mismo comportamiento, aunque menos pronunciado, se observa para mayores temperaturas. Longeaud *et al.* [92] testean experimentalmente sus ecuaciones, obteniendo τ' con MGT a partir de la ecuación (2.59), que como mencionamos en la subsección 2.2.7 sólo resulta válida para altas tasas de generación, justamente donde sus ecuaciones son menos precisas. La figura 5.2 recomienda, por el contrario, utilizar bajas tasas de generación cuando se utilizan las ecuaciones (2.20) y (2.107). En este caso, convendría utilizar la ecuación (2.62) en lugar de la ecuación (2.59), u otra técnica para la determinación de τ' , como por ejemplo MPC.

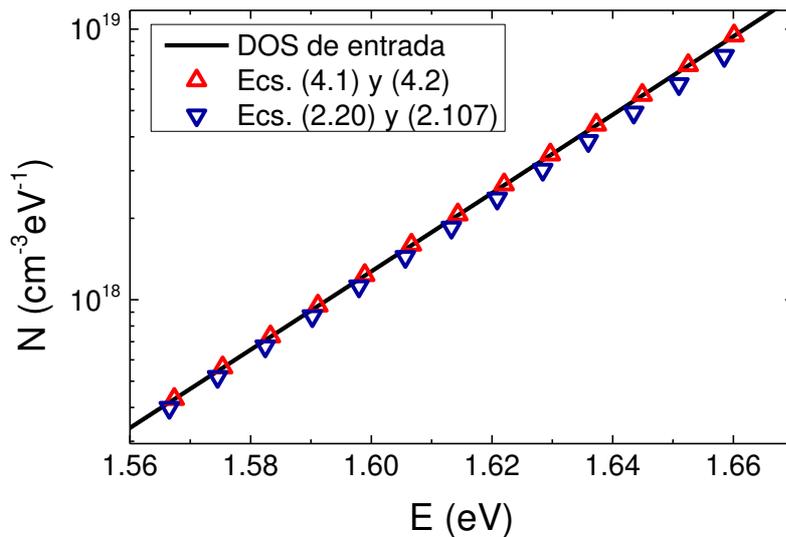


Figura 5.2: DOS de entrada (línea) junto a los puntos obtenidos con los pares de ecuaciones (5.1), (5.2) (triángulos hacia arriba), y (2.20), (2.107) (triángulos hacia abajo), para $T = 130 \text{ K}$ y tasas de generación comprendidas entre 8.81×10^{17} y $5.25 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

La figura 5.3 presenta los valores obtenidos con el par de ecuaciones (5.4) y (5.5), para la DOS definida con los parámetros de la tabla 5.1 y las cuatro isotermas de menor temperatura. Los puntos de mayor energía, correspondientes a las menores tasas de generación y mayores temperaturas, se desvían de la curva teórica, pero la cola de banda de valencia puede ser obtenida con excelente precisión utilizando el resto de los puntos.

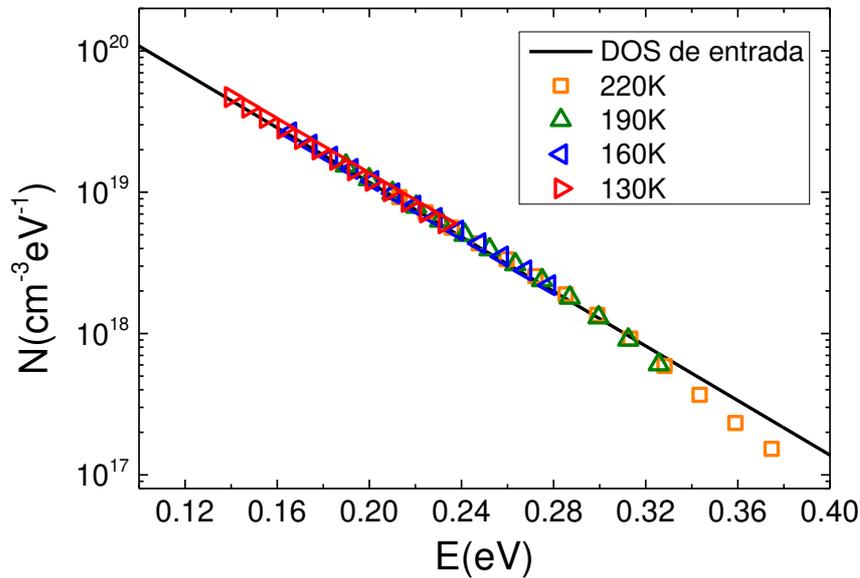


Figura 5.3: DOS de entrada (línea) junto a los puntos obtenidos con el par de ecuaciones (5.4) y (5.5) para las temperaturas indicadas en la leyenda y tasas de generación en el rango comprendido entre 8.81×10^{17} y $5.25 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

Una de las ventajas de utilizar las ecuaciones (2.20) y (2.107); (5.1) y (5.2); o (5.4) y (5.5) con una única isoterma para hallar la pendiente de la cola de banda, es que el error en la estimación inicial utilizada de $N_{c,v}$ no tiene influencia en el error del valor obtenido para $T_{c,v}$. Esto puede ser fácilmente demostrado a partir de la propagación de errores.

5.1.4 Método experimental

Las ecuaciones deducidas fueron testeadas experimentalmente en una muestra de a-Si:H no dopado, depositada sobre vidrio a una temperatura del sustrato de 220 °C, mediante la técnica PECVD. Más información sobre las condiciones de deposición y el tratamiento realizado a la muestra previamente a las mediciones pueden hallarse en la subsección 2.1.1. Primero efectuamos algunas mediciones para obtener los parámetros básicos de la muestra. El espesor de la película fue medido utilizando técnicas interferométricas a partir del espectro UV-vis (400-1750 nm) de transmitancia y reflectancia, obteniendo un valor de $d = 1.45 \text{ }\mu\text{m}$. El coeficiente de absorción, en la región de absorción fuerte, fue también obtenido del espectro UV-vis, mientras que en la región de baja absorción fue obtenido a partir de la técnica FTPS [39]. La DOS del material fue obtenida con técnicas convencionales, para poder compararla con los resultados obtenidos mediante las nuevas ecuaciones presentadas. De la cola de Urbach del coeficiente de absorción, obtenemos la pendiente de la cola de

banda de valencia a temperatura ambiente (300 K), y luego corregimos su valor con la ecuación (1.101) con $\gamma_V = 1$ para la temperatura a la cual se efectúan las mediciones necesarias para implementar las fórmulas (~ 176 K). Con la técnica MPC obtenemos la cola de banda de conducción, efectuando mediciones desde los 130 K hasta los 190 K de a 20 K.

En las simulaciones numéricas observamos que las nuevas fórmulas deducidas resultan válidas sobre todo para altas tasas de generación, justamente donde resulta más probable que la muestra se encuentre en el régimen de tiempo de vida. En principio utilizamos la técnica MGT para encontrar la temperatura y las tasas de generación que sitúan a la muestra en el régimen de tiempo de vida. En este caso, la frecuencia $\Delta\omega_m$, que induce la mayor corriente, resulta mucho mayor a la inversa del tiempo de relajación dieléctrica, $\tau_{diel}^{-1} = \sigma_0/\epsilon$. La importancia de situar a la muestra en el régimen de tiempo de vida radica en que, en este caso, puede obtenerse τ' a partir de la ecuación (2.59) y L_{amb} puede determinarse ajustando con la ecuación (2.55) los valores de β vs. Λ obtenidos con la técnica SSPG.

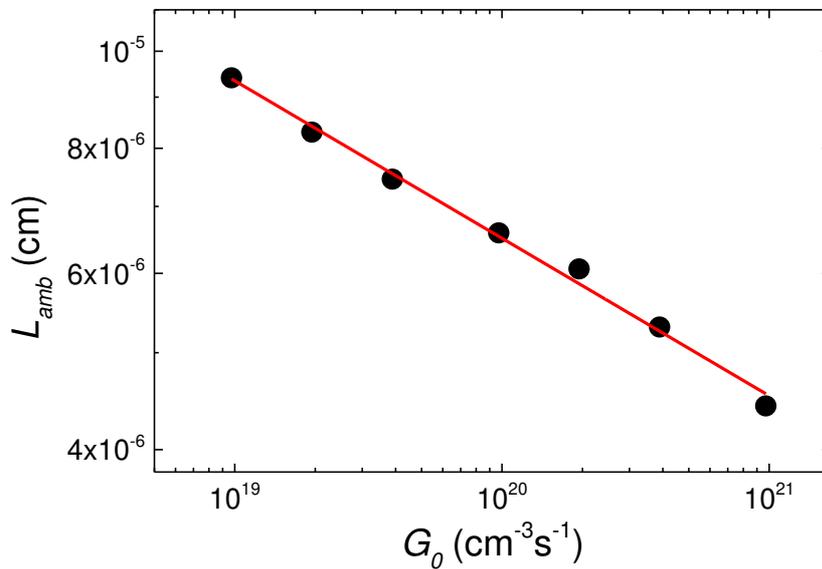


Figura 5.4: Los puntos corresponden a la longitud de difusión ambipolar obtenida con la técnica SSPG para distintas tasas de generación, a una temperatura de 175 K. La línea roja corresponde a un ajuste lineal de los puntos, cuya pendiente resulta $\gamma_L = -0.157$.

Las mediciones necesarias para la aplicación de las ecuaciones: SSPC, SSPG y MGT, se efectuaron a 176 K. Las mediciones de SSPC y SSPG fueron realizadas en los laboratorios del GeePs (Gif-sur-Yvette, Francia), donde realicé una pasantía en el marco de un proyecto de colaboración. Este laboratorio cuenta con un equipo automatizado, descrito en detalle en la referencia [101]. La muestra fue mantenida en vacío durante todo el proceso de medición. La tasa de generación se obtuvo con la ecuación (2.1) y fue variada entre los 10^{19} y los 2.7×10^{21} $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Aplicamos un voltaje de 20 V entre los electrodos y medimos la fotocorriente con un electrómetro. De las mediciones de SSPC obtenemos el coeficiente γ_σ , utilizando la ecuación (5.24) para dos pares de valores consecutivos. Para cada valor de G_0 efectuamos mediciones de SSPG, para luego obtener la longitud de difusión ambipolar, L_{amb} , a partir de un ajuste con la ecuación (2.55) de los resultados experimentales. Una gráfica de L_{amb} vs. G_0

en escalas logarítmicas muestra un comportamiento aproximadamente lineal (ver figura 5.4), por tanto un único valor de γ_L fue obtenido, $\gamma_L = -0.157$. El signo negativo implica que L_{amb} decrece cuando G_0 aumenta, como es de esperar debido al incremento de la separación de los cuasi-niveles de Fermi de la carga atrapada, y por tanto de la concentración de centros de recombinación. Las mediciones del espectro UV-Vis (400-1750 nm) de transmitancia y reflectancia, de la espectroscopia de la transformada de Fourier de la fotocorriente (FTPS) y de la fotoconductividad modulada (MPC), también fueron realizadas en los laboratorios del GeePs.

En el laboratorio de semiconductores del IFIS-Litoral (Santa Fe, Argentina) determinamos τ' utilizando MGT y la ecuación (2.59), para la misma temperatura y las mismas tasas de generación a las que medimos SSPC y SSPG, obteniendo valores comprendidos entre 2×10^{-5} y 10^{-4} s. Por tanto, tenemos la mayoría de los parámetros necesarios para utilizar las ecuaciones presentadas en esta sección, excepto el cociente entre los coeficientes de captura, las movilidades de los portadores en los estados extendidos y los valores de la DOS en los bordes de las bandas. Para obtener las densidades de estados deslocalizados efectivas despreciamos el segundo término dentro del paréntesis en las ecuaciones (1.97) y (1.98), con lo cual se obtiene $N_{V,C} = k_b T N(E_{V,C})$. Suponemos el mismo valor para el cociente entre los coeficientes de captura en la cola de banda de conducción que en la cola de banda de valencia. Los coeficientes de captura, las movilidades y la DOS en los bordes de banda fueron obtenidos minimizando simultáneamente los errores entre los puntos calculados con las ecuaciones (5.1) y (5.2) y la cola de banda de conducción obtenida con MPC, y los errores entre los puntos obtenidos con las ecuaciones (5.4) y (5.5) y la cola de banda de valencia obtenida a partir de la cola de Urbach del coeficiente de absorción. El rango de variación permitido para los parámetros desconocidos fue tomado de la literatura: $N(E_C), N(E_V) \in [1 \times 10^{21}, 9 \times 10^{21}] \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, $q_c \in [0.1, 10]$, $\mu_n \in [5, 40] \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_p \in [0.3, 5] \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [7,31,42]. En la tabla 5.2 presentamos los valores de estos parámetros que minimizan los errores. Los parámetros encontrados corresponden a los esperados para un material de buena calidad.

Tabla 5.2: Parámetros materiales obtenidos para una muestra de a-Si:H.

Parámetro	Valor
T_V (temperatura característica de la VBT)	524 K
T_C (temperatura característica de la CBT)	337 K
$N(E_C)$ (DOS en el borde de movilidades superior)	$9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$
$N(E_V)$ (DOS en el borde de movilidades inferior)	$6.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$
c_n (coeficiente de captura electrónico)	$1.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
c_p (coeficiente de captura de huecos)	$1.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
μ_n (movilidad de los electrones libres)	$6.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
μ_p (movilidad de los huecos libres)	$0.32 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

5.1.5 Discusión de los resultados experimentales

En la figura 5.5 presentamos los resultados experimentales obtenidos para la región de la cola de banda de conducción. Las líneas punteadas corresponden a las mediciones de MPC para cada isoterma, mientras que la línea sólida corresponde a la envolvente de alta frecuencia de las distintas

isotermas, que reproduce a la DOS real según fue demostrado en la Ref. [72]. Los cinco triángulos hacia arriba de la figura 5.5 fueron obtenidos con el par de ecuaciones (5.1) y (5.2), para una temperatura de 176 ± 3 K y tasas de generación en el intervalo $[1.6 \times 10^{20}, 2.7 \times 10^{21}] \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Para obtener los cinco triángulos hacia abajo de la figura 5.5, primero usamos las ecuaciones (5.4) y (5.5) con el valor de T_V obtenido de la cola de Urbach, para hallar τ' , y recién luego usamos las ecuaciones (5.1) y (5.2).

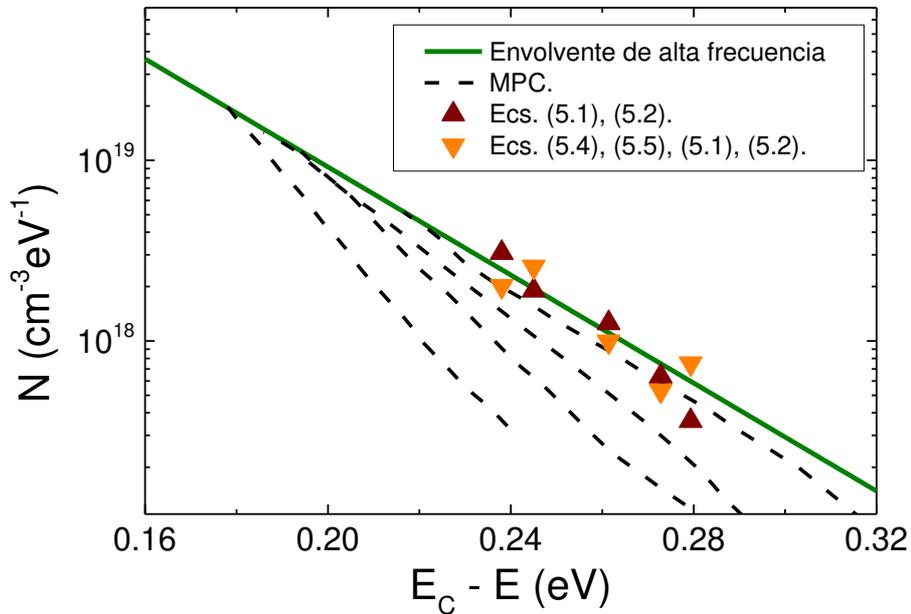


Figura 5.5: Densidad de estados en función de la energía para la cola de banda de conducción. La línea continua corresponde a la envolvente de alta frecuencia de las isotermas obtenidas con MPC, para $T = 130, 150, 170$ y 190 K (líneas punteadas). Los triángulos hacia arriba fueron obtenidos con las ecuaciones (5.1) y (5.2), mientras que los triángulos invertidos corresponden a los puntos obtenidos con las ecuaciones (5.4), (5.5), (5.1), (5.2) y la pendiente de la cola de banda de valencia obtenida de la cola de Urbach.

Se observa una buena correspondencia entre la cola de banda de conducción, deducida con MPC, y los puntos obtenidos a partir de la aplicación de nuestras fórmulas. Si nos concentramos en los triángulos hacia arriba, notamos que los cuatro puntos más cercanos a E_C (correspondientes a las mayores tasas de generación) se aproximan más a la envolvente que el quinto punto, de menor energía. Esto es probablemente debido a incertezas en la determinación de τ' . Es sabido a partir de consideraciones teóricas que MGT subestima a τ' para pequeñas tasas de generación (es decir, cuando la muestra no se encuentra en el régimen de tiempo de vida). Nótese en la ecuación (5.1), que una subestimación de τ' produce una subestimación de la DOS, como la observada en la figura. Por otro lado, los triángulos hacia abajo muestran que la utilización de la cola de banda de valencia junto a las ecuaciones (5.4), (5.5), (5.1) y (5.2), permite reproducir la cola de banda de conducción con buena precisión, y el error parece no depender de la tasa de generación.

En la figura 5.6 mostramos los resultados encontrados para la cola de banda de valencia, donde la línea corresponde a la DOS obtenida a partir de la cola de Urbach del coeficiente de absorción. Los triángulos hacia arriba fueron obtenidos con las ecuaciones (5.4) y (5.5) y los valores medidos de τ' , σ ,

γ_σ , L_{amb} y γ_L (utilizados previamente para obtener los triángulos hacia arriba de la figura 5.5). El acuerdo con la cola de banda obtenida a partir de la dependencia con la energía del coeficiente de absorción es bastante bueno, aunque los puntos muestran un poco más de dispersión que los obtenidos para la figura 5.5. Nuevamente observamos que el punto más cercano a la mitad de gap (correspondiente a la menor tasa de generación) se aleja más de la línea que el resto, posiblemente como consecuencia del error en la determinación de τ' mencionado. Nótese en la ecuación (5.4), que una subestimación en τ' implica también una subestimación de la DOS, como la observada en la figura. Los triángulos hacia abajo fueron obtenidos utilizando la cola de banda de conducción, medida con MPC, junto a las ecuaciones (5.1) y (5.2) para obtener τ' primero, y luego recién se utilizaron las ecuaciones (5.4) y (5.5). El acuerdo con la DOS de referencia es muy bueno, mostrando que la cola de banda de valencia puede obtenerse con buena precisión cuando la cola de banda de conducción es medida con MPC.

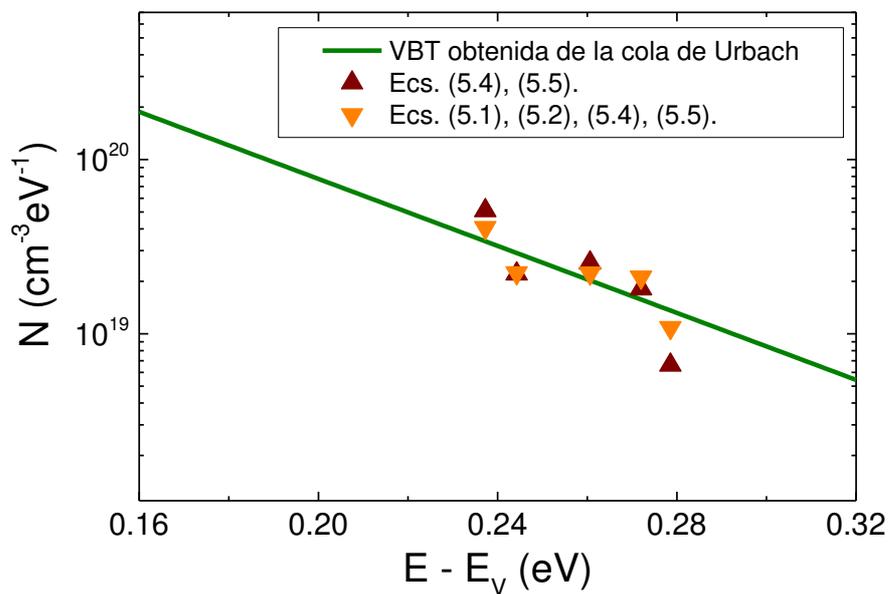


Figura 5.6: Densidad de estados en función de la energía para la cola de banda de valencia. La línea corresponde a la obtenida a partir de la cola de Urbach del coeficiente de absorción. Los triángulos hacia arriba fueron obtenidos con el par de ecuaciones (5.4), (5.5), mientras que los triángulos hacia abajo fueron obtenidos con las ecuaciones (5.1), (5.2), (5.4), (5.5) y la cola de banda de conducción obtenida mediante MPC de alta frecuencia.

