

00382

5

2er

**DENSIDAD DE ESTADOS Y FOTOCONDUCTIVIDAD
EN EL SILICIO AMORFO HIDROGENADO**

DOROTEO MENDOZA LOPEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

RESUMEN

En el presente trabajo se expone un método teórico-experimental con el cual, por medio de experimentos de fotoconductividad estacionaria y transitoria, se puede obtener información acerca de los coeficientes de atrapamiento y de recombinación para electrones en el a-Si:H intrínseco. También se deduce una expresión que proporciona, de una manera explícita, la densidad de estados dentro de la brecha en términos de cantidades que se pueden medir o estimar de resultados del mismo tipo de experimentos. Se encuentra que existe un pico en la densidad de estados arriba del nivel de Fermi el cual se asocia a los estados de enlace suelto doblemente ocupados y que dichos estados controlan muchas propiedades opto-electrónicas del a-Si:H. La teoría, en la cual se basa el método propuesto, es una generalización de la teoría del atrapamiento múltiple donde se considera que existe un intercambio continuo de portadores entre la banda de conducción y los estados dentro de la brecha localizada cerca de dicha banda. En base a esta teoría se encuentra que el material estudiado en el presente trabajo cae dentro del régimen de recombinación débil; es decir, el proceso de atrapamiento domina al proceso de recombinación.

El método propuesto en el presente trabajo es susceptible de generalizarse para el estudio de otros semiconductores amorfos.

INDICE

INTRODUCCION	1
I PREPARACION DEL SILICIO AMORFO HIDROGENADO	11
I.1 Generalidades	11
I.2 Sistema de descarga incandescente con radiofrecuencia	16
II MEDICIONES EXPERIMENTALES	23
II.1 Los contactos eléctricos	23
II.2 Experimentos realizados con el a-Si:H	26
III CONDUCTIVIDAD EN OSCURIDAD	33
III.1 Conducción en los estados extendidos	33
III.2 Conducción por saltos	41
IV DESCRIPCION DEL TRANSPORTE DE PORTADORES EN MATERIALES AMORFOS DENTRO DEL ESQUEMA DE LA TEORIA DEL ATRAPAMIENTO MULTIPLE	44
IV.1 Esquema general del atrapamiento múltiple	44
IV.2 Centros de recombinación	48
IV.3 Estadística en equilibrio termodinámico de los enlaces sueltos doblemente ocupados	50
IV.4 Planteamiento de las ecuaciones de transporte	53
V FOTOCONDUCTIVIDAD ESTACIONARIA	59
V.1 El problema del exponente de la fotoconductividad en el silicio amorfo hidrogenado	59
V.2 Fórmula de inversión para la densidad de estados y estimación del valor del coeficiente de recombinación	61
V.3 Modelaje de la densidad de estados para explicar resultados experimentales del exponente $\gamma(T)$	66
V.4 Estimación del valor de la sección transversal óptica y obtención de la densidad de estados a partir de resultados experimentales	74
VI FOTOCONDUCTIVIDAD TRANSITORIA	79
VI.1 La energía de demarcación	79
VI.2 Solución de las ecuaciones de transporte	86
CONCLUSIONES	98
APENDICES	102
REFERENCIAS	106

INTRODUCCION

Durante los últimos quince años ha habido un gran desarrollo, tanto en las aplicaciones tecnológicas, como en el estudio de las propiedades fundamentales del silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H). En este campo del conocimiento, el desarrollo tecnológico ha rebasado al entendimiento de los mecanismos microscópicos que gobiernan el comportamiento del material.

Chittick y colaboradores (1980) sintetizaron el a-Si:H descomponiendo gas silano (SiH_4) con radio-frecuencia en descarga incandescente; notaron que el material que obtuvieron tenía propiedades físicas diferentes que el que se producía por el método de erosión ("sputtering"). Debido a que el material es amorfo, se había llegado a pensar que no se le podían incorporar impurezas con el fin de cambiar sus propiedades eléctricas como sí sucedía en el caso del material cristalino; y por tanto sería poco útil para dispositivos. Tal idea había sido sugerida por Mott (1987) aduciendo que debido a la ausencia de periodicidad en la red atómica de los materiales amorfos, no existían constricciones topológicas, y las exigencias de valencia de la impureza que se introdujera ya estarían satisfechas por una relajación de la red amorfa; de esta manera la introducción extra de huecos o electrones estaría fuertemente impedida. Pero tiempo después Spear y LeComber (1975) demostraron experimentalmente que la introducción de impurezas en el silicio amorfo hidrogenado era posible con efectos similares a su contraparte cristalina. Definitivamente este hecho abrió la posibilidad para extender la tecnología existente de los materiales cristalinos a los amorfos (véase por ejemplo: Pankove, 1984). En algunos casos existe ventaja en la utilización del silicio amorfo en lugar del cristalino, principalmente porque se pueden cubrir grandes áreas con película delgada a bajo costo (Carlson, 1984). Las aplicaciones son directas en la fabricación de celdas solares, transistores de película delgada y xerografía.

Cuando se habla de un sólido amorfo se entiende que existe un desorden estructural entre los átomos que constituyen al material. El orden de largo alcance en un sólido amorfo pierde sentido, y sólo puede hablarse de un orden de corto alcance que involucra los primeros vecinos de un átomo en particular. En el caso del silicio amorfo se conserva la coordinación tetraédrica; teniendo en promedio cuatro primeros vecinos a una distancia similar (~ 2.35 Å dentro de un error de $\sim 1\%$ que en el silicio cristalino. La mayor parte del desorden proviene del ángulo entre los orbitales de enlace (Mott y Davis, 1979). Mediciones recientes han llegado a establecer que el ángulo promedio entre dos orbitales de enlace es de (108.4 ± 0.2) grados y (108.6 ± 0.2) grados para silicio amorfo hidrogenado tal como es depositado y después de recocerlo, respectivamente, con una variación de $\sim 11\%$ alrededor del valor promedio (Fortner y Lannin, 1989). Por comparación, en silicio cristalino el ángulo entre orbitales de enlace es 109.5 grados. Debido a que la fuerza de restauración para variaciones angulares es aproximadamente 5 veces menor que la fuerza de restauración para variaciones longitudinales, se considera entonces que las variaciones angulares son, definitivamente, las que producen el mayor desorden en los materiales amorfos (Thorpe, 1982).

En general, los resultados sugieren que, si bien más suavizada y sin singularidades de borde de zona de Brillouin, la densidad de estados (DDE) de un material amorfo es muy similar a su contraparte cristalina, pero con la particularidad de que en el amorfo aparecen estados dentro de la brecha prohibida (Mott y Davis, 1979). El consenso general es que debido al desorden estructural aparecen estados electrónicos, cuyas energías se localizan cerca de los bordes de las bandas y se extienden hacia adentro de la brecha prohibida (colas de las bandas). Se ha sugerido que las colas se deben a esfuerzos en la red más que a defectos (Mott, 1987). La dependencia con la energía que tienen estas colas en la DDE todavía está sometida a discusión.

Experimentos de tiempo de vuelo sugieren (Tiedje, 1984) que la forma de las colas en la DDE es de tipo exponencial, $g(E) \sim \exp(\pm E/E_0)$ donde el signo positivo y negativo corresponden a las colas para la banda de conducción y de valencia respectivamente, y donde E_0 es una

energía característica ($E_0 \sim 27\text{meV}$ y $\sim 42\text{meV}$ para las colas de conducción y de valencia, respectivamente). También la forma exponencial en las colas de la DDE ha sido supuesta para explicar resultados de experimentos de fotomodulación transitoria a tiempos del orden de varios picosegundos (ver por ejemplo: Tauc, 1984; Vardeny y Tauc, 1987). Sin embargo, Marshall et al. (1987), al simular numéricamente experimentos de tiempo de vuelo sugieren que la forma de la cola de conducción de la DDE es aproximadamente lineal en la región más cercana a E_c .