En la ecuación (5.1) encontramos que $\tau' \gg \frac{\gamma_\sigma \sigma_0}{q \mu_n G_0}$, mientras que en la ecuación (5.4) $\tau' \gg \left(\frac{1}{2} + \gamma_L\right) \frac{L_{amb}^2}{k_b T \mu_p}$, por tanto estos términos pueden despreciarse. Esto ocurre debido a que, en el a-Si:H a bajas temperaturas, la carga atrapada es mucho mayor a la carga libre. Es un hecho matemático que la resta de dos cantidades de aproximadamente el mismo valor amplifica notablemente los errores de las cantidades originales. Consecuentemente, una fórmula propuesta para la caracterización de materiales debe evitar esta característica tanto como sea posible. Podemos ver este problema en las ecuaciones (5.1) y (5.4), porque para calcular los parámetros γ_σ y γ_L necesitamos usar los cocientes incrementales (5.24). En la ecuación (5.4) observamos el mismo problema una vez más. Dentro del paréntesis del denominador, el primer término es negativo (para

$T < T_V$) mientras que el segundo es positivo, y son del mismo orden de magnitud para el a-Si:H, como puede ser verificado mediante simulaciones numéricas. En la ecuación (5.1), dentro del paréntesis del denominador observamos otra resta, pero en este caso, afortunadamente, la magnitud del primer término es notablemente mayor a la del segundo para el a-Si:H. Otra asimetría entre las ecuaciones (5.1) y (5.4) proviene del valor de L_{amb} , cuyos errores afectan más fuertemente la ecuación (5.4) que la ecuación (5.1), debido a que, en el primer caso, se encuentra como un factor al cuadrado. Luego de analizar las fuentes de error, la menor dispersión en los puntos obtenidos con el par de ecuaciones (5.1) y (5.2), en comparación a los encontrados con el par de ecuaciones (5.4) y (5.5), es un resultado esperable.

Puede obtenerse una ligera corrección a las fórmulas presentadas si en la deducción se utilizan las ecuaciones (2.54) y su derivada con respecto a G_0 , con $\gamma_n = \gamma_\sigma$ y $\gamma_p = 1 + 2\gamma_L$, en vez de las ecuaciones (5.19) y (5.20). Las ecuaciones que resultan en este caso se presentan en el apéndice A. Las hemos testeado con los resultados experimentales presentados en esta sección, pero no observamos mejoras. Tampoco observamos mejoras al permitir valores distintos de q_c entre las dos colas de bandas.

5.1.6 Conclusiones

En esta sección, hemos presentado dos nuevas fórmulas para obtener la densidad de estados en las colas de banda de un semiconductor amorfo con colas de banda exponenciales, como el silicio amorfo hidrogenado, a partir de mediciones basadas en la fotoconductividad. Primero dedujimos las nuevas fórmulas y testeamos su precisión mediante simulaciones numéricas usando parámetros típicos del a-Si:H. Luego caracterizamos una muestra de a-Si:H usando métodos bien establecidos, como la transmitancia y reflectancia del espectro UV-vis, y las técnicas FTPS y MPC. A la muestra también le efectuamos todas las mediciones necesarias para la aplicación de las ecuaciones deducidas: SSPC para obtener σ_0 y γ_σ , SSPG para obtener L_{amb} y γ_L , y MGT para obtener τ' . Las mediciones presentadas fueron efectuadas a una temperatura de ~ 176 K y para tasas de generación comprendidas entre 1.6×10^{20} y $2.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

Los resultados obtenidos con las nuevas fórmulas para cada cola de banda presentan un buen acuerdo con aquellos encontrados con los métodos tradicionales, aunque los errores experimentales afectan más fuertemente a la ecuación (5.4) que a la ecuación (5.1). Hemos mostrado que las mediciones de MGT para obtener τ' pueden ser evitadas si una de las colas de banda es medida por uno de los métodos tradicionales, debido a que la cola de banda conocida puede ser utilizada con nuestro par de fórmulas respectivo para obtener τ' . Una de las desventajas de las ecuaciones derivadas es que requieren un conocimiento previo de los coeficientes de captura y las movilidades para su aplicación. Sin embargo, también abren la posibilidad de estimar estos parámetros al combinarlas con otras técnicas que permitan también determinar esta región de la DOS.

Obtención de los parámetros materiales mediante un algoritmo de optimización basado en la enseñanza-aprendizaje

5.2.1 Introducción

Como mencionamos anteriormente, varios métodos experimentales han sido desarrollados para obtener la DOS dentro del gap de movilidades de los semiconductores fotoconductorivos. Estos métodos pueden ser clasificados en dos amplias categorías: (i) métodos donde la información experimental es directamente utilizada para determinar la DOS, utilizando una fórmula aproximada derivada de un análisis teórico de los experimentos (como MPC de alta frecuencia, o el par de fórmulas presentadas en la sección anterior, por ejemplo); y (ii) métodos donde se propone una DOS inicial descrita por varios parámetros, cuyos valores se obtienen a partir de un ajuste de la información experimental. El principal inconveniente de los métodos pertenecientes a la primera categoría es que generalmente se necesitan varias aproximaciones para obtener una fórmula analítica para la DOS, la cual resulta normalmente válida sobre una región limitada de energías. Más aún, estas fórmulas son generalmente funciones de las movilidades y los coeficientes de captura, por tanto para poder utilizarlas se asumen *a priori* valores típicos del material en cuestión.

El principal inconveniente del segundo grupo de métodos es que no menos de 20 parámetros son necesarios para la caracterización electrónica del material, generando desconfianza sobre la unicidad del ajuste. Un buen ejemplo del segundo grupo de métodos, es el desarrollado por Balberg *et al.*, que ya ha sido aplicado al a-Si:H y a muchos otros semiconductores [102]. Balberg *et al.* efectúan mediciones de SSPC y SSPG, para determinar σ , γ_{σ} , L_{amb} y γ_L , para una determinada tasa de generación y un rango de temperaturas donde se verifica el modelo de captura y emisión múltiple en el material. Al igual que en la sección anterior, Balberg *et al.* suponen válidas las aproximaciones (5.17) y (5.19), con las cuales σ_{SS} y L_{amb} resultan proporcionales a las concentraciones de los portadores libres mayoritarios y minoritarios, respectivamente. Luego comienzan definiendo densidades de estados bien simples, integradas únicamente por colas de bandas (con distintas dependencias funcionales con la energía), y tratan de ajustar simultáneamente el comportamiento de los cuatro parámetros medidos en función de la temperatura. Si no lo pueden lograr, agregan también una densidad de estados profundos integrada por estados bivalentes y/o estados monovalentes aceptores o donores, hasta que consiguen ajustar el comportamiento experimental. Balberg *et al.* efectúan un ajuste manual de las cuatro curvas mencionadas, pero el constante crecimiento de la potencia de cálculo de las computadoras, y la evolución constante de los algoritmos de optimización, sugiere informatizar el proceso. Esto permitiría mejorar notablemente al segundo grupo de métodos, y a este en particular, donde un conjunto único de parámetros es utilizado para ajustar el resultado de varias mediciones independientes.

El método desarrollado en esta sección, presenta varias similitudes con el propuesto por Balberg *et al.*, con la principal diferencia de que, en vez de efectuar el ajuste en forma manual, utilizamos un algoritmo de optimización para la obtención de los parámetros materiales. Más específicamente, en este trabajo testeamos la posibilidad de utilizar las ecuaciones de continuidad y neutralidad de carga de estado estacionario, para la determinación de los parámetros materiales en el a-Si:H no dopado (tipo n), que como veremos luego, resulta bastante similar al ajuste propuesto por Balberg. La

metodología consiste en efectuar primero mediciones de σ_{SS} y L_{amb} en un amplio rango de temperaturas y tasas de generación, donde sea válido el modelo de captura y emisión múltiple. Luego se utiliza un algoritmo de optimización basado en la enseñanza-aprendizaje (*Teaching-Learning-Based Optimization*, TLBO), para resolver simultáneamente las ecuaciones de continuidad y neutralidad de carga para cada par de valores σ_{SS} y L_{amb} medidos, y obtener así los parámetros materiales [103,104]. El procedimiento podría haber sido implementado resolviendo numéricamente las integrales correspondientes a la carga atrapada y la tasa de recombinación, pero preferimos minimizar el tiempo de cómputo utilizando soluciones analíticas aproximadas para estas integrales.

Esta sección fue tomada mayormente de nuestra publicación reciente [105], y se organiza de la siguiente manera. En la subsección 5.2.2 presentamos una descripción general del método, mientras que en la subsección 5.2.3 deducimos las expresiones aproximadas para las integrales correspondientes a la carga atrapada y la tasa de recombinación. El lector que no esté interesado en los detalles matemáticos, puede saltar la subsección 5.2.3 sin pérdida de continuidad. En la subsección 5.2.4 testeamos la precisión del método propuesto mediante una simulación numérica para a-Si:H no dopado. Luego lo implementamos para hallar los parámetros materiales de una muestra de a-Si:H no dopado. En la subsección 5.2.5 describimos el procedimiento utilizado para poner a prueba experimental el método propuesto. Al igual que Balberg *et al.*, utilizamos la técnica del patrón de interferencia estacionario (SSPG) para determinar la longitud de difusión ambipolar. En la subsección 5.2.6 presentamos y discutimos los resultados experimentales obtenidos, donde comparamos el valor que obtuvimos para la pendiente de la cola de banda de valencia con la pendiente de la cola de Urbach del coeficiente de absorción. Además, comparamos la densidad de estados hallada en la región de la cola de banda de conducción y en la región de los estados profundos, con la DOS obtenida mediante MPC de alta frecuencia. Finalmente, las conclusiones se presentan en la subsección 5.2.7.

5.2.2 Fundamentos teóricos

Para un semiconductor amorfo en estado estacionario, a una dada temperatura y bajo una cierta tasa de generación uniforme, se verifica el sistema de ecuaciones compuesto por la ecuación de neutralidad de carga (3.12) y la ecuación de continuidad (3.15). La ecuación de neutralidad de carga (3.12) puede ser reescrita como:

$$p_0^T - n_0^T = 0, \quad (5.25)$$

donde p_0^T es la densidad estados con carga positiva y n_0^T es la densidad estados con carga negativa. Cada una de ellas es la suma de tres términos:

$$p_0^T = p_0 + p_0^{VBT} + p_0^{BS}; \quad n_0^T = n_0 + n_0^{CBT} + n_0^{BS}; \quad (5.26)$$

p_0 y n_0 son, por supuesto, las concentraciones de huecos y electrones libres. p_0^{VBT} y p_0^{BS} corresponden a las concentraciones de estados con carga positiva de la cola de banda de valencia y de los estados

profundos, respectivamente, mientras que n_0^{CBT} y n_0^{BS} corresponden a las concentraciones de estados con carga negativa de la cola de banda de conducción y de los estados profundos, respectivamente. La tasa de recombinación r_0 , correspondiente a la ecuación de continuidad (3.15), puede escribirse de la siguiente forma:

$$r_0 = \left(n_0 p_0 - N_c N_v e^{\frac{E_V - E_C}{k_b T}} \right) (\rho_0^{CBT} + \rho_0^{VBT} + \rho_0^{BS}). \quad (5.27)$$

Similarmente a p_0^{VBT} , p_0^{BS} , n_0^{CBT} y n_0^{BS} , los parámetros ρ_0^{CBT} , ρ_0^{VBT} y ρ_0^{BS} , corresponden a una integral entre E_V y E_C , donde el integrando es proporcional a la región de la DOS mencionada en el superíndice. La definición precisa de cada uno de estos parámetros puede encontrarse en la subsección 3.2.3.

Para un material tipo n, más específicamente para el cual se verifique la relación $\mu_n n_0 \gg \mu_p p_0$, las siguientes expresiones aproximadas obtenidas de las ecuaciones (3.103) y (2.53) con $\gamma_n + \gamma_p = 2$, permiten obtener las concentraciones de portadores libres de estado estacionario:

$$n_0 \cong \frac{1}{\mu_n} \left(\frac{\sigma_{SS}}{q} - \frac{G_0 L_{amb}^2}{2k_b T} \right), \quad (5.28)$$

$$p_0 \cong \frac{G_0 L_{amb}^2 \sigma_{SS}}{\mu_p (2k_b T \sigma_{SS} - q G_0 L_{amb}^2)}. \quad (5.29)$$

Estas ecuaciones suponen también que la tasa de generación es lo suficientemente alta, y la temperatura lo suficientemente baja, como para despreciar n_e frente a n_0 y p_e frente a p_0 . Nótese que las ecuaciones (5.17) y (5.19) son similares a las ecuaciones (5.28) y (5.29), respectivamente, con la diferencia de que estas últimas son más precisas, ya que al despreciar el segundo término dentro de los paréntesis se reducen a las anteriores. Al reemplazar las ecuaciones (5.28) y (5.29) en las ecuaciones de neutralidad de carga y de continuidad mencionadas, estas últimas resultan ser funciones de dos parámetros que pueden medirse directamente, $\sigma_{SS}(T, G_0)$ y $L_{amb}(T, G_0)$, y de los siguientes parámetros materiales: las movilidades de los estados extendidos, los coeficientes de captura de los estados localizados y los parámetros asociados a la forma de la densidad de estados.

Como mencionamos en la subsección anterior, inicialmente tenemos m pares de valores de σ_{SS} y L_{amb} para distintos valores de T y/o G_0 . Para evaluar qué tan bien un conjunto de valores aleatorios de los parámetros materiales satisface simultáneamente las ecuaciones (3.15) y (5.25) para todos los pares de valores de σ_{SS} y L_{amb} medidos, definimos la siguiente norma:

$$N = \sum_{i=1}^m \left[\left(2 \frac{p_0^T(T_i, G_0^i) - n_0^T(T_i, G_0^i)}{p_0^T(T_i, G_0^i) + n_0^T(T_i, G_0^i)} \right)^2 + \left(\frac{G_0^i - r_0(T_i, G_0^i)}{G_0^i} \right)^2 \right] \quad (5.30)$$

La ecuación (5.30) es la sumatoria de los errores relativos al cuadrado entre los dos términos que constituyen la ecuación (3.15), más los correspondientes a la ecuación (5.25), para cada par de valores medidos de $\sigma_{SS}(T, G_0)$ y $L_{amb}(T, G_0)$. En el segundo término dentro del corchete de la ecuación (5.30),

dividimos sólo por G_0 , ya que este es un valor experimental que no depende de la elección de los parámetros materiales. Con los parámetros materiales correctos, N debería anularse. Sin embargo, como consecuencia de los errores experimentales, N nunca podrá ser igual a cero. De todas formas, suponemos que será cada vez más chico, cuando los parámetros materiales se aproximen cada vez más a los correctos.

Para implementar el algoritmo TLBO definimos un vector \mathbf{X} , como en la Ref. [104], cuyas componentes corresponden a cada uno de los parámetros materiales que queremos encontrar. Generamos una población de vectores \mathbf{X}_i , con valores de sus parámetros elegidos aleatoriamente dentro de rangos de valores aceptables, definidos previamente para cada uno de ellos. Luego, usamos la norma (5.30) para evaluar qué conjunto de parámetros materiales es el mejor, es decir, cuál de todos los vectores produce la mínima norma. Este conjunto específico de parámetros materiales corresponde al vector maestro \mathbf{X}_t , con el cual modificamos el resto de la población utilizando la siguiente ecuación:

$$\mathbf{X}'_i = \mathbf{X}_i + s(\mathbf{X}_t - \mathbf{X}_i), \quad i \neq t, \quad (5.31)$$

siendo s un número positivo menor a 1. Luego calculamos la norma para cada \mathbf{X}'_i y definimos un nuevo vector maestro \mathbf{X}'_t , correspondiente al vector que produzca la menor norma, con el cual modificamos nuevamente a la población y así sucesivamente. Este proceso continúa hasta que la población total de vectores se encuentra suficientemente cerca de su vector maestro. La convergencia es más rápida a medida que s es más cercano a 1, aunque el espacio muestral es mejor explorado a medida que s es más próximo a cero.

* 5.2.3 Aproximación de las integrales

Primero deduciremos expresiones aproximadas para las integrales que involucran a los estados monovalentes (las colas de bandas) y luego para aquellas que involucran a los estados bivalentes (BS). La concentración de estados con carga positiva de la cola de banda de valencia, p_0^{VBT} , y la concentración de estados con carga negativa de la cola de banda de conducción, n_0^{CBT} , pueden encontrarse en las expresiones (3.95) y (3.96), respectivamente. Reemplazando en ellas las expresiones aproximadas para las funciones de ocupación, dadas por las ecuaciones (5.7) y (5.8), que resultan válidas para la mitad superior e inferior del gap, respectivamente, se obtiene:

$$n_0^{\text{CBT}} \cong \frac{n_0 I_{\text{CBT}} N_{\text{CBT}} (E_{tn}^{\text{CBT}})}{n_0 + p_0 / q_c^{\text{CBT}}}, \quad p_0^{\text{VBT}} \cong \frac{p_0 I_{\text{VBT}} N_{\text{VBT}} (E_{tp}^{\text{VBT}})}{q_c^{\text{VBT}} n_0 + p_0}, \quad (5.32)$$

donde I_{CBT} e I_{VBT} representan las siguientes integrales:

$$I_{\text{CBT}} = \int_{\frac{E_V + E_C}{2}}^{E_C} \frac{e^{-\frac{E - E_{tn}^{\text{CBT}}}{k_b T_C}} dE}{1 + e^{-\frac{E - E_{tn}^{\text{CBT}}}{k_b T_C}}} \cong k_b T_C \left[e^{-0.2 \frac{T}{T_C}} + \frac{\left(\frac{N_C}{n + p / q_c^{\text{CBT}}} \right)^{\left(\frac{T}{T_C} - 1 \right)} - e^{0.8 \left(\frac{T}{T_C} - 1 \right)}}{1 - \frac{T_C}{T}} \right], \quad (5.33)$$

$$I_{VBT} = \int_{E_V}^{\frac{E_V+E_C}{2}} \frac{e^{\frac{E_{tp}^{VBT}-E}{k_b T_V}} dE}{1 + e^{\frac{E_{tp}^{VBT}-E}{k_b T}}} \cong \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{\frac{E_{tp}^{VBT}-E}{k_b T_V}} dE}{1 + e^{\frac{E_{tp}^{VBT}-E}{k_b T}}} = \frac{\pi k_b T}{\sin\left(\frac{\pi T}{T_V}\right)}. \quad (5.34)$$

Nótese que la aproximación (5.34) ya fue previamente utilizada para deducir la ecuación (5.4), y que esta es una buena aproximación de I_{VBT} sólo para temperaturas inferiores al ~ 75 % de la temperatura característica T_V . En el a-Si:H, T_V es usualmente superior a los 400 K [7], justificando la aplicabilidad de la aproximación en el rango de temperaturas medido (ver subsecciones siguientes). Sin embargo, T_C es mucho más pequeño que T_V , por lo tanto una aproximación equivalente para I_{CBT} tendría un rango de validez en temperatura muy restringido. La deducción de la aproximación (5.33) se presenta en el apéndice F, y hemos testado numéricamente que su error es menor al 1% en los rangos de temperaturas y tasas de generación medidos.