En los estudios pioneros de Spear y LeComber (1984) sobre el efecto de campo encontraron que existía una gran densidad de estados dentro de la brecha prohibida del a-Si:H (del orden 10^{17} - $10^{18}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ en el interior de la brecha y 10^{19} - $10^{20}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ cerca del borde de las bandas). Aunque no proporcionan una forma explícita para la DDE, de sus resultados puede verse que en cierta región de energía, cercana al borde de la banda de conducción, la DDE parece comportarse con la energía de una forma exponencial. Desde un punto de vista teórico también se ha sugerido que las colas son de forma exponencial (Mott, 1987).

De cualquier manera, aunque no se esté completamente de acuerdo en la dependencia explícita de la DDE con la energía, si se está en el hecho de que existe una gran cantidad de estados dentro de la brecha prohibida. Esta es una gran diferencia respecto a la contraparte cristalina, donde el concepto de brecha prohibida en la densidad de estados está bien definida. En el caso del sólido amorfo existe una gran cantidad de estados electrónicos permitidos en la región que sería la brecha prohibida; pero por extensión se usa el mismo término.

Para poder caracterizar de una manera más adecuada a la brecha prohibida en los materiales amorfos, se introduce el concepto de borde de movilidad en lugar de la brecha en la densidad de estados (Mott y Davis, 1979). Se definen los bordes de movilidad, tanto para la banda de conducción como para la banda de valencia, donde, por ejemplo para el caso de la banda de conducción, arriba de este borde los estados electrónicos son extendidos, pudiendo los electrones moverse libremente como lo harían en cualquier banda de conducción. Debajo de este borde de movilidad los estados electrónicos son localizados.

estando el movimiento de un electrón restringido a una región espacial; por esta razón a este tipo de estados se les denomina comúnmente trampas, ya que inmovilizan a los portadores.

La transición entre estados localizados y no localizados se manifiesta por una variación abrupta de la movilidad; esta variación es más fuerte que la que sufre la DDE en la misma región de energía. Se supone que el borde de movilidad queda menos definido cuando aumenta la temperatura. Recientemente Mott (1988) ha remarcado el hecho de que, aún a $T=0K$, el borde de movilidad no es totalmente abrupto (escalón) para los semiconductores no cristalinos.

Respecto a los valores que toma la movilidad (μ) en los estados extendidos de la banda de conducción existe un poco de controversia, pero los resultados tienden a centrarse en el intervalo $10-20\text{cm}^2/\text{Vs}$. Por ejemplo, de consideraciones teóricas basadas en el concepto de conductividad mínima se obtiene, $\mu=(8-20)\text{cm}^2/\text{Vs}$ (Mott y Davis, 1979), pero posteriormente se corrige dicho valor proponiéndose un valor de $15\text{cm}^2/\text{Vs}$ (Mott, 1988). De resultados experimentales, se han reportado varios valores para la movilidad electrónica en los estados extendidos: $13\text{cm}^2/\text{Vs}$ (Tiedje, et al., 1981), $7.9\text{cm}^2/\text{Vs}$ (Dresner, 1984), $(10\pm 5)\text{cm}^2/\text{Vs}$ (Spear y LeComber, 1985), $(10-20)\text{cm}^2/\text{Vs}$ (Davis, et al., 1985) y $15\text{cm}^2/\text{Vs}$ (Main, et al., 1987). En contraste, Silver y colaboradores (1985) proponen el valor de $\sim 100\text{cm}^2/\text{Vs}$ para la movilidad en los estados extendidos. Por comparación, la movilidad electrónica en el silicio cristalino es de $1300\text{cm}^2/\text{Vs}$.

Un aspecto del silicio amorfo donde, hasta la fecha, existe gran controversia, se refiere a la densidad de estados en el interior de la brecha (Fritzsche, 1987).

Como ya se comentó anteriormente, el desorden topológico en el silicio amorfo induce estados localizados cercanos al borde de las bandas; siendo estos estados poco sensibles a la tecnología de fabricación de la película. Pero hay estados en el interior de la brecha que son muy sensibles al proceso de producción del material (Schiff, 1981; Shirafuji e Invlshi, 1983; Wake y Amer, 1983; Andreev, et al., 1984). Estos estados se asocian a enlaces sueltos del silicio que no han sido saturados, aún con la introducción de hidrógeno. Cuando un enlace suelto es saturado por hidrógeno, el nuevo estado no

cae dentro de la brecha, y esto hace que la DDE dentro de la brecha se vea reducida notablemente (Street, 1981) y por tanto que el material pueda ser impurificado intencionalmente para producir material de tipo n o de tipo p (de otra manera los estados introducidos por las impurezas no serían notables ante la gran cantidad de estados en el silicio amorfo puro). Dependiendo de la ocupación de electrones, el enlace suelto (ES) puede estar en tres diferentes configuraciones. El ES positivamente cargado (D^+ , sin ningún electrón), el ES neutro (D^0 , con un electrón) y el ES cargado negativamente (D^- , con dos electrones). En el a-Si:H intrínseco, los estados más probables son el D^0 y el D^- . La diferencia en energía entre las posiciones de los estados D^- y D^0 se le llama energía de correlación efectiva (U), y se ha especulado si es positiva (posición de D^- a más alta energía que el estado D^0) o negativa (caso contrario). La mayor parte de la evidencia se inclina a favor de que $U > 0$. Un valor de $U \approx (0.2 \pm 0.1) \text{eV}$ ha sido propuesto por Stutzmann y colaboradores (1987), pero Kočka (1987) sostiene que con un valor de $U \approx 0.4 \text{eV}$ sus resultados de fotoconductividad constante se explican razonablemente; un valor cercano a este último (0.43eV) es deducido de experimentos de fotomodulación transitoria (Stoddart, et al., 1988). Por otro lado Vardeny y Tauc (1985) reportan $U \approx 0.5 \text{eV}$.

Respecto a la posición absoluta de D^0 y D^- , dentro de la brecha, no ha habido acuerdo general y los diferentes resultados mas bien pueden ser agrupados en dos grandes grupos (LeComber y Spear, 1986; Mori, et al., 1987; Ngai y Han, 1988). En el grupo A se sitúa a D^- en 0.8-0.9eV y a D^0 en 1.2-1.3eV debajo del borde de la banda de conducción, en el grupo B se sitúa a D^- en 0.5-0.65eV y a D^0 en 0.9-1.1eV debajo del borde de la banda conducción. Sin embargo, la naturaleza exacta de los estados de enlace suelto y el papel que juegan en las propiedades ópticas y de transporte todavía no quedan bien esclarecidas, y a la fecha siguen reportándose trabajos encaminados a resolver tal problema (ver por ejemplo: Fedders y Carlsson, 1989; Branz, 1989; Zhang, 1989).

Aunado a la complejidad del problema teórico inherente al sistema amorfo, también existen problemas experimentales para poder caracterizar adecuadamente al material.

Parte del origen del problema en la falta de entendimiento cabal de

las propiedades del a-Si:H proviene de la manera como es obtenido el material. Muchas veces, aun tratando de reproducir las mismas condiciones en la formación de la película de a-Si:H, las características opto-electrónicas difieren de un laboratorio a otro. Más aún, cuando se emplea el mismo sistema de producción del material, las características difieren de una corrida a otra e inclusive las características de las muestras difieren entre si cuando se produce un conjunto de ellas en la misma corrida. También sucede el caso en el que, dada una muestra de a-Si:H, sus características dependen fuertemente de la historia anterior que haya sufrido. Lo anterior da una idea del porque el retraso en el entendimiento total y único de las propiedades físicas del silicio amorfo hidrogenado. Sin embargo, a la fecha existen tendencias generales a aceptar cierto tipo de explicaciones para algunas propiedades del material.

En seguida haremos una revisión general de los problemas relacionados con las características del a-Si:H.

De entrada, debido a la alta resistividad del material, deben evitarse cierto tipo de señales espúreas que en el pasado dieron concepciones erróneas en la interpretación de resultados experimentales.