Las definiciones de ρ_0^{CBT} y ρ_0^{VBT} se presentan en la expresión (3.98). Los factores que acompañan a $N_{CBT}(E)$ y $N_{VBT}(E)$ en el integrando, pueden aproximarse en la mitad superior e inferior del gap, respectivamente, por:

$$\frac{c_n^{CBT} c_p^{CBT}}{c_n^{CBT} n_0 + c_p^{CBT} p_0 + e_n^{CBT}(E) + e_p^{CBT}(E)} \cong \frac{c_n^{CBT}}{(q_c^{CBT} n_0 + p_0) \left(1 + \exp\left(\frac{E - E_{tn}^{CBT}}{k_b T}\right)\right)}, \quad (5.35)$$

$$\frac{c_n^{VBT} c_p^{VBT}}{c_n^{VBT} n_0 + c_p^{VBT} p_0 + e_n^{VBT}(E) + e_p^{VBT}(E)} \cong \frac{c_n^{VBT}}{(q_c^{VBT} n_0 + p_0) \left(1 + \exp\left(\frac{E_{tp}^{VBT} - E}{k_b T}\right)\right)}, \quad (5.36)$$

Reemplazando las aproximaciones anteriores en las expresiones para ρ_0^{CBT} y ρ_0^{VBT} , respectivamente, se obtiene:

$$\rho_0^{CBT} = \frac{c_n^{CBT} I_{CBT} N_{CBT}(E_{tn}^{CBT})}{q_c^{CBT} n_0 + p_0}, \quad (5.37)$$

$$\rho_0^{VBT} = \frac{c_n^{VBT} I_{VBT} N_{VBT}(E_{tp}^{VBT})}{q_c^{VBT} n_0 + p_0}. \quad (5.38)$$

Las concentraciones de estados bivalentes con carga negativa, n_0^{BS} , y con carga positiva, p_0^{BS} , vienen dadas por las ecuaciones (3.101), con $f_0^+(E)$ y $f_0^-(E)$ dados por las ecuaciones (3.55) y (3.56), respectivamente. Como resultado de la menor variación con la energía de la densidad de estados bivalentes, pueden efectuarse aproximaciones más fuertes en sus funciones de ocupación de estado estacionario. Siguiendo el análisis hecho en la Ref. [80], se tiene que:

$$f_0^-(E) \cong \begin{cases} 1, & \text{para } E_V < E < E_{tp}^0 \\ \frac{n_0}{n_0 + p_0/q_c^-}, & \text{para } E_{tp}^0 < E < E_{tp}^+ \\ \frac{q_c^+ q_c^- n_0^2}{q_c^+ q_c^- n_0^2 + q_c^+ n_0 p_0 + p_0^2}, & \text{para } E_{tp}^+ < E < E_{tn}^- \\ 0, & \text{para } E_{tn}^- < E < E_C \end{cases}, \quad (5.39)$$

$$f_0^+(E) \cong \begin{cases} 0, & \text{para } E_V < E < E_{tp}^+ \\ \frac{p_0^2}{q_c^+ q_c^- n_0^2 + q_c^+ n_0 p_0 + p_0^2}, & \text{para } E_{tp}^+ < E < E_{tn}^- \\ \frac{p_0}{q_c^+ n_0 + p_0}, & \text{para } E_{tn}^- < E < E_{tn}^0 \\ 1, & \text{para } E_{tn}^0 < E < E_C \end{cases}. \quad (5.40)$$

Los cuasi-niveles de Fermi para la carga atrapada en los estados bivalentes fueron definidos en las ecuaciones (3.69) y (3.70). En esta sección suponemos que los coeficientes de captura son independientes de la energía, y por tanto, también los son $q_c^- = c_n^0/c_p^-$ y $q_c^+ = c_n^+/c_p^0$. Las aproximaciones dadas por las ecuaciones (5.39) y (5.40) son buenas mientras la temperatura no sea demasiado alta, y son exactas a 0 K. E_{tp}^0 puede resultar más pequeño que E_V , cayendo fuera del dominio. En este caso, la primera línea de la ecuación (5.39) debe ser omitida y debemos hacer $E_{tp}^0 = E_V$ en la segunda línea. Mayor información sobre los cuasi-niveles de Fermi para estados bivalentes puede hallarse en la Ref. [80]. Reemplazando las aproximaciones (5.39) y (5.40) en las ecuaciones (3.101) se obtiene:

$$n_0^{BS} \cong \sum_i \frac{N_{BS}^i}{2} \left[\frac{p_0}{q_c^- n_0 + p_0} \operatorname{erf}\left(\frac{E_{tp}^0 - E_{BS}^i}{\omega_i \sqrt{2}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{E_V - E_{BS}^i}{\omega_i \sqrt{2}}\right) + \frac{q_c^- n_0}{q_c^+ q_c^- n_0^2 + q_c^+ n_0 p_0 + p_0^2} \left(q_c^+ n_0 \operatorname{erf}\left(\frac{E_{tn}^- - E_{BS}^i}{\omega_i \sqrt{2}}\right) + \frac{p_0^2}{q_c^- n_0 + p_0} \operatorname{erf}\left(\frac{E_{tp}^+ - E_{BS}^i}{\omega_i \sqrt{2}}\right) \right) \right], \quad (5.41)$$

$$p_0^{BS} \cong \sum_i \frac{N_{BS}^i}{2} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{E_C - E_{BS}^i}{\omega_i \sqrt{2}}\right) - \frac{n_0}{n_0 + p_0/q_c^+} \operatorname{erf}\left(\frac{E_{tn}^0 - E_{BS}^i}{\omega_i \sqrt{2}}\right) - \frac{p_0}{q_c^+ q_c^- n_0^2 + q_c^+ n_0 p_0 + p_0^2} \left(p_0 \operatorname{erf}\left(\frac{E_{tp}^+ - E_{BS}^i}{\omega_i \sqrt{2}}\right) + \frac{q_c^- n_0^2}{n_0 + p_0/q_c^+} \operatorname{erf}\left(\frac{E_{tn}^- - E_{BS}^i}{\omega_i \sqrt{2}}\right) \right) \right], \quad (5.42)$$

donde $\operatorname{erf}(\)$ es la función error, que surge de la integración de las funciones gaussianas correspondientes a los estados bivalentes profundos.

El parámetro ρ_0^{BS} , relacionado con la tasa de recombinación en los estados bivalentes, viene dado por la ecuación (3.102). El factor que acompaña a $N_{BS}(E)$ dentro del integrando en la ecuación (3.102) puede aproximarse por:

$$\frac{(c_n^+ c_p^0 P_0^- + c_n^0 c_p^- N_0^+)}{N_0^+ N_0^0 + N_0^+ P_0^- + P_0^0 P_0^-} \cong \begin{cases} 0, & \text{for } E_V < E < E_{tp}^+ \\ \frac{c_n^+ p_0 + c_n^0 q_c^+ n_0}{q_c^+ q_c^- n_0^2 + q_c^+ n_0 p_0 + p_0^2}, & \text{for } E_{tp}^+ < E < E_{tn}^- \\ \frac{c_n^+}{q_c^+ n_0 + p_0}, & \text{for } E_{tn}^- < E < E_{tn}^0 \\ 0, & \text{for } E_{tn}^0 < E < E_C \end{cases}. \quad (5.43)$$

La aproximación resulta ser buena a bajas temperaturas y es exacta a 0 K. Reemplazando la ecuación (5.43) en la ecuación (3.102) se obtiene:

$$\rho_0^{BS} \cong \sum_i \frac{N_{BS}^i}{2} \left[\frac{c_n^+}{q_c^+ n_0 + p_0} \operatorname{erf} \left(\frac{E_{tn}^0 - E_{BS}^i}{\omega_i \sqrt{2}} \right) - \frac{c_n^+ p_0 + c_n^0 q_c^+ n_0}{q_c^+ n_0 (q_c^- n_0 + p_0) + p_0^2} \operatorname{erf} \left(\frac{E_{tp}^+ - E_{BS}^i}{\omega_i \sqrt{2}} \right) \right. \\ \left. + \frac{n_0}{n_0 + \frac{p_0}{q_c^+}} \left(\frac{c_n^0 (q_c^+ n_0 + p_0) - c_n^+ q_c^- n_0}{q_c^+ n_0 (q_c^- n_0 + p_0) + p_0^2} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{E_{tn}^- - E_{BS}^i}{\omega_i \sqrt{2}} \right) \right]. \quad (5.44)$$

De aquí en más tomamos como referencia de energía al borde de banda de valencia, es decir hacemos $E_V = 0$ con lo que E_C coincide con la energía del gap de movilidades, y suponemos que los estados profundos están constituidos por una única gaussiana.

5.2.4 Simulaciones numéricas

A continuación testamos mediante una simulación numérica el funcionamiento del método propuesto para obtener los parámetros materiales en el a-Si:H. Utilizamos el mismo procedimiento que implementaríamos experimentalmente, obteniendo primero σ_{SS} y L_{amb} para distintas temperaturas y tasas de generación. Para ello, utilizamos valores típicos para los parámetros materiales, correspondientes a a-Si:H no dopado, presentados en las primeras dos columnas de la tabla 5.3. Nótese que se corresponden con los deducidos de los experimentos presentados en la sección 1.4. La DOS de entrada corresponde a la graficada en la figura 1.16.

Luego procedemos como explicamos en las subsecciones 3.2.2 y 3.2.3 para una DOS constituida por estados monovalentes y bivalentes. Obtenemos primero el nivel de Fermi y las concentraciones de portadores libres en equilibrio térmico para una cierta temperatura, y luego resolvemos simultáneamente sin aproximaciones las ecuaciones de neutralidad de carga y de continuidad, para hallar las concentraciones de portadores en estado estacionario correspondientes a las distintas tasas de generación. Finalmente utilizamos esta información para obtener σ_{SS} y L_{amb} con las ecuaciones (3.103) y (2.53) (con $\gamma_n + \gamma_p = 2$), respectivamente.

Obtenemos numéricamente un total de 25 pares de valores (σ_{SS}, L_{amb}), para 5 temperaturas diferentes entre los 130 y los 290 K con una separación de 40 K entre ellas, y 5 tasas de generación para cada temperatura, comprendidas entre 5.2×10^{18} y $4.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, obtenidas al dividir sucesivamente por 3 la mayor tasa de generación. A continuación estos parámetros son tratados como si fueran mediciones, y los insertamos en el algoritmo TLBO para obtener el conjunto de parámetros que mejor satisfacen en simultáneo a las ecuaciones analíticas aproximadas de neutralidad de carga y continuidad para cada par de valores (σ_{SS}, L_{amb}).

En la tabla 5.4 presentamos los rangos iniciales de valores permitidos para los diferentes parámetros materiales, necesarios para implementar el algoritmo. Generalmente usamos poblaciones iniciales de 100000 vectores y valores de s cercanos a 0.13. El procedimiento utilizado consiste en correr el algoritmo con los intervalos iniciales de la tabla 5.4 decenas de veces hasta alcanzar la convergencia. Luego comparamos los diferentes parámetros obtenidos en las distintas corridas, y si observamos que algunos parámetros varían en un intervalo más angosto que el asignado inicialmente, reducimos su intervalo inicial y volvemos a correr el algoritmo. Continuamos con esta reducción de los

intervalos hasta que no se encuentren valores más pequeños de la norma. El procedimiento completo lleva varias horas en un ordenador de escritorio estándar.

Tabla 5.3: Las primeras dos columnas contienen respectivamente los nombres de los parámetros y los valores de entrada utilizados en la simulación numérica, correspondientes a a-Si:H no dopado. La tercera columna presenta los parámetros obtenidos como resultado de la aplicación del algoritmo TLBO.

Parámetros	Valor de entrada	Valor obtenido
q_c^{CBT} (adimensional)	0.5	0.49
q_c^{VBT} (adimensional)	2	3.1
q_c^+ (adimensional)	4	4.6
q_c^- (adimensional)	0.25	0.24
c_n^{CBT} (cm^3s^{-1})	3×10^{-8}	3.8×10^{-8}
c_n^{VBT} (cm^3s^{-1})	4×10^{-9}	5.7×10^{-9}
c_n^0 (cm^3s^{-1})	1×10^{-8}	1.4×10^{-8}
c_n^+ (cm^3s^{-1})	4×10^{-8}	7.3×10^{-8}
μ_n ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	18	20
μ_p ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	2	2.4
$N(E_V)$ ($\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	2×10^{21}	2.9×10^{21}
$N(E_C)$ ($\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	2×10^{21}	2.2×10^{21}
N_{DB}^1 (cm^{-3})	2×10^{16}	1.7×10^{16}
ω_1 (eV)	0.2	0.26
U (eV)	0.25	0.24
E_{DB}^1 (eV)	0.95	0.93
E_C (eV)	1.8	1.79
T_C (K)	280	274
T_V (K)	540	534

Tabla 5.4: Rango inicial de valores permitidos para los parámetros materiales correspondientes a a-Si:H no dopado. Fueron definidos teniendo en cuenta los reportados en la literatura, como así también cuestiones teóricas.

Parámetro	Rango inicial
$N(E_C), N(E_V)$ ($\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	$[9 \times 10^{20}, 8 \times 10^{21}]$
q_c^{VBT}, q_c^+ (adimensional)	[1, 25]
q_c^{CBT}, q_c^- (adimensional)	[0.04, 1]
$c_n^{CBT}, c_n^{VBT}, c_n^0, c_n^+$ (cm^3s^{-1})	$[10^{-9}, 4 \times 10^{-7}]$
μ_n ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	[8, 40]
μ_p ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	[0.4, 5]
E_C (eV)	[1.7, 1.9]
T_C (K)	[220, 380]
T_V (K)	[450, 680]
U (eV)	[0.1, 0.5]
ω_1 (eV)	[0.04, 0.9]
E_{DB}^1 (eV)	[0.4, 1.35]
N_{DB}^1 (cm^{-3})	$[5 \times 10^{15}, 6 \times 10^{17}]$

En la tercera columna de la tabla 5.3 presentamos los resultados obtenidos cuando el algoritmo TLBO es usado para minimizar la función norma definida por la ecuación (5.30). Sin aproximaciones, estos valores deberían ser idénticos a los introducidos inicialmente. Sin embargo, las aproximaciones introducidas en la subsección anterior son las principales responsables de que esto no suceda. Puede observarse que el mayor error es obtenido para c_n^+ (83 %). Los errores en el resto de los parámetros no supera el 55%, consecuentemente podemos concluir que el procedimiento permite estimar todos los parámetros materiales. Los mayores errores se encuentran en aquellos parámetros cuyos intervalos iniciales son también los mayores, es decir, en los coeficientes de captura. Además hemos testado otras normas, que incluyen únicamente a la ecuación de neutralidad o a la ecuación de continuidad. En estas pruebas, los errores obtenidos para los parámetros materiales fueron generalmente mayores. Además, los coeficientes de captura no pueden hallarse con la norma que incluye solamente a la ecuación de neutralidad, ya que esta ecuación depende únicamente de los cocientes entre los coeficientes de captura (ver subsecciones 3.2.3 y 5.2.3).

Se han testado otras formas de la DOS, obteniendo en todos los casos resultados similares: los mayores errores se encuentran en algunos coeficientes de captura, mientras que las movilidades y los parámetros correspondientes a la forma de la DOS pueden recuperarse con errores bastante más pequeños. En la figura 5.7 hemos graficado la densidad de estados monovalentes equivalente (densidad de estados efectiva), dada por la ecuación (3.88). Conviene graficar la densidad de estados efectiva para la comparación, debido a que es función también de la energía de correlación. La línea sólida corresponde a la DOS inicial, mientras que la curva punteada fue obtenida con los parámetros obtenidos con el algoritmo de optimización (tercera columna de la tabla 5.3). Se observa un muy buen acuerdo en ambas curvas, sugiriendo que el método propuesto es especialmente válido para la determinación de la DOS.

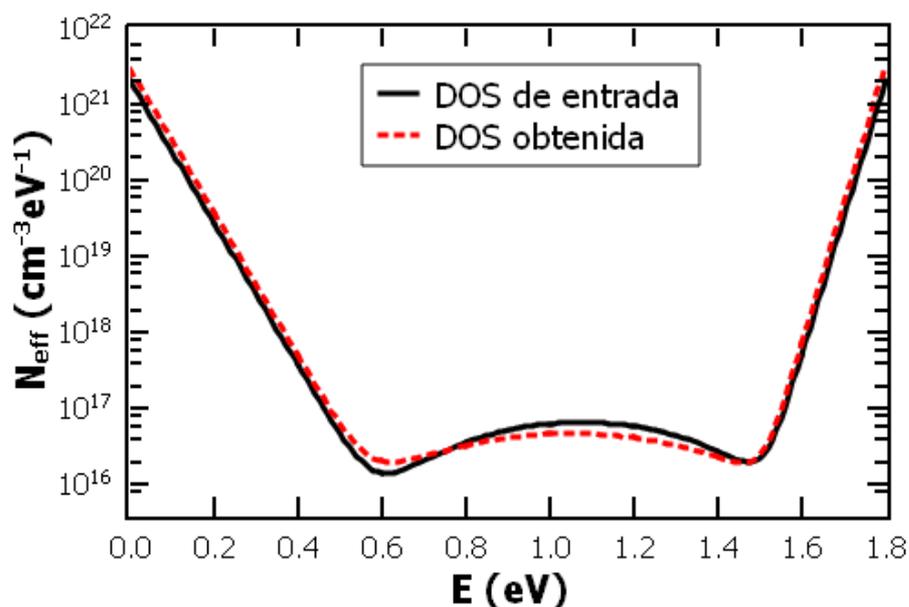


Figura 5.7: Densidad de estados monovalentes efectiva en función de la energía. La línea sólida fue dibujada utilizando los parámetros de entrada (segunda columna de la tabla 5.3), mientras que la línea punteada corresponde a la obtenida con los parámetros hallados con el algoritmo TLBO (tercera columna de la tabla 5.3).

Aún cuando se utilicen los parámetros materiales exactos, la norma dada por la ecuación (5.30) es distinta de cero debido a las aproximaciones analíticas deducidas en la subsección anterior. El valor de la norma, obtenido al utilizar los valores exactos de los parámetros materiales, es 7.3×10^{-3} . La menor norma hallada con el algoritmo TLBO fue de 6.7×10^{-4} , correspondiente a los parámetros de la tercera columna de la tabla 5.3. Este valor más pequeño indica que el algoritmo TLBO funciona adecuadamente, corrigiendo parcialmente los errores provenientes de las aproximaciones analíticas.

En la figura 5.8 presentamos los valores de fotoconductividad y longitud de difusión ambipolar utilizados como entrada para el algoritmo (puntos), junto a las líneas obtenidas con los parámetros de salida obtenidos (tercera columna de la tabla 5.3). A pesar de los errores que presentan algunos parámetros (especialmente los coeficientes de captura), las líneas coinciden perfectamente con los puntos. Estas gráficas muestran que encontrar los parámetros que satisfacen simultáneamente las ecuaciones de neutralidad de carga y de continuidad para cada par de valores σ_{SS} y L_{amb} medidos, es equivalente a ajustar directamente los valores medidos de σ_{SS} , L_{amb} y sus derivadas, como se efectúa en el método de Balberg *et al.* [102].

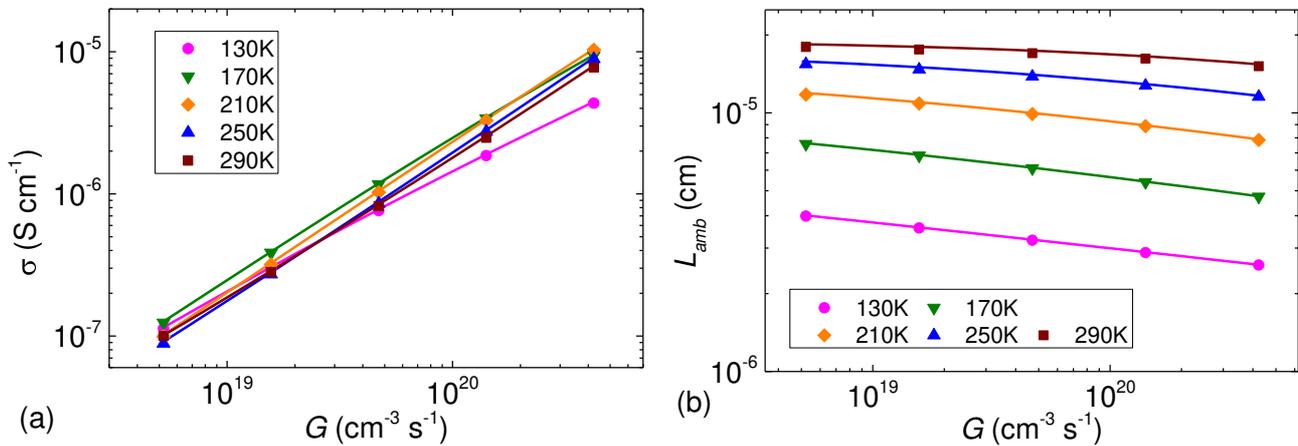


Figura 5.8: Los puntos, corresponden a los valores de entrada del método propuesto, y fueron obtenidos con los parámetros de la segunda columna de la tabla 5.3, mientras que las líneas fueron obtenidas con los parámetros de salida del método, presentados en la tercera columna de la tabla 5.3. A la izquierda (a) se presenta la conductividad de estado estacionario y a la derecha (b) la longitud de difusión ambipolar.