Un problema aunado a cualquier tipo de medición eléctrica que se haga sobre el silicio amorfo Co en general, sobre cualquier dispositivo hecho a base del a-Si:H es el de los contactos eléctricos. Esto es muy importante porque es necesario distinguir entre las características del contacto eléctrico y del material en estudio en si mismo. Recientemente se han hecho algunos estudios para conocer el comportamiento de diferentes tipos de contactos eléctricos sobre el a-Si:H (ver por ejemplo: Kanicki, 1987 y 1988). El problema de los contactos eléctricos es un problema relacionado con la interfaz entre el silicio amorfo y un conductor. Otro problema relacionado con la interfaz entre el a-Si:H y otro medio es la expuesta al ambiente; pues gases adsorbidos en la superficie de la película produce capas superficiales de alta conductividad, las cuales interfieren con las mediciones eléctricas que se hagan sobre el material (Tanielian, 1982).

Un hecho interesante reportado por Street y colaboradores (1987) es

que la conductividad del a-Si:H depende fuertemente de la razón de cambio con que se enfría el material. En este tipo de experimentos la muestra se lleva a una temperatura T_2 y se mantiene hasta que alcance el equilibrio termodinámico, luego se baja rápidamente hasta la temperatura T_1 . Estando a T_1 , se rastrea la conductividad en el tiempo y se encuentra que ésta va disminuyendo y tiende a un valor de equilibrio. El tiempo en que el sistema llega al equilibrio depende de T_1 . En este tipo de experimentos se ha encontrado que existe una temperatura umbral T_E ($T_E \sim 145^\circ\text{C}$, 130°C y 80°C para muestras intrínsecas, de tipo n y tipo p respectivamente) arriba de la cual la muestra se encuentra en equilibrio, o que el tiempo en el cual llega al equilibrio es menor que los tiempos normales usados en el proceso de medición. Debajo de T_E el tiempo al cual la muestra llega al equilibrio es muy largo (Street, et al., 1987; Meaudre, et al., 1988). Por ejemplo, para muestras de tipo n encuentran que el tiempo al cual la muestra alcanza el equilibrio es de 1s a 200°C y de cerca de un año a -10°C . Así pues; se debe tener gran cuidado en las mediciones donde se involucren cambios de temperatura pues, por ejemplo, se podrían tener valores erróneos en la energía de activación del material.

Otro de los problemas que no ha sido esclarecido completamente se refiere a la denominada regla de Meyer-Neldel. Tal efecto se refiere a la variación del prefactor σ_0 , de la conductividad en la oscuridad, de muestra a muestra y en la misma muestra cuando es sometida al efecto de agentes externos (como iluminación intensa). Se ha encontrado que σ_0 sigue una regla muy simple: $\sigma_0 = \sigma_{00} \exp(-E_a/kT)$ donde E_a es la energía de activación del material. Se ha sugerido que la regla de Meyer-Neldel puede ser explicada si se supone que la densidad de estados del material cambia (Drüsedau, et al., 1987). Pero la explicación satisfactoria de tal efecto todavía queda pendiente.

Otro fenómeno relacionado, como los mencionados anteriormente, con la conductividad en la oscuridad es la conductividad por saltos ("hopping"); el cual, en materiales cristalinos, se observa a muy bajas temperaturas. Debido a la gran cantidad de estados dentro de la brecha que tienen los materiales amorfos, el tipo de conducción por saltos entre estados localizados puede verse a temperaturas cercanas a la ambiente. Para esta conducción se ha propuesto (Mott y Davis, 1979)

que la conductividad sigue un comportamiento con la temperatura del tipo $\sim \exp(-B/T^{1/4})$, el cual no es como el proceso activado térmicamente, donde la energía de activación proporciona la posición relativa del nivel de Fermi respecto al borde de las bandas. En este caso se debe elegir el intervalo adecuado de temperatura para medir la energía de activación.