5.2.5 Método experimental

Luego de testear numéricamente el método propuesto, lo hemos aplicado a una muestra de a-Si:H no dopado. Utilizamos la misma muestra que en el capítulo anterior. Los detalles sobre la deposición y el tratamiento previo a las mediciones de la muestra pueden hallarse en las subsecciones 4.1.4 y 2.1.1. Las mediciones de fotoconductividad se realizaron en un crióstato evacuado a una presión menor a los 10^{-6} Torr, para evitar la presencia de gases adsorbidos. Todas las mediciones fueron realizadas en los laboratorios del GeePs (Gif-sur-Yvette, Francia), donde realicé una pasantía en el marco de un convenio de colaboración.

El espesor de la película fue obtenido del espectro de reflectancia y transmitancia UV-vis (400-1750 nm), obteniendo un valor de $d = 0.49 \mu\text{m}$. El coeficiente de absorción (α) en la región de altas energías fue también obtenido del espectro UV-vis, mientras que el coeficiente de absorción en la región de bajas energías fue obtenido mediante la técnica FTPS [39]. Las mediciones de SSPG y de la conductividad de estado estacionario fueron realizadas utilizando un láser de He-Ne (633 nm o 1.96 eV), con flujos de luz entre 10^{15} y $5 \times 10^{16} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, y para las siguientes temperaturas: 130, 150, 170, 210, 230, 270 y 290 K. La descripción del equipo automatizado utilizado para realizar estas mediciones puede encontrarse en la Ref. [101].

Para la determinación de L_{amb} usamos la fórmula (2.55). Los errores estadísticos relativos obtenidos para L_{amb} se presentan en la figura 5.9. Nótese que los errores relativos tienden a aumentar con la disminución de la temperatura y el aumento de la tasa de generación. El incremento del error relativo es consecuencia de la disminución de L_{amb} con la disminución de la temperatura y el aumento de la tasa de generación. Con la excepción de la ecuación (5.33), las aproximaciones efectuadas para las integrales resultan más precisas a medida que la temperatura es menor y la tasa de generación es mayor, aunque en este caso los valores de L_{amb} obtenidos de SSPG resultan menos precisos. Como consecuencia, a bajas temperatura sólo efectuamos mediciones para las menores tasas de generación (ver la figura 5.9).

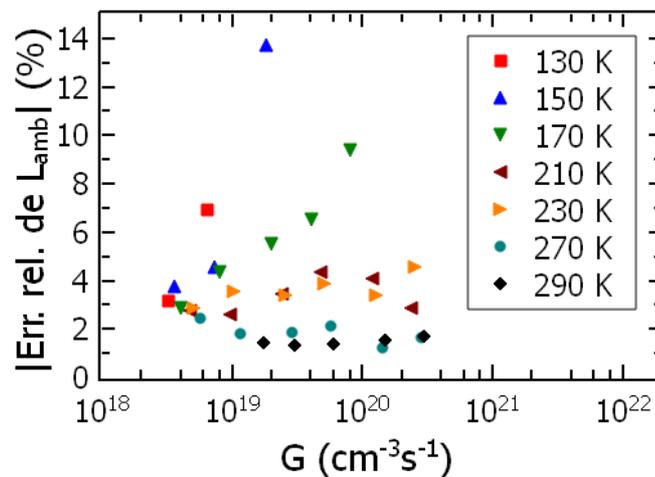


Figura 5.9: Errores estadísticos relativos obtenidos para L_{amb} del ajuste con la ecuación (2.55) de los valores de β vs. A obtenidos con SSPG. Los puntos de mayor error en las isothermas de 150K y 170K fueron descartados.

En la figura 5.10 se presentan los valores experimentales de β vs. A obtenidos con la técnica SSPG, junto con los ajustes efectuados con la ecuación (2.55) para obtener L_{amb} (línea roja). Las figuras 5.10-a) y 5.10-b) corresponden a los puntos con el menor y mayor error relativo para L_{amb} de la figura 5.9. Los puntos de la figura 5.10-a) fueron obtenidos a 270 K con una tasa de generación de $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, mientras que los de la figura 5.10-b) fueron medidos a 150 K con una tasa de generación de $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. En el primer caso, la longitud de difusión ambipolar obtenida mediante el ajuste resulta $L_{amb} = (1.14 \pm 0.01) \times 10^{-5} \text{ cm}$, mientras que en el segundo resulta $L_{amb} = (2.7 \pm 0.4) \times 10^{-6} \text{ cm}$. La disminución en la precisión del valor obtenido de L_{amb} , a medida que este disminuye, resulta como consecuencia de que menor cantidad de puntos se encuentran en la

región donde β resulta decreciente. Nótese que en la figura 4.10-a) seis puntos se encuentran en esta región, mientras que en la figura 4.10-b) sólo encontramos uno. Los puntos de mayor error de la figura 5.9, correspondientes a las mayores tasas de generación de las isothermas de 150 y 170 K, son descartados.

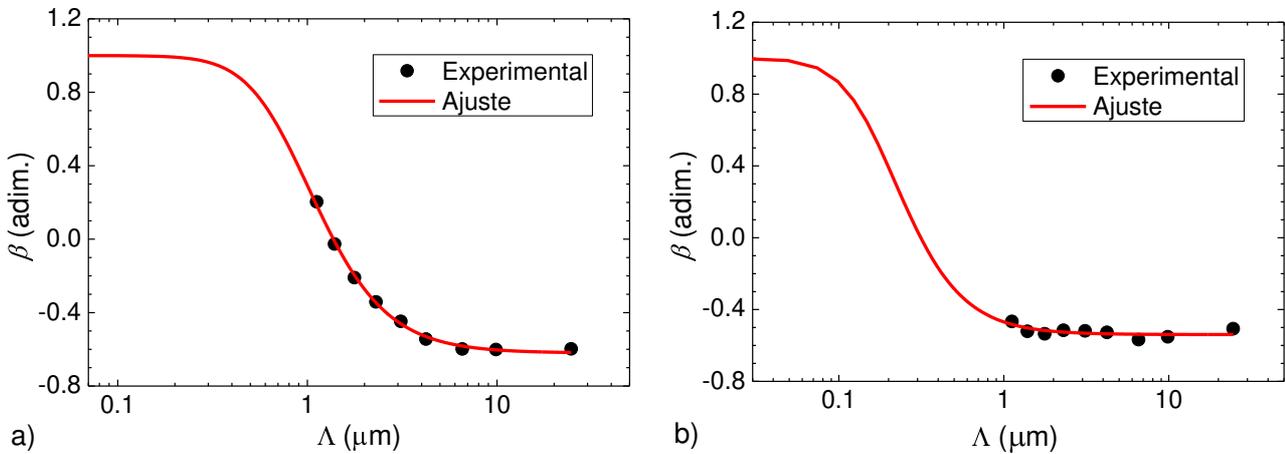


Figura 5.10: Los puntos fueron obtenidos con la técnica SSPG y corresponden a mediciones del parámetro β en función del período del patrón de interferencia, Λ . La línea corresponde a un ajuste de los puntos con la ecuación (2.55).

En la figura 5.11 presentamos los resultados experimentales obtenidos para las distintas temperaturas como función de la tasa de generación. La figura 5.11-a) corresponde a la conductividad de estado estacionario, y la figura 5.11-b) a la longitud de difusión ambipolar obtenida a partir de SSPG. La figura 5.11-b) incluye el error estadístico obtenido para L_{amb} cuando los puntos experimentales de β vs. Λ son ajustados con la ecuación (2.55).

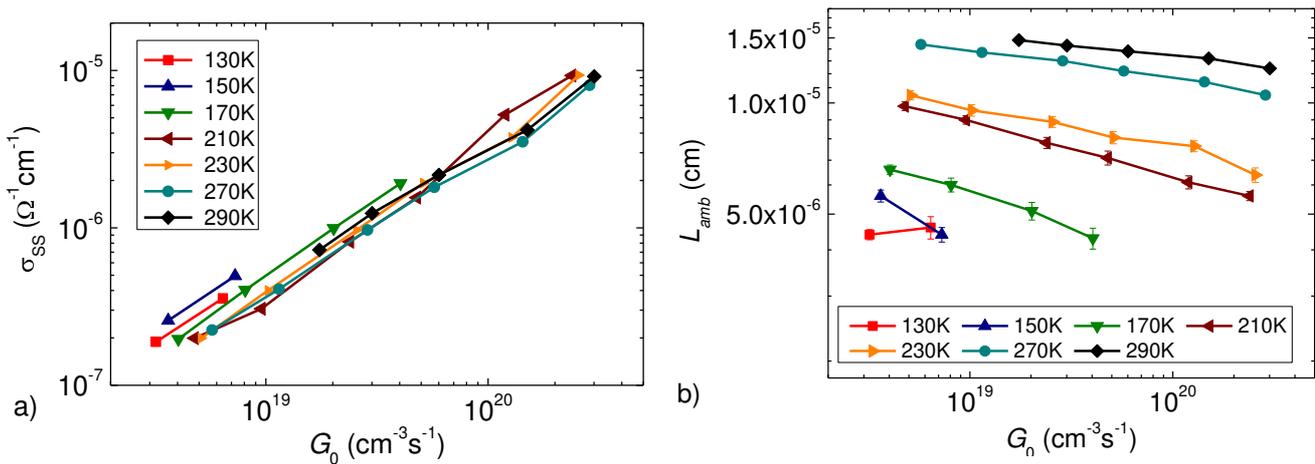


Figura 5.11: Resultados experimentales de la conductividad de estado estacionario (a) y la longitud de difusión ambipolar obtenida con SSPG (b), como función de la tasa de generación para las diferentes temperaturas indicadas en las leyendas. Las barras de error en (b) (a veces más pequeñas que el tamaño de los símbolos) corresponden al error estadístico del ajuste con la ecuación (2.55) a los puntos de β vs. Λ obtenidos con SSPG.

El experimento de la fotocorriente modulada (MPC) fue realizado iluminando a la muestra con una luz led roja (625nm o 1.98 eV) a temperaturas que van desde los 110 a los 330 K con un paso de 20 K. Los flujos de luz continua y alterna usados fueron 10^{13} y $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Para la estimación de la DOS, con las mediciones de MPC, utilizamos las ecuaciones (2.36) y (2.37). Recordemos que la igualdad en la ecuación (2.36) se verifica sólo para frecuencias suficientemente altas. Para utilizar la ecuación (2.37) es necesario elegir uno de los tres coeficientes de captura obtenidos (ver tabla 5.5). Usamos el valor de c_n^0 porque está situado entre c_n^+ y c_n^{CBT} , aunque en la figura 5.12 no se notan cambios significativos a simple vista cuando se utiliza cualquiera de los otros dos.

Como de costumbre, la tasa de generación para cada flujo de luz se determinó con la fórmula (2.1). La variación del espesor de la muestra con la temperatura es despreciable, aunque no así el coeficiente de reflexión R_f o el coeficiente de absorción α . Puede encontrarse en la literatura que el coeficiente de absorción del a-Si:H no dopado incrementa uniformemente con la temperatura para las energías de la luz utilizada en los experimentos (~ 1.97 eV) [46,106]. En la Ref. [106] puede observarse que el valor de α se duplica cuando la temperatura cambia desde los 151 a los 293 K. Debido a que no encontramos más información en la bibliografía al respecto, usamos esta información para definir una relación lineal $\alpha(T)$ y despreciamos la dependencia con la temperatura que pueda tener R_f . Para implementar el algoritmo TLBO, aplicamos exactamente el mismo procedimiento que en la simulación numérica y también asignamos los mismos intervalos iniciales a los parámetros materiales (tabla 5.4).

5.2.6 Discusión de los resultados experimentales

La tabla 5.5 muestra los parámetros materiales obtenidos mediante la aplicación del algoritmo TLBO a las mediciones de estado estacionario efectuadas a la muestra de a-Si:H no dopado. Los coeficientes de captura de huecos presentados, fueron calculados a partir de los coeficientes de captura de electrones y los cocientes entre coeficientes de captura obtenidos. Todos los parámetros corresponden a valores aceptables para el a-Si:H de calidad electrónica. Nótese que en los intervalos iniciales (ver tabla 5.4) hemos requerido que $q_c^{VBT}, q_c^+ > 1$ y que $q_c^{CBT}, q_c^- < 1$, lo cual hace que se verifiquen automáticamente las siguientes desigualdades $c_n^{VBT} > c_p^{VBT}$, $c_p^{CBT} > c_n^{CBT}$, $c_n^+ > c_p^0$ y $c_p^- > c_n^0$ [16]. Más aún, puede observarse en la tabla 5.5 que las desigualdades $c_n^+ > c_n^0$ y $c_p^- > c_p^0$ también se verifican, como es esperable debido a la interacción coulombiana entre las trampas y los portadores libres.

La línea sólida de la figura 5.12 corresponde a la densidad de estados monovalentes efectiva obtenida con nuestro método, cuyos parámetros se encuentran en la tabla 5.5. Para poder compararla con las mediciones de MPC de alta frecuencia, la DOS es multiplicada por su respectivo coeficiente de captura electrónico y dividida por la movilidad electrónica, es decir, corresponde al miembro izquierdo de la ecuación (2.36) más el término correspondiente a la cola de banda de valencia. La región de los estados profundos es prácticamente plana, como consecuencia del gran valor obtenido para ω_1 (ver tabla 5.5). Esta forma plana para la densidad de estados profundos, ya había sido encontrada por otros autores, y es bastante similar a la DOS mostrada en la figura 1.24, correspondiente a resultados teóricos obtenidos con el modelo de "grupo de defectos" [44,45]. Los puntos verdes en la figura 5.12

fueron obtenidos con las mediciones de MPC y las ecuaciones (2.36) y (2.37). Los puntos graficados con el mismo símbolo fueron obtenidos a la misma temperatura (y por tanto corresponden a la misma isoterma). Para cada isoterma, los puntos de mayor energía corresponden a las mediciones de mayor frecuencia. Por tanto, es esperable que la línea sólida coincida con la envolvente formada por la región de altas energías de cada isoterma (ver subsección 2.2.2). Como puede observarse, el acuerdo entre los resultados de nuestro nuevo método y el experimento de MPC es bastante bueno. Como suele suceder, la envolvente de alta frecuencia obtenida con MPC tiende a sobrestimar la DOS en la región situada entre la cola de banda de conducción y los estados profundos (véase, por ejemplo, los resultados obtenidos con una simulación numérica presentados en la figura 2.18, o en las figuras de las Ref. [72]). Sin embargo, también se observa una subestimación leve de los estados profundos, cuyo origen discutimos a continuación.

Tabla 5.5: Parámetros obtenidos usando el algoritmo TLBO, de acuerdo a como se detalla en las subsecciones 5.2.2 y 5.2.4.

Parámetro	Valor
c_n^{CBT} (cm^3s^{-1})	9.0×10^{-8}
c_p^{CBT} (cm^3s^{-1})	1.2×10^{-7}
c_n^{VBT} (cm^3s^{-1})	3.0×10^{-9}
c_p^{VBT} (cm^3s^{-1})	5.0×10^{-10}
c_n^0 (cm^3s^{-1})	1.2×10^{-7}
c_p^- (cm^3s^{-1})	6.9×10^{-7}
c_n^+ (cm^3s^{-1})	3.9×10^{-7}
c_p^0 (cm^3s^{-1})	2.5×10^{-8}
μ_n ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	37
μ_p ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	4.0
$N(E_V)$ ($\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	6.8×10^{21}
$N(E_C)$ ($\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	6.4×10^{21}
N_{DB}^1 (cm^{-3})	1.3×10^{16}
ω_1 (eV)	0.84
U (eV)	0.26
E_{DB}^1 (eV)	0.96
E_C (eV)	1.75
T_C (K)	257
T_V (K)	531

El decrecimiento de las isotermas obtenidas con MPC para las mayores temperaturas (es decir, menores energías), observado en la figura 5.12, que ocasiona una discrepancia con la línea sólida, podría ser una consecuencia de la dependencia con la temperatura de los coeficientes de captura de los estados profundos. Como mencionamos en la subsección 1.4.7, de los experimentos fotoconductorivos de tiempo de vuelo (TOF) se deduce que los coeficientes de captura de los estados profundos disminuyen con el incremento de la temperatura. Para evitar complejizar el análisis no hacemos distinción entre la dependencia con la temperatura de los estados bivalentes cargados y los neutros (ver subsección 1.4.7). De acuerdo a la Ref. [49], para muestras no dopadas de a-Si:H la

sección transversal de captura de los enlaces colgantes $\sigma_n^{0,+}$ presenta aproximadamente la dependencia $\sim T^{-1.5}$. Si suponemos que los portadores libres se mueven térmicamente, su velocidad v_{th} presenta una dependencia de $\sim T^{0.5}$, lo cual hace que los coeficientes de captura resulten $c_n^{0,+} = v_{th}\sigma_n^{0,+} \propto T^{-1}$. La figura 5.13 es una ampliación de la figura 5.12 para la región donde se encuentran los resultados de MPC. Allí también dibujamos (con líneas punteadas) las isothermas que caen en la región de los estados profundos, corregidas con la dependencia con la temperatura deducida previamente para los coeficientes de captura. Las líneas punteadas corresponden, más precisamente, a las isothermas corregidas a la mediana de las temperaturas a las cuales se efectuaron las mediciones de estado estacionario, es decir 230 K. Con esta corrección, el acuerdo entre ambas mediciones en la región de los estados profundos es excelente.

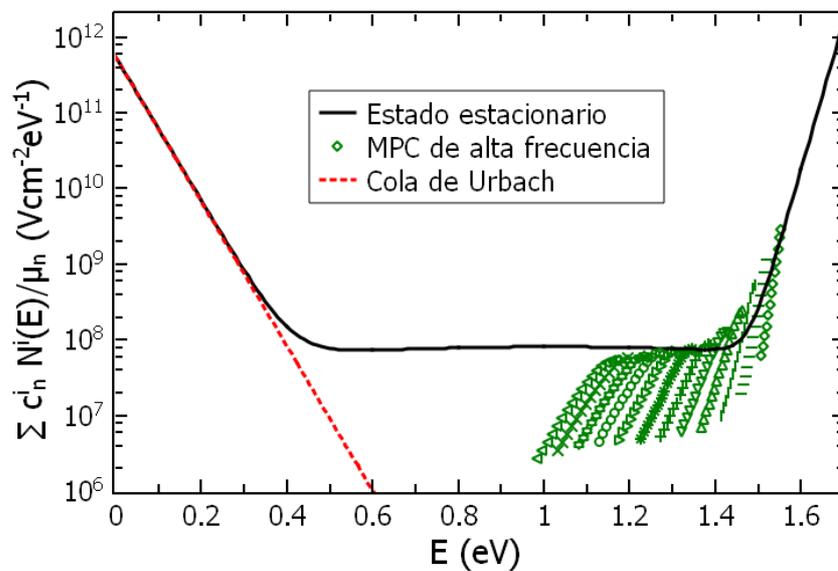


Figura 5.12: Densidad de estados monoivalente efectiva, multiplicada por el respectivo coeficiente de captura electrónico y dividida por la movilidad electrónica, como función de la energía. La línea sólida fue obtenida mediante el algoritmo TLBO. Los puntos verdes de la derecha, corresponden a los resultados obtenidos con las ecuaciones (2.36) y (2.37) y las mediciones de MPC. Los puntos graficados con el mismo símbolo fueron obtenidos a la misma temperatura. La línea punteada corresponde a la cola de banda de valencia obtenida de la pendiente de la cola de Urbach del coeficiente de absorción, corregida con la ecuación (1.101) a la temperatura media de las mediciones de estado estacionario.

El valor obtenido con el algoritmo TLBO para la temperatura característica de la cola de banda de valencia, $T_V = 531$ K, es menor al obtenido de la pendiente de la cola de Urbach del coeficiente de absorción, $T_V = 562$ K. Esto es esperable debido a que el coeficiente de absorción fue medido a una temperatura mayor ($T \sim 295$ K), y de acuerdo la fórmula (1.101) T_V incrementa con la temperatura. Si corregimos el valor de T_V , obtenido de la cola de Urbach, a la mediana de las temperaturas a las que se efectuaron las mediciones de estado estacionario, $T = 230$ K, se obtiene $T_V(230 \text{ K}) = 530$ K. La corrección se efectuó con la fórmula (1.101), con $\gamma_V = 1$. Este resultado, que resulta prácticamente igual al valor obtenido con el algoritmo TLBO, le da confianza al método propuesto en este trabajo para la determinación de T_V . La línea punteada en la figura 5.12 corresponde a la cola de banda de valencia obtenida del valor de T_V hallado con la cola de Urbach, corregida con la ecuación (1.101) a la

temperatura media de las mediciones de estado estacionario. Se observa un acuerdo excelente con la línea sólida obtenida con los parámetros de la tabla 5.5.

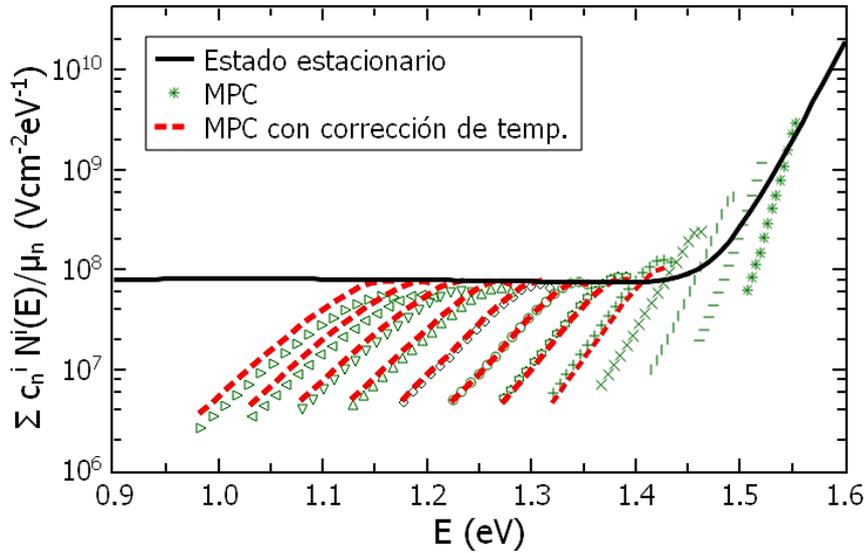


Figura 5.13: Densidad de estados monoivalente efectiva, multiplicada por el respectivo coeficiente de captura electrónico y dividida por la movilidad electrónica, en función de la energía. La línea sólida corresponde a la DOS obtenida con el algoritmo TLBO. Los símbolos son obtenidos con las ecuaciones (2.36) y (2.37), junto a las mediciones de MPC. Las líneas punteadas corresponden a las mediciones de MPC en la región de los estados profundos, corregidas a la mediana de las temperaturas a las cuales se efectuaron las mediciones de estado estacionario (230 K), suponiendo una dependencia con T^{-1} de los coeficientes de captura.

El último testeo a los resultados obtenidos, consiste en calcular la conductividad de estado estacionario y la longitud de difusión ambipolar utilizando los parámetros obtenidos con nuestro método (tabla 5.5), para las mismas temperaturas y tasas de generación a las que se efectuaron las mediciones. Estos resultados se presentan en la figura 5.14. Al compararlos con la figura 5.11, observamos que presentan las mismas tendencias, tanto la conductividad de estado estacionario como la longitud ambipolar. Aún el comportamiento inusual de la conductividad como función de la temperatura de la figura 5.11-a), que incrementa desde los 130 a los 150 K y luego decrece desde los 150 a los 210 K, resulta coincidente con la figura 5.14-a), obtenida con la simulación numérica (región de *quenching* térmico). Con respecto a las longitudes de difusión, todas las características de la figura 5.11-b) son emuladas por la figura 5.14-b), excepto para la menor temperatura (130 K), donde el incremento de L_{amb} con G_0 que se encuentra en la figura 5.11-b) es probablemente consecuencia de un error experimental.

Este método que aplicamos al a-Si:H no dopado, puede aplicarse directamente a muestras de a-Si:H dopadas tipo n, y podría también aplicarse a muestras dopadas tipo p luego de intercambiar n por p, en las ecuaciones (5.28) y (5.29). Aunque existen varios métodos de caracterización para el a-Si:H basado en mediciones de fotoconductividad para distintas temperaturas y tasas de generación, no hemos encontrado en la literatura una medición detallada de la dependencia con la temperatura de sus parámetros ópticos a la energía de la luz utilizada para efectuar los experimentos mencionados

(~ 1.97 eV). De acuerdo a la ecuación (2.1), la dependencia con la temperatura de los parámetros ópticos es necesaria para una determinación precisa de la tasa de generación a distintas temperaturas. La técnica que proponemos en este trabajo, y otras que también incluyen directamente en sus ecuaciones a la tasa de generación, se verían beneficiadas con estas mediciones.

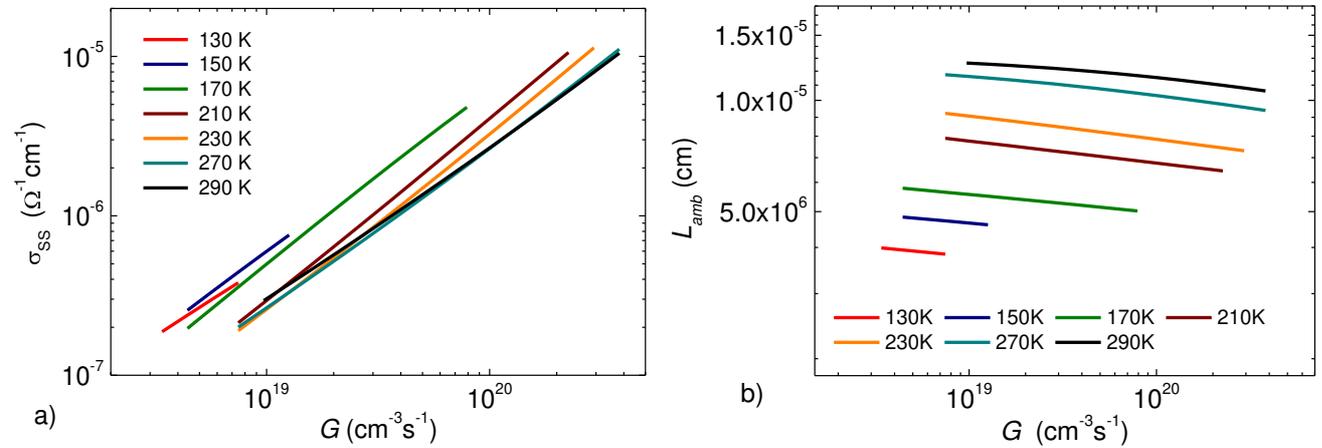


Figura 5.14: Resultados calculados de la conductividad de estado estacionario (a) y la longitud de difusión ambipolar (b), como función de la tasa de generación, para las distintas temperaturas indicadas en las leyendas. Los valores son obtenidos resolviendo simultáneamente las ecuaciones de neutralidad y de continuidad de estado estacionario con los parámetros de la tabla 5.5.

A pesar de los buenos resultados experimentales obtenidos, el método propuesto efectúa una suposición que no ha sido cuidadosamente analizada: para la obtención de la longitud de difusión ambipolar, utiliza la ecuación (2.55) que sólo es válida cuando la muestra se encuentra en el régimen de tiempo de vida. Los trabajos de Balberg *et al.* presentan también el mismo problema [102]. Como el método mismo permite obtener la totalidad de los parámetros materiales involucrados en el transporte eléctrico, también permite obtener τ'_n y τ'_p con los cuales se pueden corregir los valores de L_{amb} que no fueron medidos en el régimen de tiempo de vida. Esta corrección, junto a la posibilidad de estimar los parámetros γ_n y γ_p directamente de las mediciones, en lugar de suponer $\gamma_n + \gamma_p = 2$ en la ecuación (2.53), se plantean como trabajo para el futuro. Investigaciones posteriores, podrían incluir la dependencia con la temperatura de la cola de banda de valencia, el gap de movilidades y los coeficientes de captura. También podría utilizarse una mejor descripción de los estados profundos utilizando varias funciones gaussianas, aunque esto incrementaría notablemente el número de parámetros materiales, haciendo más lenta la convergencia del algoritmo e incrementando el tiempo de cómputo. Por otro lado, existe cierta controversia sobre los valores que deben tomar los parámetros q_c^{VBT} , q_c^{CBT} , q_c^+ y q_c^- , y en esta sección hemos seguido mayormente las recomendaciones de Willemsen [16], que contradicen a las de otros autores [25,35]. Tal vez sería más adecuado implementar este método sin aceptar ninguna de las suposiciones. En este caso, q_c^{VBT} podría ser menor a la unidad, mientras que q_c^{CBT} y q_c^- podrían ser mayores a uno. Por supuesto, también resultaría útil generalizar el método propuesto para que pueda ser aplicado directamente a cualquier semiconductor amorfo.

5.2.7 Conclusiones

Hemos propuesto un método que permite obtener todos los parámetros de transporte eléctrico del a-Si:H a partir de mediciones de fotoconductividad de estado estacionario y longitud de difusión ambipolar, efectuadas a distintas temperaturas y tasas de generación. El método consiste en resolver, con un algoritmo TLBO simple, la ecuación de continuidad y de neutralidad de carga para todos los pares de valores de σ_{SS} y L_{amb} medidos. En una simulación numérica observamos que los parámetros materiales son obtenidos con menor error cuando el par de ecuaciones es resuelto de forma simultánea. En este caso, los parámetros que presentan mayor incerteza en su estimación corresponden a algunos de los coeficientes de captura, de acuerdo con el hecho de que estos parámetros presentan también la mayor indeterminación inicial. Con este análisis teórico concluimos que la metodología propuesta permite caracterizar eléctricamente de forma completa al a-Si:H no dopado.

También testeamos el procedimiento experimentalmente, aplicándolo a una muestra de a-Si:H no dopado. Comparamos el valor obtenido para T_V con el hallado a partir de la cola de Urbach del coeficiente de absorción, y el acuerdo resultó excelente. Los parámetros correspondientes a los enlaces colgantes y la cola de banda de conducción fueron comparados con el experimento de MPC en la región de altas frecuencias, y el acuerdo resultó también excelente. Con esto concluimos que la forma de DOS puede ser obtenida con muy buena precisión.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES GENERALES

La densidad de estados electrónicos del material en función de la energía resulta útil para describir la estructura electrónica tanto de materiales cristalinos como amorfos. En la sección 1.4, efectuamos una síntesis bibliográfica sobre las principales propiedades y características del silicio amorfo hidrogenado. El a-Si:H es uno de los semiconductores amorfos mejor estudiados por el momento, y por esta razón se lo utilizó para evaluar distintas técnicas basadas en la fotoconductividad que podrían servir para estimar parámetros de transporte y la densidad de estados en este tipo de materiales. No existen grandes dudas sobre la forma y composición de la densidad de estados localizados del a-Si:H, ni sobre el valor de las movilidades de sus portadores libres; aunque la información sobre sus coeficientes de captura resulta todavía algo controversial. Luego de un análisis cuidadoso de la bibliografía podemos concluir que las siguientes desigualdades entre los coeficientes de captura de los estados profundos se deben cumplir en el a-Si:H: $\frac{c_n^+}{c_p^+}, \frac{c_n^+}{c_n^0}, \frac{c_p^-}{c_p^0} > 1$. Estas surgen como consecuencia de efectuar dos suposiciones: (i) la velocidad de los electrones libres es mayor o igual a la de los huecos libres, y (ii) las secciones de captura de los estados localizados cargados resultan mayores a las de los estados localizados neutros debido a la interacción coulombiana atractiva con los portadores libres.

En la subsección 1.2.8 presentamos un formalismo fenomenológico general que permite analizar las densidades de corriente de estado estacionario obtenidas con las distintas técnicas fotoconductoras en un semiconductor o aislante, independientemente de los mecanismos de transporte, recombinación y el grado de cristalinidad del material. El formalismo se basa en realizar un desarrollo a primer orden de las tasas de recombinación, movilidades de deriva y coeficientes de difusión efectivos, como funciones de la carga positiva y negativa totales (es decir, las cargas fotogeneradas libres más las atrapadas). En la sección 2.2 se deducen las expresiones de las tasas de generación de portadores y las densidades de corriente para cada una de las técnicas fotoconductoras. Obtenemos la expresión correcta para la tasa de generación del patrón de interferencia modulado en el tiempo (MPG). Las expresiones de las densidades de corriente correspondientes al patrón de interferencia móvil (MGT), vibratorio (VPG) y oscilante (OPG) son también presentadas por primera vez en esta Tesis. Gracias a estas expresiones, hallamos que el módulo de la densidad de corriente inducida con MGT en la región de bajas frecuencias puede ser utilizado para estimar $\mu_p^1 \tau'$ (para un semiconductor tipo n). Más aún, obtenemos que la densidad de corriente inducida con la técnica VPG en la región de bajas frecuencias, permitiría estimar μ_p^1 y τ' por separado. Si bien existen en la bibliografía otras técnicas que permiten obtener información sobre el portador minoritario, como el patrón de interferencia estacionario o la técnica MPG, estas resultan útiles sólo cuando el material se encuentra en el régimen de tiempo de vida ($\tau' \gg \tau_d$), mientras que los resultados obtenidos para las técnicas MGT y VPG son válidos de forma general.

La principal restricción del formalismo general mencionado en el párrafo anterior, es que sólo resulta válido para bajas frecuencias. En el capítulo 3, obtenemos las expresiones de las densidades de

corriente inducidas por las técnicas fotoconductoras cuando el mecanismo de captura y emisión múltiple de portadores libres desde los estados localizados, es el principal mecanismo de transporte, termalización y recombinación. Esto ocurre en semiconductores con bajas densidades de defectos, como el a-Si:H, siempre que la temperatura y la tasa de generación no sean demasiado bajas. La ventaja de este tratamiento con respecto al anterior es que resulta válido también para altas frecuencias. En las técnicas fotoconductoras más complejas, los estados localizados bivalentes del gap son generalmente simplificados mediante el modelo de los dos estados. En el capítulo 3, presentamos las expresiones simplificadas para las densidades de corriente, junto a las expresiones sin aproximación, que tienen en cuenta la naturaleza bivalente de los estados de defectos. Mediante este formalismo resulta posible explorar los cambios que se producen en las densidades de corriente al modificar los parámetros microscópicos del material. También presentamos la fórmula (3.85), que permitiría determinar los coeficientes de captura de los estados donores en un material tipo n, a partir de mediciones de SSPC y del tiempo de recombinación de pequeña señal (que puede ser obtenido de MPC, por ejemplo). Además mostramos que el coeficiente de captura que aparece en la fórmula de Schmidt (2.19) corresponde específicamente al de los estados donores y obtenemos una nueva fórmula para determinar la cola de banda de conducción (exponencial) en un material tipo n, a partir de mediciones de SSPC.

La medición de una corriente alterna en lugar de una corriente continua, permite la utilización de un amplificador *lock-in* para filtrar el ruido electrónico y así aumentar la relación señal/ruido. Trabajos previos han utilizado la corriente alterna inducida por la técnica OPG para obtener la pequeña corriente directa inducida con MGT en ausencia de campo eléctrico externo. Luego de encontrar las expresiones para la densidad de corriente inducida por la técnica OPG para distintas amplitudes de oscilación, comprobamos mediante una simulación numérica que esto no siempre puede hacerse (sección 4.1). De hecho, hallamos que para lograr la equivalencia entre las técnicas de MGT y OPG deben utilizarse por lo menos amplitudes de oscilación cuatro veces mayores a las utilizadas en los trabajos previos. Además, explicamos detalladamente cómo calibrar la amplitud de oscilación cuando se utiliza un modulador electro-óptico lineal como modulador de fase, lo cual no había sido explicitado previamente. Experimentalmente encontramos que resulta imposible lograr amplitudes de oscilación tan grandes con el EOM del IFIS-Litoral. Estas pueden lograrse con moduladores de fase integrados, que si bien nuestro grupo no posee ninguno, existen hoy en día en el mercado. Sin embargo, con el EOM lineal fue posible observar experimentalmente las mismas tendencias que fueron encontradas con la simulación numérica para pequeñas amplitudes de oscilación, validando de esta forma los resultados teóricos obtenidos. En particular, se observó la equivalencia entre ambas técnicas en la región de bajas frecuencias. Esto posibilitaría, por ejemplo, obtener $\mu_p^1 \tau'$ (en un semiconductor tipo n) a partir de la técnica OPG, en lugar de MGT.

En la sección 4.2 proponemos una nueva forma (bastante más simple) de producir una corriente alterna que resulte proporcional a la corriente directa inducida por MGT en todo el rango de frecuencias ($\Delta\omega$) medido. La técnica del patrón de interferencia móvil chopeado (CMG) consiste en modular el haz débil (a una frecuencia ω) con un chopper en la configuración estándar de MGT. Hallamos la expresión de la densidad de corriente inducida a la frecuencia fundamental en este caso, y testeamos con una simulación numérica que esta técnica resulta equivalente a MGT cuando $\omega \ll \Delta\omega$. Lo mismo se observó luego experimentalmente en una muestra de a-Si:H no dopado para dos tasas de generación distintas.

En la sección 5.1 presentamos dos pares de fórmulas que permiten obtener las dos colas de banda (exponenciales) de un semiconductor (amorfo), para el cual se verifique la relación $\mu_n n_0 \gg \mu_p p_0$ o la relación inversa. El método se basa en la medición de la fotoconductividad de estado estacionario, la longitud de difusión ambipolar y el tiempo de recombinación de pequeña señal. Para que estas fórmulas sean válidas, es además necesario que el mecanismo de captura y emisión múltiple sea el principal mecanismo de conducción y recombinación en el material. Cuando se conoce previamente una cola de banda, resulta posible prescindir de la medición del tiempo de recombinación de pequeña señal, para determinar la otra cola de banda. Estas ecuaciones fueron testeadas primero mediante una simulación numérica, y luego de forma experimental para a-Si:H no dopado. La longitud de difusión ambipolar se determinó con la técnica SSPG, mientras que el tiempo de recombinación de pequeña señal se obtuvo con MGT. Se observó una buena correspondencia entre los puntos obtenidos con el primer par de ecuaciones y la cola de banda de conducción obtenida del experimento de fotoconductividad modulada (MPC) de alta frecuencia. También se observó un buen acuerdo entre los puntos obtenidos con el segundo par de ecuaciones y la pendiente de la cola de banda de valencia, obtenida de la cola de Urbach del coeficiente de absorción.

Las fórmulas mencionadas en el párrafo anterior fueron obtenidas derivando la ecuación de neutralidad de carga de estado estacionario con respecto a la tasa de generación uniforme. La derivación produce que la densidad de estados resulte una función de la fotoconductividad de estado estacionario, de la longitud de difusión ambipolar y de sus derivadas con respecto a la tasa de generación. Para calcular las derivadas debemos efectuar el cociente incremental utilizando los valores experimentales correspondientes. Restar dos cantidades del mismo orden de magnitud produce un aumento considerable en los errores iniciales de las cantidades. Para evitar esta pérdida de precisión, en la sección 5.2 proponemos utilizar directamente las ecuaciones de neutralidad de carga y de continuidad para obtener los parámetros del material. Más precisamente, efectuamos mediciones de la fotoconductividad de estado estacionario y la longitud de difusión ambipolar para distintas temperaturas y tasas de generación, en un rango donde se verifica el modelo de captura y emisión múltiple. Luego utilizamos un algoritmo de optimización basado en la enseñanza-aprendizaje, para hallar los parámetros materiales que hacen que mejor se verifiquen las ecuaciones de continuidad y neutralidad de carga para cada par de valores de σ_{SS} y L_{amb} medidos. Inicialmente, testeamos al método propuesto utilizando una simulación numérica. Observamos que la mayoría de los parámetros materiales pueden determinarse con buena precisión, especialmente las movilidades de los portadores libres y los parámetros asociados a la forma de la densidad de estados. Luego aplicamos el método a una muestra de a-Si:H no dopado. La pendiente de la cola de banda de valencia obtenida, resultó prácticamente igual a la pendiente de la cola de Urbach del coeficiente de absorción, mientras que la región de la DOS correspondiente a la cola de banda de conducción y a los estados profundos, resultó casi la misma que la obtenida mediante MPC de alta frecuencia. Creemos que este método presenta la potencialidad de generalizarse para que pueda ser aplicado directamente para caracterizar otros semiconductores que presentan fotoconductividad, con distintos grados de cristalinidad y dopaje.

De la presente Tesis doctoral se desprenden varias líneas de trabajo para el futuro. La primera consiste en estudiar experimentalmente y mediante simulaciones numéricas los nuevos métodos propuestos para determinar información sobre el portador minoritario a partir de las técnicas MGT, VPG y OPG (ver subsecciones 2.2.4 y 2.2.6). La segunda línea de investigación radica en evaluar la

posibilidad de utilizar la ecuación (3.85), junto a mediciones de MPC en la región de bajas frecuencias, para la determinación de algunos de los coeficientes de captura. Además, se debería testear la nueva fórmula obtenida para la determinación de la DOS, que resulta de combinar esta ecuación con la (2.107) (ver subsección 3.1.5). La tercera línea de investigación consiste en continuar con la optimización y generalización del método presentado en la sección 5.2 para la obtención de los parámetros de transporte de un material fotoconductor a partir de las técnicas SSPC y SSPG, ya que por el momento sólo ha sido testado en una muestra de a-Si:H no dopado. Muchas de las aproximaciones analíticas en que se basa el método sólo resultan válidas para bajas temperaturas, por tanto podrían explorarse aproximaciones menos severas que permitan utilizar mediciones realizadas a mayores temperaturas. También podrían testarse otros algoritmos que presenten mayor eficiencia, confiabilidad y/o autonomía que el algoritmo TLBO implementado (ver subsección 5.2.6). Finalmente, resta generalizarlo para que pueda ser aplicado a un semiconductor fotoconductor cualquiera, independientemente de cuál sea su cristalinidad, dopaje y la forma precisa de su densidad de estados.

Apéndice A

Ecuaciones auxiliares

Este apéndice consiste en un compendio de ecuaciones auxiliares utilizadas en la Tesis. La parte real e imaginaria de las amplitudes de las componentes armónicas de las concentraciones totales de portadores dadas por las ecuaciones (1.45) y (1.46) resultan:

$$Re(\Delta N_{\Omega}) = \frac{g_{\Omega}}{|Det_{\Omega}|^2} \left[Re\{W_1^{\Omega}\} |W_4^{\Omega}|^2 - W_2 W_3 Re\{W_4^{\Omega}\} - W_2 Re\{W_1^{\Omega}\} Re\{W_4^{\Omega}\} \right. \\ \left. + W_2 Im\{W_1^{\Omega}\} Im\{W_4^{\Omega}\} + (W_2)^2 W_3 \right], \quad (A.1)$$

$$Im(\Delta N_{\Omega}) = \frac{g_{\Omega}}{|Det_{\Omega}|^2} \left[-Im\{W_1^{\Omega}\} |W_4^{\Omega}|^2 + W_2 Re\{W_1^{\Omega}\} Im\{W_4^{\Omega}\} \right. \\ \left. + W_2 Im\{W_1^{\Omega}\} Re\{W_4^{\Omega}\} - W_2 W_3 Im\{W_4^{\Omega}\} \right], \quad (A.2)$$

$$Re(\Delta P_{\Omega}) = \frac{g_{\Omega}}{|Det_{\Omega}|^2} \left[Re\{W_4^{\Omega}\} |W_1^{\Omega}|^2 - W_2 W_3 Re\{W_1^{\Omega}\} - W_3 Re\{W_1^{\Omega}\} Re\{W_4^{\Omega}\} \right. \\ \left. + W_3 Im\{W_1^{\Omega}\} Im\{W_4^{\Omega}\} + W_2 (W_3)^2 \right], \quad (A.3)$$

$$Im(\Delta P_{\Omega}) = \frac{g_{\Omega}}{|Det_{\Omega}|^2} \left[-Im\{W_4^{\Omega}\} |W_1^{\Omega}|^2 + W_3 Re\{W_1^{\Omega}\} Im\{W_4^{\Omega}\} \right. \\ \left. + W_3 Im\{W_1^{\Omega}\} Re\{W_4^{\Omega}\} - W_2 W_3 Im\{W_1^{\Omega}\} \right], \quad (A.4)$$

donde $|Det_{\Omega}|^2 = Re\{Det_{\Omega}\}^2 + Im\{Det_{\Omega}\}^2$ y sus componentes vienen dadas por:

$$Re\{Det_{\Omega}\} = Re\{W_1^{\Omega}\} Re\{W_4^{\Omega}\} - Im\{W_1^{\Omega}\} Im\{W_4^{\Omega}\} - W_2 W_3, \quad (A.5)$$

$$Im\{Det_{\Omega}\} = Re\{W_1^{\Omega}\} Im\{W_4^{\Omega}\} + Im\{W_1^{\Omega}\} Re\{W_4^{\Omega}\} \quad (A.6)$$

Cuando el campo eléctrico aplicado es nulo ($\xi_0 = 0$) y $g_{-\Omega} = g_{\Omega}^*$, se pueden demostrar las siguientes igualdades utilizando las ecuaciones de la subsección 1.2.8 o las de la sección 3.1:

$$\Delta\sigma_{-\Omega} = \Delta\sigma_{\Omega}^*; \quad \Delta\xi_{-\Omega} = -\Delta\xi_{\Omega}^*. \quad (A.7)$$

Si, en cambio, se verifica la condición opuesta entre las tasas de generación, $g_{-\Omega} = -g_{\Omega}^*$, se obtienen las relaciones opuestas:

$$\Delta\sigma_{-\Omega} = -\Delta\sigma_{\Omega}^*; \quad \Delta\xi_{-\Omega} = \Delta\xi_{\Omega}^*. \quad (A.8)$$

Como corolario de las propiedades anteriores, se tiene que cuando g_0 es real, $\Delta\sigma_0$ también es real y $\Delta\xi_0$ es imaginario. Mientras que cuando g_0 es imaginario, $\Delta\sigma_0$ también lo es y $\Delta\xi_0$ es real.

De las expresiones (3.58)-(3.60) se pueden obtener las derivadas parciales de las funciones de ocupación para los estados bivalentes con respecto a las concentraciones de portadores libres, ya que

$$\Delta f_{\Omega}^{-,0,+}(E) = \frac{\partial f^{-,0,+}(E)}{\partial n} \Delta n_{\Omega} + \frac{\partial f^{-,0,+}(E)}{\partial p} \Delta p_{\Omega};$$

$$\frac{\partial f^0(E)}{\partial n} = \frac{(P_0^-(E) + j\Omega)f_0^+(E)c_n^+ - (N_0^+(E) + j\Omega)f_0^0(E)c_n^0(E)}{(P_0^-(E) + N_0^0(E) + j\Omega)(N_0^+(E) + P_0^0(E) + j\Omega) - N_0^0(E)P_0^0(E)}, \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\partial f^0(E)}{\partial p} = \frac{(N_0^+(E) + j\Omega)f_0^-(E)c_p^- - (P_0^-(E) + j\Omega)f_0^0(E)c_p^0}{(P_0^-(E) + N_0^0(E) + j\Omega)(N_0^+(E) + P_0^0(E) + j\Omega) - N_0^0(E)P_0^0(E)}, \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\partial f^-(E)}{\partial n} = \frac{(N_0^+(E) + P_0^0(E) + j\Omega)f_0^0(E)c_n^0 + N_0^0(E)f_0^+(E)c_n^+}{(P_0^-(E) + N_0^0(E) + j\Omega)(N_0^+(E) + P_0^0(E) + j\Omega) - N_0^0(E)P_0^0(E)}, \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{\partial f^-(E)}{\partial p} = -\frac{(N_0^+(E) + P_0^0(E) + j\Omega)f_0^-(E)c_p^- + N_0^0(E)f_0^0(E)c_p^0}{(P_0^-(E) + N_0^0(E) + j\Omega)(N_0^+(E) + P_0^0(E) + j\Omega) - N_0^0(E)P_0^0(E)}. \quad (\text{A.12})$$

Las expresiones correspondientes a $\frac{\partial f^+(E)}{\partial p}$ y $\frac{\partial f^+(E)}{\partial n}$ se obtienen reemplazando n por p , p por n , N por P , P por N , $+$ por $-$ y $-$ por $+$ en las ecuaciones (A.11) y (A.12), respectivamente. De la ecuación (3.61) se deduce la siguiente identidad para las derivadas de las funciones de ocupación con respecto a la concentración de electrones libres:

$$\frac{\partial f^0(E)}{\partial n} + \frac{\partial f^-(E)}{\partial n} + \frac{\partial f^+(E)}{\partial n} = 0. \quad (\text{A.13})$$

También se obtiene una ecuación equivalente para las derivadas con respecto a los huecos libres, cuya expresión corresponde a la ecuación (A.13) luego de reemplazar n por p .

La tasa de generación producida con la técnica OPG puede escribirse de la forma (2.71). Reemplazando los desarrollos en series de Fourier del $\sin(\varnothing(t))$ y el $\cos(\varnothing(t))$ para $l = 3/4, 1/2$ o $1/4$, dados por las ecuaciones (D.13)-(D.18), respectivamente, en la ecuación (2.83) y utilizando propiedades trigonométricas elementales se obtiene los valores de g_{Ω} correspondientes:

$$g_{\pm i\omega}^{l=3/4} = \frac{3(-1)^i \Delta G_0}{\pi\sqrt{2}\left(\frac{9}{4} - 4i^2\right)} \left(1 + j(1 + (-1)^i \sqrt{2})\right), \quad (\text{A.14})$$

$$g_{\pm(2i+1)\omega}^{l=1/2} = \frac{2\sqrt{2}\Delta G_0}{(4(2i+1)^2 - 1)\pi}, \quad g_{\pm 2i\omega}^{l=1/2} = \frac{-j2\sqrt{2}\Delta G_0}{(4(2i)^2 - 1)\pi}, \quad (\text{A.15})$$

$$g_{\pm i\omega}^{l=1/4} = \frac{\Delta G_0}{8\pi \left(\frac{1}{16} - i^2\right)} \left(\sqrt{2}(-1)^i + j(2 - \sqrt{2}(-1)^i) \right), \quad (\text{A.16})$$

donde $i = 0, 1, 2, \dots$.

Cuando se utiliza la ecuación (2.54) y su derivada, en lugar de las ecuaciones (5.19) y (5.20), se obtienen las siguientes ecuaciones, en lugar de las ecuaciones (5.1), (5.2), (5.4) y (5.5):

$$N^{CBT}(E_{tn}) = \frac{q\mu_n \sin\left(\frac{\pi T}{T_C}\right) \left(\frac{\sigma_0}{q\mu_n} + \frac{qG_0 L_{amb}^2}{q_c^{CBT}(1+2\gamma_L+\gamma_\sigma)\mu_p k_b T} \right)^2 \left(\tau' - \frac{\gamma_\sigma \sigma_0}{q\mu_n G_0} \right)}{\sigma_0 \pi k_b T \left(\frac{qL_{amb}^2(\gamma_\sigma - (1+2\gamma_L)(1-T/T_C))}{q_c^{CBT}(1+2\gamma_L+\gamma_\sigma)\mu_p k_b T} + \frac{\gamma_\sigma T \sigma_0}{qT_C \mu_n G_0} \right)}, \quad (\text{A.17})$$

$$E_{tn} = E_C + k_b T \ln \left(\frac{\frac{\sigma_{ss}}{q\mu_n} + \frac{qG_0 L_{amb}^2}{q_c^{CBT}(1+2\gamma_L+\gamma_\sigma)\mu_p k_b T}}{N_C} \right), \quad (\text{A.18})$$

$$N^{VBT}(E_{tp}) = \frac{\sin\left(\frac{\pi T}{T_V}\right) \left(\frac{q_c^{VBT} \sigma_0}{q\mu_n} + \frac{qG_0 L_{amb}^2}{(1+2\gamma_L+\gamma_\sigma)\mu_p k_b T} \right)^2 \left(\tau' - \frac{(1+2\gamma_L)qL_{amb}^2}{(1+2\gamma_L+\gamma_\sigma)k_b T \mu_p} \right)}{\pi \left(q_c^{VBT} \sigma_0 L_{amb}^2 \frac{(1+2\gamma_L) - \gamma_\sigma(1-T/T_V)}{(1+2\gamma_L+\gamma_\sigma)\mu_n \mu_p} + \frac{(1+2\gamma_L)q^2 G_0 L_{amb}^4}{(1+2\gamma_L+\gamma_\sigma)^2 \mu_p^2 k_b T_V} \right)}, \quad (\text{A.19})$$

$$E_{tp} = E_V - k_b T \ln \left(\frac{\frac{\sigma_{ss} q_c^{VBT}}{q\mu_n} + \frac{qG_0 L_{amb}^2}{(1+2\gamma_L+\gamma_\sigma)\mu_p k_b T}}{N_V} \right). \quad (\text{A.20})$$

Apéndice B

Ocupación de los estados bivalentes en equilibrio térmico

Cuando un estado localizado o trampa bivalente se encuentra desocupada, su energía es nula (estado no degenerado); cuando se encuentra simplemente ocupada su energía es E (estado doblemente degenerado); y cuando se encuentra doblemente ocupada por electrones su energía es $2E+U$ [107]. La gran función de partición para un defecto electrónico de este tipo es [18]:

$$Z_p = \text{Tr}[e^{-(\hat{H}-E_f\hat{N})/(k_bT)}], \quad (\text{B.1})$$

donde \hat{H} es el hamiltoniano y \hat{N} el operador número, que para este sistema vienen dados por:

$$\hat{H} = E(\hat{n}_+ + \hat{n}_-) + U\hat{n}_+\hat{n}_-, \quad (\text{B.2})$$

$$\hat{N} = \hat{n}_+ + \hat{n}_-. \quad (\text{B.3})$$

\hat{n}_+ y \hat{n}_- son los operadores correspondientes al número de electrones con espín *up* y *down*, respectivamente. Reemplazando (B.2) y (B.3) en (B.1) se obtiene:

$$Z_p = \sum_{n_+=0}^1 \sum_{n_-=0}^1 e^{-((E-E_f)(n_++n_-)+Un_+n_-)/(k_bT)}. \quad (\text{B.4})$$

Las sumatorias provenientes de la traza, solo se extienden hasta 1 debido al carácter fermiónico de los electrones. Efectuando las sumatorias se obtiene:

$$Z_p = 1 + 2 \exp\left(\frac{E_f - E}{k_bT}\right) + \exp\left(\frac{2E_f - 2E - U}{k_bT}\right). \quad (\text{B.5})$$

El número medio de electrones por defecto es:

$$n_d = k_bT \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial E_f} \right)_T = \frac{2 \exp\left(\frac{(E_f - E)}{k_bT}\right) + 2 \exp\left(\frac{(2E_f - 2E - U)}{k_bT}\right)}{1 + 2 \exp\left(\frac{(E_f - E)}{k_bT}\right) + \exp\left(\frac{(2E_f - 2E - U)}{k_bT}\right)}, \quad (\text{B.6})$$

mientras que la energía media por defecto es:

$$E_d = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial (1/(k_b T))} + n_d E_f = \frac{2E \exp\left(\frac{(E_f - E)}{k_b T}\right) + (2E + U) \exp\left(\frac{(2E_f - 2E - U)}{k_b T}\right)}{1 + 2 \exp\left(\frac{(E_f - E)}{k_b T}\right) + \exp\left(\frac{(2E_f - 2E - U)}{k_b T}\right)}. \quad (\text{B.7})$$

De forma equivalente, n_d y E_d pueden ser reescritos utilizando las funciones de ocupación previamente definidas:

$$n_d(E) = 2f_e^-(E) + f_e^0(E), \quad (\text{B.8})$$

$$E_d(E) = (2E + U)f_e^-(E) + E f_e^0(E). \quad (\text{B.9})$$

Combinando las ecuaciones (B.6) y (B.7) con (B.8) y (B.9) respectivamente, se obtienen las funciones de ocupación en equilibrio térmico para los estados localizados bivalentes:

$$f_e^+(E) = \frac{1}{1 + 2 \exp\left(\frac{(E_f - E)}{k_b T}\right) + \exp\left(\frac{(2E_f - 2E - U)}{k_b T}\right)}, \quad (\text{B.10})$$

$$f_e^0(E) = \frac{2 \exp\left(\frac{(E_f - E)}{k_b T}\right)}{1 + 2 \exp\left(\frac{(E_f - E)}{k_b T}\right) + \exp\left(\frac{(2E_f - 2E - U)}{k_b T}\right)}, \quad (\text{B.11})$$

$$f_e^-(E) = \frac{\exp\left(\frac{(2E_f - 2E - U)}{k_b T}\right)}{1 + 2 \exp\left(\frac{(E_f - E)}{k_b T}\right) + \exp\left(\frac{(2E_f - 2E - U)}{k_b T}\right)}. \quad (\text{B.12})$$

Apéndice C

Obtención de las tasas de generación

En la figura C.1 presentamos dos haces de luz coherentes y con misma polarización ingresando a la muestra: I_2 incide normalmente, mientras que I_1 forma un ángulo δ con la normal. La tasa de generación de portadores promedio resulta proporcional al flujo de fotones en el material, F :

$$G = \frac{F}{d}(1 - e^{-\alpha d}), \quad (\text{C.1})$$

El flujo de fotones de una onda electromagnética monocromática corresponde al valor medio del módulo del vector de Poynting, $\langle S \rangle$, dividido por la energía de los fotones, $\hbar\omega$. En particular, para una onda plana (ecuación (2.4)) resulta:

$$F = \frac{\langle S \rangle}{\hbar\omega} = \frac{\varepsilon E_0^2}{2 \hbar k'}, \quad (\text{C.2})$$

donde

$$\langle S \rangle = v \varepsilon \langle E^2 \rangle = v \varepsilon E_0^2 \langle \cos^2(kz - \omega t) \rangle. \quad (\text{C.3})$$

Por tanto, el flujo de fotones (y por ende la tasa de generación) resultan proporcionales al valor medio del cuadrado del campo eléctrico E de la onda electromagnética.

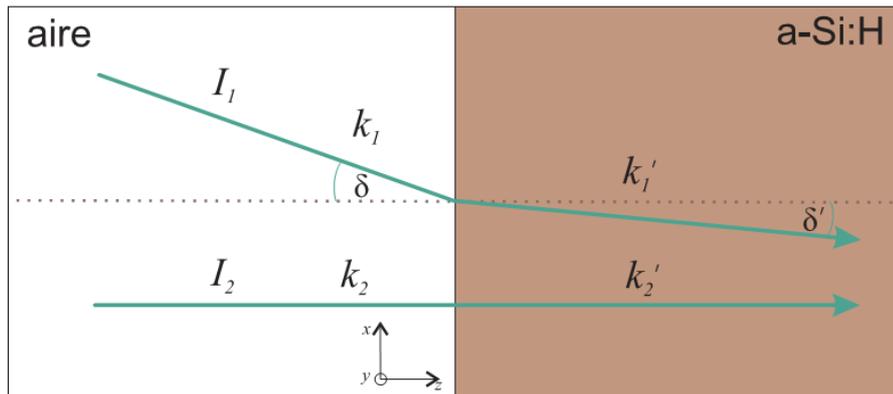


Figura C.1: Dos ondas planas que inciden sobre una muestra de a-Si:H. El haz I_1 incide formando un ángulo δ con la normal y se refracta con un ángulo menor δ' debido a que el índice de refracción del a-Si:H es mayor al del aire. El haz I_2 incide normalmente a la superficie y no se refracta [51].

El campo eléctrico de cada haz en el material es:

$$\mathbf{E}_1 = E_1 \cos(k'_1 \cos(\delta') z - k'_1 \sin(\delta') x - \omega_1 t) \mathbf{j}, \quad (\text{C.4})$$

$$\mathbf{E}_2 = E_2 \cos(k'_2 z - \omega_2 t) \mathbf{j}, \quad (\text{C.5})$$

mientras que el campo eléctrico total es la suma de ellos:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{E}^2 \rangle &= \langle [E_1 \cos(k'_1 \cos(\delta') z - k'_1 \sin(\delta') x - \omega_1 t) + E_2 \cos(k'_2 z - \omega_2 t)]^2 \rangle \\ &= \frac{E_1^2}{2} + \frac{E_2^2}{2} + 2E_1 E_2 \langle \cos(k'_1 \cos(\delta') z - k'_1 \sin(\delta') x - \omega_1 t) \cos(k'_2 z - \omega_2 t) \rangle \\ &= \frac{E_1^2}{2} + \frac{E_2^2}{2} + E_1 E_2 \langle \cos((k'_1 \cos(\delta') + k'_2) z - k'_1 \sin(\delta') x - (\omega_1 + \omega_2) t) \rangle \\ &\quad + E_1 E_2 \langle \cos((k'_1 \cos(\delta') - k'_2) z - k'_1 \sin(\delta') x - (\omega_1 - \omega_2) t) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

Analicemos en principio el caso de SSPG, donde $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ y por tanto $k'_1 = k'_2 = k'$. En este caso se tiene que:

$$\langle \mathbf{E}^2 \rangle = \frac{E_1^2}{2} + \frac{E_2^2}{2} + E_1 E_2 \cos(k \sin(\delta) x + k'(1 - \cos(\delta')) z), \quad (\text{C.7})$$

donde hemos utilizado además la ley de Snell, $k \sin(\delta) = k' \sin(\delta')$. Obsérvese que además de encontrar una variación sinusoidal en la dirección x (dirección perpendicular a los contactos) encontramos una variación sinusoidal en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra. El período del patrón de interferencia en la dirección x resulta ser

$$\Lambda_x = \frac{\lambda}{\sin(\delta)}, \quad (\text{C.8})$$

mientras que el período en la dirección z resulta:

$$\Lambda_z = \frac{\lambda}{n'_r(1 - \cos(\delta'))}, \quad (\text{C.9})$$

donde n'_r es el índice de refracción del material. Como observaremos pronto, la periodicidad en la dirección z resulta despreciable ya que el espesor de la muestra es del orden de los μm , aunque no así la periodicidad en x ya que la distancia entre los contactos es del orden de los mm .

De la ley de Snell, $\sin(\delta') = \sin(\delta) / n'_r$, se tiene que $\delta' < \delta$ ya que para el a-Si:H, $n'_r \sim 3$. Observamos que los períodos aumentan con $\delta \rightarrow 0$, por tanto los valores más chicos se obtiene para el mayor ángulo medido, que en esta Tesis es de $\delta \cong 35^\circ$. En general no se toman ángulos más grandes para evitar que el valor de k sea muy grande y deje de ser válida la fórmula (2.48) o (2.55). En este caso, $\delta' \cong 11^\circ$ y $\Lambda_z = 18 \lambda = 11 \mu m$, ya que $\lambda = 0.633 \mu m$ para el haz de luz láser utilizado. Por lo tanto, en una muestra de $\sim 1 \mu m$ de espesor es imposible observar una onda cuyo período es un orden de magnitud mayor, ya que sólo entra aproximadamente una décima parte de la misma. Despreciando

la variación con z en la expresión (C.7) y utilizando las ecuaciones (C.1)-(C.3), se obtiene la tasa de generación correspondiente a SSPG (ecuación (2.40)), con $G_0 = G_1 + G_2$ y $\Delta G_0 = 2\sqrt{G_1 G_2}$, siendo G_1 y G_2 las tasas de generación producidas por I_1 e I_2 , respectivamente.

La luz láser utilizada (633 nm), tiene una frecuencia de 4.74×10^{14} Hz, mientras que con los moduladores acusto-ópticos a lo sumo podemos agregarle a este valor $\pm 6 \times 10^6$ Hz. En MGT, entonces,

$$\omega_2 = \omega_1 - \Delta\omega \quad (\text{C.10})$$

siendo $\Delta\omega$ aproximadamente 8 órdenes de magnitud menor a ω_1 . Dividiendo (C.10) por la velocidad de la luz en el material para esa frecuencia, se obtiene:

$$k'_2 = k'_1 - \Delta k', \quad (\text{C.11})$$

donde $\Delta k'$ es aproximadamente 8 órdenes de magnitud menor a k_1 . Reemplazando las ecuaciones (C.10) y (C.11) en la expresión (C.6), y despreciando $\Delta\omega$ con respecto a ω_1 y $\Delta k'$ con respecto a $k'_1(\cos(\delta') \pm 1)$, se obtiene:

$$\langle \mathbf{E}^2 \rangle = \frac{E_1^2}{2} + \frac{E_2^2}{2} + E_1 E_2 \langle \cos(k'_1(\cos(\delta') + 1)z - k'_1 \sin(\delta')x - 2\omega_1 t) \rangle + E_1 E_2 \langle \cos(k'_1(\cos(\delta') - 1)z - k'_1 \sin(\delta')x - \Delta\omega t) \rangle. \quad (\text{C.12})$$

El tercer término oscila a una frecuencia 8 órdenes de magnitud superior al cuarto. Supondremos que el promediado temporal es en un intervalo de tiempo pequeño, de tal forma que sólo el tercer término se anule. Si además despreciamos la dependencia con z debido al pequeño espesor de las muestras utilizadas, se obtiene:

$$\langle \mathbf{E}^2 \rangle = \frac{E_1^2}{2} + \frac{E_2^2}{2} + E_1 E_2 \cos(k'_1 \sin(\delta')x + \Delta\omega t), \quad (\text{C.13})$$

que se transforma en la ecuación (1.26), luego de utilizar las expresiones (C.1)-(C.3), la ley de Snell, y reemplazar g_Ω por ΔG_0 y Ω por $\Delta\omega$.

En OPG y en VPG el haz I_2 pasa por un modulador de fase, que produce una variación periódica en el tiempo de la fase del mismo. En este caso, $\mathbf{E}_2 = E_2 \cos(k'z - \omega t + \phi(t)) \mathbf{j}$, con lo cual la ecuación (C.6) resulta:

$$\langle \mathbf{E}^2 \rangle = \frac{E_1^2}{2} + E_2^2 \langle \cos^2(k'z - \omega t + \phi(t)) \rangle + E_1 E_2 \langle \cos(k'(\cos(\delta') + 1)z - k' \sin(\delta')x - 2\omega t + \phi(t)) \rangle + E_1 E_2 \langle \cos(k'(\cos(\delta') - 1)z - k' \sin(\delta')x - \phi(t)) \rangle. \quad (\text{C.14})$$

Nótese que, en este caso, los haces tienen exactamente la misma frecuencia y longitud de onda. La fase $\phi(t)$ oscila a una frecuencia varios órdenes de magnitud inferior a ω , por tanto, si la integración

se efectúa en un tiempo suficientemente corto y se desprecia la oscilación en la dirección z debido al pequeño espesor del material depositado, se obtiene:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{E_1^2}{2} + \frac{E_2^2}{2} + E_1 E_2 \cos(k' \sin(\delta') x + \phi(t)), \quad (\text{C.15})$$

que se transforma en la ecuación (2.80) utilizando la ley de Snell junto a las expresiones (C.1)-(C.3).

Apéndice D

Series de Fourier

Supongamos que $f(t)$ es una función (integrable) periódica de la coordenada t , es decir, $f(t) = f(t + \Gamma)$, donde Γ es el período de la función. En este caso resulta posible escribir a la función como una serie infinita de Fourier:

$$f(t) = \frac{A_0}{2} + \sum_{i=1}^{\infty} A_i \cos\left(\frac{2i\pi t}{\Gamma}\right) + \sum_{i=1}^{\infty} B_i \sin\left(\frac{2i\pi t}{\Gamma}\right), \quad (\text{D.1})$$

donde A_i y B_i vienen dados por:

$$A_i = \frac{2}{\Gamma} \int_{-\Gamma/2}^{\Gamma/2} f(t) \cos\left(\frac{2i\pi t}{\Gamma}\right) dt, \quad B_i = \frac{2}{\Gamma} \int_{-\Gamma/2}^{\Gamma/2} f(t) \sin\left(\frac{2i\pi t}{\Gamma}\right) dt. \quad (\text{D.2})$$

Si $f(t)$ es par, $B_i = 0$ y A_i resulta:

$$A_i = \frac{4}{\Gamma} \int_0^{\Gamma/2} f(t) \cos\left(\frac{2i\pi t}{\Gamma}\right) dt. \quad (\text{D.3})$$

Si $f(t)$ es impar, $A_i = 0$ y B_i resulta:

$$B_i = \frac{4}{\Gamma} \int_0^{\Gamma/2} f(t) \sin\left(\frac{2i\pi t}{\Gamma}\right) dt. \quad (\text{D.4})$$

Una onda cuadrada par que oscila entre 0 y 1 puede escribirse:

$$S_0(t) = \begin{cases} 1, & t \in \left[-\frac{\Gamma}{4}, \frac{\Gamma}{4}\right] \\ 0, & t \in \left[\frac{\Gamma}{4}, \frac{3\Gamma}{4}\right] \end{cases}. \quad (\text{D.5})$$

Reemplazando $S_0(t)$ en (D.3) se obtiene:

$$\frac{A_0}{2} = \frac{1}{2}, \quad A_i = \frac{4}{\Gamma} \int_0^{\Gamma/4} \cos\left(\frac{2i\pi t}{\Gamma}\right) dt = \frac{2}{i\pi} \sin\left(\frac{i\pi}{2}\right). \quad (\text{D.6})$$

De la ecuación (D.6) se obtiene que $A_{2i} = 0$ y $A_{2i-1} = \frac{2(-1)^{i+1}}{(2i-1)\pi}$, por tanto se obtiene:

$$S_0(t) = \frac{1}{2} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2(-1)^{i+1}}{(2i-1)\pi} \cos((2i-1)\omega t). \quad (\text{D.7})$$

Para la siguiente función par:

$$\sin(\varnothing(t)) = \begin{cases} \sin\left(l \frac{2\pi}{\Gamma} t\right), & t \in \left[0; \frac{\Gamma}{2}\right] \\ -\sin\left(l \frac{2\pi}{\Gamma} t\right), & t \in \left[-\frac{\Gamma}{2}; 0\right] \end{cases}, \quad (\text{D.8})$$

se obtiene:

$$A_0 = \frac{4}{\Gamma} \int_0^{\frac{\Gamma}{2}} f(t) dt = \frac{2}{\pi l} (1 - (-1)^l), \quad (\text{D.9})$$

$$A_i = \frac{4}{\Gamma} \int_0^{\frac{\Gamma}{2}} f(t) \cos\left(\frac{2i\pi t}{\Gamma}\right) dt = \frac{2l}{\pi} \left[\frac{(-1)^{i+l} - 1}{i^2 - l^2} \right]. \quad (\text{D.10})$$

Nótese que la expresión (D.10) es válida sólo para $i \neq l$, y puede demostrarse además que $A_{i=l} = 0$. De las ecuaciones anteriores se obtiene que para l par:

$$\sin(\varnothing(t)) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{4l \cos((2i-1)\omega t)}{\pi(l^2 - (2i-1)^2)}, \quad (\text{D.11})$$

mientras que para l impar:

$$\sin(\varnothing(t)) = \frac{2}{\pi l} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{4l \cos(2i\omega t)}{\pi(l^2 - 4i^2)}. \quad (\text{D.12})$$

Las expresiones del $\cos(\varnothing(t))$ y el $\sin(\varnothing(t))$ en función de l vienen dadas por las ecuaciones (2.109) y (2.110). Haciendo $l = 3/4, 1/2$ o $1/4$, se observa que estas resultan ser funciones pares, por tanto la serie de Fourier correspondiente puede obtenerse utilizando la ecuación (D.3). Para $l = 3/4$ se obtiene:

$$\sin(\varnothing(t)) = \frac{4}{3\pi} \left(1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\right) + \frac{6}{\pi} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{\sqrt{2}}{2}(-1)^i + 1\right)}{\left(\frac{9}{4} - 4i^2\right)} \cos(i\omega t), \quad (\text{D.13})$$

$$\cos(\varnothing(t)) = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi} + \frac{3\sqrt{2}}{\pi} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-1)^i}{\left(\frac{9}{4} - 4i^2\right)} \cos(i\omega t). \quad (\text{D.14})$$

Para $l = 1/2$ se encuentra que:

$$\sin(\varnothing(t)) = \frac{2}{\pi} - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{4}{\pi} \left[\frac{1}{4i^2 - 1} \right] \cos(i\omega t), \quad (\text{D.15})$$

$$\cos(\varnothing(t)) = \frac{2}{\pi} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{4(-1)^{i+1}}{\pi(4i^2 - 1)} \cos(i\omega t). \quad (\text{D.16})$$

Mientras que para $l = 1/4$ se obtiene:

$$\sin(\varnothing(t)) = \frac{4}{\pi} \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right) + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2 - \sqrt{2}(-1)^i}{4\pi \left(\frac{1}{16} - i^2\right)} \cos(i\omega t), \quad (\text{D.17})$$

$$\cos(\varnothing(t)) = \frac{2}{\pi} \sqrt{2} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\sqrt{2}(-1)^i}{4\pi \left(\frac{1}{16} - i^2\right)} \cos(i\omega t). \quad (\text{D.18})$$

Apéndice E

Transitorios de corriente

En las Figs. 4.7 y 4.12 hemos supuesto que los transitorios que ocurren en la corriente ante un cambio repentino en la tasa de generación presentan una dependencia exponencial con el tiempo. Puede demostrarse que un transitorio exponencial como el utilizado siempre disminuye la amplitud de la primera componente armónica de una onda cuadrada. Por tanto, si esto fuera verdad, en todas las figuras del capítulo 4 obtenidas con la simulación numérica, donde observamos que las líneas punteadas se alejan de la línea sólida, la primera debería subestimar siempre a la segunda, lo cual no sucede (ver Figs. 4.1, 4.3 y 4.10).

Un circuito RL presenta un transitorio exponencial cuando se modifica repentinamente la fuerza electromotriz. Cuando se le agrega al circuito RL una capacitancia en paralelo, el transitorio consiste en el término exponencial multiplicado un factor armónico. Para determinados valores particulares de los parámetros del circuito, el transitorio presenta la forma dibujada en la figura E.1. Este transitorio, produce una subestimación inicial de la corriente de estado estacionario cuando se disminuye repentinamente la fuerza electromotriz, cuyo valor es alcanzado luego de un cierto tiempo. Similarmente, produce una sobrestimación inicial de la corriente de estado estacionario, cuando se aumenta repentinamente la fuerza electromotriz. Nótese que un transitorio con estas características produciría una sobreestimación de la línea sólida como la observada (sobre todo) en OPG en la región de altas frecuencias (ver Figs. 4.1 y 4.3). Una imagen más realista de la señal inducida a altas frecuencias, por la técnica OPG con $l \approx 1$, podría obtenerse utilizando este transitorio.

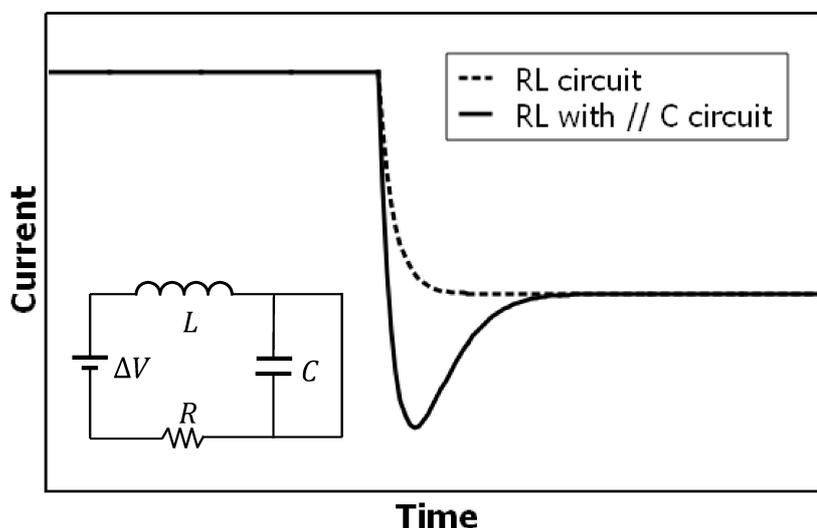


Figura E.1: Circuito simple junto a la corriente producida luego de una disminución repentina de la fuerza electromotriz ΔV . La línea punteada corresponde al transitorio exponencial obtenido cuando no existe el capacitor ($C \rightarrow \infty$). La capacitancia en paralelo, modifica el transitorio y produce una subestimación inicial de la corriente de estado estacionario que es alcanzada luego de cierto tiempo (línea sólida).

Apéndice F

Aproximación de la integral I_{CBT}

Definiendo $x = (E - E_{tn}^{CBT})/k_bT$ y $b_1 = T/T_c$, la ecuación (5.34) puede reescribirse como:

$$I_{CBT} = k_bT \int_{\frac{E_C + E_V - 2E_{tn}^{CBT}}{2k_bT}}^{\frac{E_C - E_{tn}^{CBT}}{k_bT}} f(x) e^{b_1 x} dx, \quad (F.1)$$

con $f(x)$ dado por:

$$y = f(x) = \frac{1}{1 + e^x}. \quad (F.2)$$

Para x suficientemente grande (ver figura F.1), el uno en el denominador de la ecuación (F.2) puede ser despreciado,

$$f(x) \cong e^{-x}, \quad (F.3)$$

mientras que para $x \rightarrow -\infty$ (ver figura F.1), una serie de Maclaurin a primer orden puede ser utilizada como aproximación de $f(x)$:

$$f(x) \cong 1 - e^x. \quad (F.4)$$

El factor que multiplica a $f(x)$ dentro del integrando de la ecuación (F.1), es una función rápidamente creciente con x , por tanto los valores altos de x son los que contribuyen mayormente a la integral. Como consecuencia, para valores pequeños de x , no es necesario tener una aproximación tan buena de $f(x)$, y basta con que nos quedemos con el primer término de la ecuación (F.4).

De acuerdo al análisis mencionado, se puede dividir a la integral (F.1) en tres regiones:

$$I_{CBT} \cong k_bT \left[\int_{\frac{E_C + E_V - 2E_{tn}^{CBT}}{2k_bT}}^{-x_1} e^{b_1 x} dx + \int_{-x_1}^{x_2} f(x) e^{b_1 x} dx + \int_{x_2}^{\frac{E_C - E_{tn}^{CBT}}{k_bT}} e^{(b_1 - 1)x} dx \right], \quad (F.5)$$

donde la primera y la tercera integral se pueden resolver analíticamente. El número $-x_1$ corresponde al valor de x por debajo del cual la aproximación $f(x) = 1$, resulta ser una buena aproximación. De forma similar, el número x_2 corresponde al valor de x por encima del cual la aproximación (F.3) resulta satisfactoria. De la figura F.1, donde se grafica $f(x)$ junto a las aproximaciones mencionadas, se

concluye que podría tomarse $x_1 = 5$ y $x_2 = 3$. Aunque el problema todavía no estaría resuelto debido a que no disponemos de una forma de resolver la segunda integral de la ecuación (F.5). Su región de integración $[-5, 3]$ resulta bastante más pequeña que la correspondiente las otras dos integrales, por tanto su contribución a la integral total resulta ser menor. Si se desprecia este término, I_{CBT} resulta levemente infravalorado. Por otro lado, se observa en la figura F.1 que ambas aproximaciones asintóticas tienden a sobrevalorar a $f(x)$ afuera de su rango de validez, de forma tal que cuanto menor sea el valor de x_1 y x_2 elegido, mayor va a ser la sobreestimación de la integral I_{CBT} . Consecuentemente, el efecto de despreciar la segunda integral dentro del corchete de la ecuación (F.5) podría contrarrestarse extendiendo el límite de integración en la primera y/o en la tercera integral.

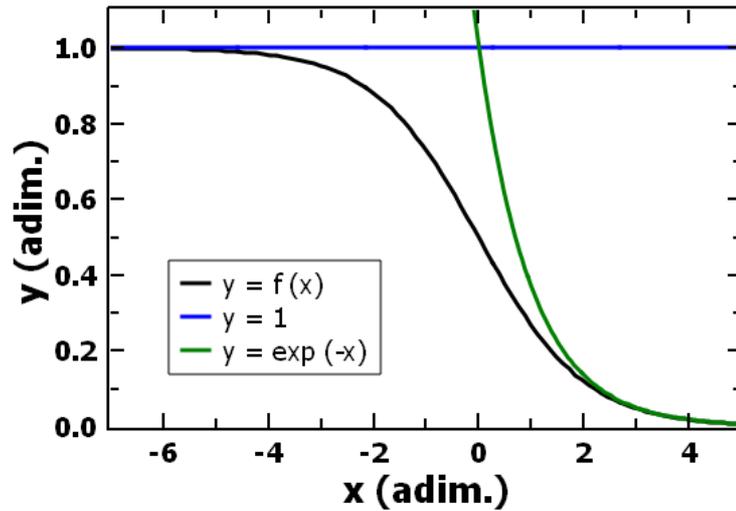


Figura F.1: La función (F.2) se grafica en negro, junto a sus aproximaciones asintóticas: para $x \rightarrow -\infty$ (en azul) y para $x \rightarrow +\infty$ (en verde).

Si se desprecia la segunda integral y se resuelven las otras dos se obtiene:

$$I_{CBT} \cong k_b T_C \left[e^{-x_1 T/T_C} - e^{(E_C + E_V - 2E_{tn}^{CBT})/2k_b T_C} + \frac{e^{\left(\frac{1}{k_b T_C} - \frac{1}{k_b T}\right)(E_C - E_{tn}^{CBT})} - e^{x_2 \left(\frac{T}{T_C} - 1\right)}}{1 - T_C/T} \right]. \quad (F.6)$$

Se encuentra numéricamente que, con $x_1 = 0.2$ y $x_2 = 0.8$, se obtiene una muy buena estimación de la integral en el rango de temperaturas y tasas de generación utilizados en la sección 5.2. El segundo término dentro del corchete de la ecuación (F.6) resulta despreciable, mientras que el tercer término puede reescribirse con ayuda de la ecuación (5.10), con lo cual I_{CBT} resulta:

$$I_{CBT} \cong k_b T_C \left[e^{-0.2 T/T_C} + \frac{\left(\frac{N_C}{n_0 + p_0/q_c^{CBT}}\right)^{(T/T_C - 1)} - e^{0.8(T/T_C - 1)}}{1 - T_C/T} \right]. \quad (F.7)$$

Apéndice G

Lista de artículos originados en esta Tesis

El presente trabajo de Tesis Doctoral ha dado origen a los siguientes artículos, algunos de ellos ya publicados en revistas científicas internacionales y otros en proceso de publicación:

- Kopprio L, Longeaud C and Schmidt J 2017 Obtainment of the density of states in the band tails of hydrogenated amorphous silicon *J. Appl. Phys.* **122** 085702.
- Kopprio L, Longeaud C and Schmidt J 2019 Hydrogenated amorphous silicon characterization from steady state photoconductive measurements *Semicond. Sci. Technol.* **34** 045010.
- Kopprio L, Ventosinos F and Schmidt J 2019 Chopped moving grating technique (*en etapa final de redacción*).
- Kopprio L, Longeaud C, Schmidt J 2019 Further insight into the oscillating photocarrier grating technique (*en preparación*).

Referencias

- [1] Ventosinos F, Budini N, Longeaud C and Schmidt J A 2011 Analysis of the oscillating photocarrier grating technique *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44** 295103
- [2] Luque A and Hegedus S 2003 *Handbook of photovoltaic science and engineering* (Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd)
- [3] Neamen D A 2003 *Semiconductor physics and devices : basic principles* (New York: McGraw-Hill)
- [4] Street R A 2000 *Technology and applications of amorphous silicon* (Heidelberg: Springer)
- [5] Singh J and Shimakawa K 2003 *Advances in amorphous semiconductors* (London: Taylor & Francis)
- [6] Chittick R C, Alexander J H and Sterling H F 1969 The Preparation and Properties of Amorphous Silicon *J. Electrochem. Soc.* **116** 77
- [7] Street R A 1991 *Hydrogenated amorphous silicon* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [8] Spear W E and Le Comber P G 1975 Substitutional doping of amorphous silicon *Solid State Commun.* **17** 1193–6
- [9] Carlson D E and Wronski C R 1976 Amorphous silicon solar cell *Appl. Phys. Lett.* **28** 671–3
- [10] Carlson D E 1977 Amorphous silicon solar cells *IEEE Trans. Electron Devices* **24** 449–53
- [11] Staebler D L and Wronski C R 1977 Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si *Appl. Phys. Lett.* **31** 292–4
- [12] Hamakawa Y, Okamoto H and Nitta Y 1979 A new type of amorphous silicon photovoltaic cell generating more than 2.0 V *Appl. Phys. Lett.* **35** 187–9
- [13] Yoshikawa K, Kawasaki H, Yoshida W, Irie T, Konishi K, Nakano K, Uto T, Adachi D, Kanematsu M, Uzu H and Yamamoto K 2017 Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26% *Nat. Energy* **2** 17032
- [14] Zachariasen W H 1932 The atomic arrangement in glass *J. Am. Chem. Soc.* **54** 3841–51
- [15] Mott N F 1969 Conduction in non-crystalline materials *Philos. Mag.* **19** 835–52
- [16] Willemen J A 1998 *Modelling of Amorphous Silicon Single- and Multi-Junction Solar Cells* (Doctoral Thesis, Delft: TU Delft)
- [17] Mott N F and Davis E A 1971 *Electronic Processes in Non-crystalline Materials* (Oxford: Oxford University Press)
- [18] Reichl L E 1998 *A modern course in statistical physics* (New York: John Wiley & Sons, Inc.)
- [19] Ritter D, Zeldov E and Weiser K 1988 Ambipolar transport in amorphous semiconductors in the lifetime and relaxation-time regimes investigated by the steady-state photocarrier grating technique *Phys. Rev. B* **38** 8296–304
- [20] Nguyen T H and O’Leary S K 2005 Einstein relation for disordered semiconductors: A

dimensionless analysis *J. Appl. Phys.* **98** 076102

- [21] Nguyen T H and O'Leary S K 2003 Generalized Einstein relation for disordered semiconductors with exponential distributions of tail states and square-root distributions of band states *Appl. Phys. Lett.* **83** 1998–2000
- [22] O'Leary S K, Johnson S R and Lim P K 1997 The relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor: An empirical analysis *J. Appl. Phys.* **82** 3334–40
- [23] Gu Q, Schiff E A, Grebner S, Wang F and Schwarz R 1996 Non-Gaussian Transport Measurements and the Einstein Relation in Amorphous Silicon *Phys. Rev. Lett.* **76** 3196–9
- [24] Hattori K, Koji Y, Fukuda S, Ma W, Okamoto H and Hamakawa Y 1993 Modulated photocarrier grating technique for diffusion length measurement in amorphous semiconductors *J. Appl. Phys.* **73** 3846–51
- [25] Merazga A, Tobbeche S, Main C, Al-Shahrani A and Reynolds S 2006 Numerical simulation of the steady state photoconductivity in hydrogenated amorphous silicon including localized state electron hopping *J. Phys. Condens. Matter* **18** 3721–34
- [26] Street R A 1982 Trapping parameters of dangling bonds in hydrogenated amorphous silicon *Appl. Phys. Lett.* **41** 1060–2
- [27] Cohen M H 1970 Review of the theory of amorphous semiconductors *J. Non. Cryst. Solids* **4** 391–409
- [28] Shockley W and Read W T 1952 Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons *Phys. Rev.* **87** 835–42
- [29] Simmons J G and Taylor G W 1971 Nonequilibrium Steady-State Statistics and Associated Effects for Insulators and Semiconductors Containing an Arbitrary Distribution of Traps *Phys. Rev. B* **4** 502–11
- [30] Halpern V 1986 The statistics of recombination via dangling bonds in amorphous silicon *Philos. Mag. B* **54** 473–82
- [31] Searle T 1998 *Properties of amorphous silicon and its alloys* (London: Institution of Engineering & Technology)
- [32] Fedders P A, Drabold D A and Nakhmanson S 1998 Theoretical study on the nature of band-tail states in amorphous Si *Phys. Rev. B* **58** 15624–31
- [33] Pan Y, Zhang M and Drabold D A 2008 Topological and topological-electronic correlations in amorphous silicon *J. Non. Cryst. Solids* **354** 3480–5
- [34] Drabold D A, Li Y, Cai B and Zhang M 2011 Urbach tails of amorphous silicon *Phys. Rev. B* **83** 045201
- [35] Tran M Q 1995 On thermal quenching of the photoconductivity in hydrogenated amorphous silicon *Philos. Mag. B* **72** 35–66
- [36] Urbach F 1953 The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids *Phys. Rev.* **92** 1324–1324
- [37] Thevaril J J and O'Leary S K 2011 The role that conduction band tail states play in determining the optical response of hydrogenated amorphous silicon *Solid State Commun.* **151** 730–3
- [38] Inushima T, Brodsky M H, Kanicki J and Serino R J 1984 Photoconductivity of intrinsic and

- doped a-Si:H from 0.1 to 1.9 eV *AIP Conference Proceedings* vol 120 pp 24–31
- [39] Vanecek M and Poruba A 2002 Fourier-transform photocurrent spectroscopy of microcrystalline silicon for solar cells *Appl. Phys. Lett.* **80** 719–21
- [40] Puspitosari N 2018 *Density of states measurements on semiconductor and thin film materials using photocurrent methods* (Doctoral Thesis, Île-de-France: Université Paris-Saclay)
- [41] Spear W E 1969 Drift mobility techniques for the study of electrical transport properties in insulating solids *J. Non. Cryst. Solids* **1** 197–214
- [42] Tiedje T, Cebulka J M, Morel D L and Abeles B 1981 Evidence for exponential band tails in amorphous silicon hydride *Phys. Rev. Lett.* **46** 1425–8
- [43] Stutzmann M, Jackson W B and Tsai C C 1985 Light-induced metastable defects in hydrogenated amorphous silicon: A systematic study *Phys. Rev. B* **32** 23–47
- [44] Powell M J and Deane S C 1993 Improved defect-pool model for charged defects in amorphous silicon *Phys. Rev. B* **48** 10815–27
- [45] Schumm G 1994 Chemical equilibrium description of stable and metastable defect structures in a-Si:H *Phys. Rev. B* **49** 2427–42
- [46] Weiser G and Mell H 1989 Temperature dependence of the optical absorption edge in a-Si:H *J. Non. Cryst. Solids* **114** 298–300
- [47] Stutzmann M 1992 A comment on thermal defect creation in hydrogenated amorphous silicon *Philos. Mag. Lett.* **66** 147–50
- [48] Brotherton S D and Bradley P 1982 Measurement of minority carrier capture cross sections and application to gold and platinum in silicon *J. Appl. Phys.* **53** 1543–53
- [49] Street R A 1984 Disorder effects on deep trapping in amorphous semiconductors *Philos. Mag. B* **49** L15–20
- [50] Kopidakis N, Tzanetakis P, Stradins P and Fritzsche H 1998 Contact limitation of secondary photoconductivity in intrinsic a-Si:H *J. Non. Cryst. Solids* **227–230** 201–5
- [51] Ventosinos F 2013 *Caracterización de silicio amorfo hidrogenado utilizando técnicas de red fotogenerada* (Tesis Doctoral, Santa Fe, Argentina: Universidad Nacional del Litoral)
- [52] Tanielian M 1982 Adsorbate effects on the electrical conductance of a-Si: H *Philos. Mag. B* **45** 435–62
- [53] Saleh B E A and Teich M C 1991 *Fundamentals of Photonics* (New York: John Wiley & Sons, Inc.)
- [54] Goldstein R 1986 *Electro-Optic Devices in Review*
- [55] Lundeen J S https://en.wikipedia.org/wiki/Acousto-optic_modulator
- [56] McCarron D J 2007 *A Guide to Acousto-Optic Modulators*
- [57] Klein W R and Cook B D 1967 Unified Approach to Ultrasonic Light Diffraction *IEEE Trans. Sonics Ultrason.* **14** 123–34
- [58] Fritzsche H, Yoon B G, Chi D Z and Tran M Q 1992 Some observations on the photoconductivity of amorphous semiconductors *J. Non. Cryst. Solids* **141** 123–32
- [59] Simmons J G and Taylor G W 1972 Theory of steady state photoconductivity in amorphous

semiconductors *J. Non. Cryst. Solids* **8–10** 947–53

- [60] Taylor G W and Simmons J G 1976 Superlinearity and sensitization in defect photoconductors *J. Phys. C Solid State Phys.* **9** 1013–23
- [61] Longeaud C and Tobbeche S 2009 The influence of hopping on modulated photoconductivity *J. Phys. Condens. Matter* **21** 045508
- [62] Longeaud C, Schmidt J A and Kleider J P 2006 Determination of semiconductor band gap state parameters from photoconductivity measurements. I. Theoretical developments *Phys. Rev. B* **73** 235316
- [63] Okamoto H, Kida H and Hamakawa Y 1984 Steady-state photoconductivity in amorphous semiconductors containing correlated defects *Philos. Mag. B* **49** 231–47
- [64] Schmidt J A, Longeaud C and Kleider J P 2005 Light-intensity dependence of the steady-state photoconductivity used to estimate the density of states in the gap of intrinsic semiconductors *Thin Solid Films* **493** 319–24
- [65] Schmidt J A and Longeaud C 2005 Analysis of the steady-state photocarrier grating method for the determination of the density of states in semiconductors *Phys. Rev. B* **71** 125208
- [66] Koropecski R R, Schmidt J A and Arce R 2002 Density of states in the gap of amorphous semiconductors determined from modulated photocurrent measurements in the recombination regime *J. Appl. Phys.* **91** 8965–9
- [67] Gueunier M E, Longeaud C and Kleider J P 2004 Modulated photocurrent to characterize the density of states of thin film semiconductors in the recombination regime *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **26** 75–85
- [68] Kounavis P 2001 Analysis of the modulated photocurrent experiment *Phys. Rev. B* **64** 045204
- [69] Schmidt J A, Longeaud C, Koropecski R R and Arce R 2007 Low frequency modulated photoconductivity in semiconductors having multiple species of traps *J. Appl. Phys.* **101** 103705
- [70] Oheda H 1981 Phase-shift analysis of modulated photocurrent: Its application to the determination of the energetic distribution of gap states *J. Appl. Phys.* **52** 6693–700
- [71] Brüggemann R, Main C, Berkin J and Reynolds S 1990 An evaluation of phase-shift analysis of modulated photocurrents *Philos. Mag. B* **62** 29–45
- [72] Longeaud C and Kleider J P 1992 General analysis of the modulated-photocurrent experiment including the contributions of holes and electrons *Phys. Rev. B* **45** 11672–84
- [73] Hattori K, Niwano Y, Okamoto H and Hamakawa Y 1991 Gap-states and their capture-cross-section distribution in a-Si:H studied by frequency-resolved photocurrent spectroscopy *J. Non. Cryst. Solids* **137–138** 363–6
- [74] Hattori K, Adachi Y, Anzai M, Okamoto H and Hamakawa Y 1994 Modulated photoconductivity study of charged and neutral defects in undoped amorphous silicon *J. Appl. Phys.* **76** 2841–50
- [75] Main C, Webb D P, Brüggemann R and Reynolds S 1991 Modulated and transient photoconductivity in a-As₂Se₃ *J. Non. Cryst. Solids* **137–138** 951–4
- [76] Kleider J P, Longeaud C and Gueunier M E 2004 Investigation of bandgap states using the modulated photocurrent technique in both high and low frequency regimes *J. Non. Cryst.*

- [77] Schmidt J A, Longeaud C, Koropeccki R R, Arce R and Kleider J P 2008 Modulated photoconductivity in the high and low frequency regimes *J. Non. Cryst. Solids* **354** 2914–7
- [78] Hattori K, Hirao T, Iida M and Okamoto H 2000 Frequency-resolved drift mobility in a-Si:H *J. Non. Cryst. Solids* **266–269** 352–6
- [79] Hattori K, Iida M, Hirao T and Okamoto H 2000 Modulated photoconductivity study of electron drift mobility in amorphous silicon *J. Appl. Phys.* **87** 2901
- [80] Longeaud C and Kleider J P 1993 Trapping and recombination via dangling bonds in amorphous and glassy semiconductors under steady-state conditions: Application to the modulated photocurrent experiment *Phys. Rev. B* **48** 8715–41
- [81] Ritter D, Zeldov E and Weiser K 1986 Steady-state photocarrier grating technique for diffusion length measurement in photoconductive insulators *Appl. Phys. Lett.* **49** 791–3
- [82] Brüggemann R 2016 Steady-State Photocarrier Grating Method *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells* (Weinheim, Germany: Wiley-VCH) pp 163–88
- [83] Hattori K, Okamoto H and Hamakawa Y 1992 Theory of the steady-state-photocarrier-grating technique for obtaining accurate diffusion-length measurements in amorphous silicon *Phys. Rev. B* **45** 1126–38
- [84] Li Y-M 1990 Phototransport under the presence of a small steady-state photocarrier grating *Phys. Rev. B* **42** 9025–32
- [85] Ritter D, Weiser K and Zeldov E 1987 Steady-state photocarrier grating technique for diffusion-length measurement in semiconductors: Theory and experimental results for amorphous silicon and semi-insulating GaAs *J. Appl. Phys.* **62** 4563–70
- [86] Balberg I 1990 The theory of the photoconductance under the presence of a small photocarrier grating *J. Appl. Phys.* **67** 6329–33
- [87] Schmidt J A, Budini N, Ventosinos F and Longeaud C 2010 Theoretical analysis and experimental results on the modulated photocarrier grating technique *Phys. status solidi a* **207** 556–60
- [88] Haken U, Hundhausen M and Ley L 1993 Carrier mobility and lifetime in a-Si:H determined by the moving grating technique *J. Non. Cryst. Solids* **164–166** 497–500
- [89] Hundhausen M, Haken U and Ley L 1994 Moving Photocarrier Grating Technique for Mobility and Lifetime Measurements in Amorphous Semiconductors *MRS Proc.* **336** 353
- [90] Witt C, Haken U and Hundhausen M 1994 Determination of the Photocarrier Lifetime in Amorphous Silicon with the Moving Photocarrier Grating Technique *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** L1386–8
- [91] Haken U, Hundhausen M and Ley L 1995 Analysis of the moving-photocarrier-grating technique for the determination of mobility and lifetime of photocarriers in semiconductors *Phys. Rev. B* **51** 10579–90
- [92] Longeaud C, Ventosinos F and Schmidt J A 2012 Determination of hydrogenated amorphous silicon electronic transport parameters and density of states using several photoconductivity techniques *J. Appl. Phys.* **112** 023709
- [93] Petrov M P, Sokolov I A, Stepanov S I and Trofimov G S 1990 Non-steady-state photo-electromotive-force induced by dynamic gratings in partially compensated photoconductors

- [94] Trofimov G S, Kosarev A I, Kovrov A G and LeComber P G 1991 Non-steady state photo-EMF induced by the dynamic grating technique in a-Si:H films *J. Non. Cryst. Solids* **137–138** 483–6
- [95] Kosarev A I and Trofimov G S 1994 Dynamic interference grating—new technique for the study of non-crystalline films *Int. J. Electron.* **76** 1023–8
- [96] Abramov A S, Kosarev A I and Roca i Cabarrocas P 2000 Kinetics of defects and electron, hole diffusion lengths during light soaking and consequent annealing *J. Non. Cryst. Solids* **266–269** 419–22
- [97] Stepanov S 2001 Photo-electromotive-force effect in semiconductors *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices* (San Diego, USA: Academic Press) pp 205–72
- [98] Ventosinos F, Longeaud C and Schmidt J A 2012 Density of states evaluations from oscillating/moving grating techniques *J. Non. Cryst. Solids* **358** 2031–4
- [99] Jenoptik <https://www.jenoptik.com/>
- [100] Kopprio L, Longeaud C and Schmidt J 2017 Obtainment of the density of states in the band tails of hydrogenated amorphous silicon *J. Appl. Phys.* **122** 085702
- [101] FathAllah A, Ventosinos F and Longeaud C 2014 An automated experiment for determination of thin film semiconductor transport parameters *J. Phys. Conf. Ser.* **558** 012011
- [102] Balberg I, Dover Y, Naides R, Conde J P and Chu V 2004 State distribution in hydrogenated microcrystalline silicon *Phys. Rev. B* **69** 035203
- [103] Rao R V, Savsani V J and Vakharia D P 2011 Teaching–learning-based optimization: A novel method for constrained mechanical design optimization problems *Comput. Des.* **43** 303–15
- [104] Patel S J, Panchal A K and Kheraj V 2014 Extraction of solar cell parameters from a single current–voltage characteristic using teaching learning based optimization algorithm *Appl. Energy* **119** 384–93
- [105] Kopprio L, Longeaud C and Schmidt J A 2019 Hydrogenated amorphous silicon characterization from steady state photoconductive measurements *Semicond. Sci. Technol.* **34** 045010
- [106] Cody G D, Tiedje T, Abeles B, Brooks B and Goldstein Y 1981 Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon *Phys. Rev. Lett.* **47** 1480–3
- [107] Adler D and Yoffa E J 1976 Electronic Structure of Amorphous Semiconductors *Phys. Rev. Lett.* **36** 1197–200