Un fenómeno relacionado con la interacción de luz con el silicio amorfo es el denominado efecto Staebler-Wronski (Staebler y Wronski, 1977). Este efecto consiste en la disminución, por varios órdenes de magnitud, del valor de la conductividad en oscuridad y de la fotoconductividad de la muestra después de haber sido expuesta por algunas horas a iluminación intensa ($100-200\text{mW/cm}^2$). Después se encontró que no existe un umbral para que exista tal efecto (Stutzmann, et al., 1985). Lo que sí ha quedado bien establecido es que el efecto Staebler-Wronski es un efecto reversible; recuperándose el estado inicial de material con un proceso de recocido en la oscuridad a temperaturas mayores que $\sim 150^\circ\text{C}$ (Wronski, 1984). Se cree que debido a la iluminación intensa y prolongada, se crean estados metaestables dentro de la brecha, los cuales están íntimamente relacionados con los enlaces silicio-silicio y silicio-hidrógeno (Wronski, 1984). No han quedado claro los mecanismos microscópicos que entran en juego en el efecto Staebler-Wronski y todavía se proponen alternativas para explicarlo (Tzeng y Lee, 1989), continuando la controversia (Redfield, 1989; Jackson et al., 1989; Bhattacharya et al., 1989).

Finalmente, respecto de algunos parámetros microscópicos, como las secciones transversales de captura de las trampas, o de los centros de recombinación, se dispone de muy escasos reportes. Por ejemplo, Street (1984a) reporta que el radio de captura de electrones en los estados D^0 y D^+ son 1.3 y 6.4Å respectivamente, y que el radio de captura de hoyos en los estados D^0 y D^- son 4.8 y 9.5Å respectivamente. Encuentra además que la dependencia, con la temperatura, de las secciones transversales de captura de electrones es más débil para los estados D^0 ($\sim T^{-1.5}$) que para los estados D^+ ($\sim T^{-3}$).

Hasta ahora hemos expuesto, de una manera muy general, el estado del arte en el que se encuentra el estudio sobre el silicio amorfo

hidrogenado intrínseco. Como se puede apreciar, debido fundamentalmente a la irreproducibilidad de las propiedades y a la inestabilidad del material, todavía existen muchas propiedades y efectos que no están totalmente esclarecidos, por lo que estudios teóricos y experimentales son todavía necesarios para el entendimiento del comportamiento de este fascinante material.

En el presente trabajo abordaremos fundamentalmente el problema de la relación entre la densidad de estados y el fenómeno de la fotoconductividad en el silicio amorfo hidrogenado intrínseco, pues existe una relación estrecha entre los procesos de transporte y la densidad de estados dentro de la brecha.

Para esto, el contenido del trabajo lo dividimos de la siguiente manera.

En el Capítulo I describimos el sistema de descarga incandescente que empleamos para obtener las muestras de a-Si:H usadas en el presente trabajo y en general el proceso de formación de las películas.

Debido a que la forma de realizar las mediciones requiere de muchas precauciones, decidimos dedicar todo el Capítulo II al problema de las mediciones experimentales en el a-Si:H. En este capítulo se detalla el sistema empleado para las mediciones, incluyendo la cámara de mediciones, los aparatos empleados y el sistema de control por computadora para realizar mediciones de conductividad en la oscuridad, fotoconductividad estacionaria y fotoconductividad transitoria.

El Capítulo III lo dedicamos exclusivamente a estudiar el caso de la conductividad del a-Si:H en oscuridad. En particular proponemos modelos para la densidad de estados dentro de la brecha y realizamos cálculos numéricos sobre el corrimiento térmico del nivel de Fermi. El proceso de conducción tratado en el presente capítulo se lleva a cabo en los estados extendidos pero además se expone el tratamiento propuesto por Mott para la conducción por saltos entre los estados localizados.

La parte medular del presente trabajo está basado en la teoría del atrapamiento múltiple. En el Capítulo IV exponemos el esquema general de dicha teoría y proponemos las ecuaciones de transporte para el caso en que se deja evolucionar al sistema desde el estado estacionario.

También tratamos acerca de los estados dentro de la brecha que actúan como centros de recombinación, en particular tratamos el caso de los estados de enlace suelto.

Como una aplicación de la teoría del atrapamiento múltiple, en el Capítulo V tratamos el caso de la fotoconductividad en el estado estacionario. Aquí realizamos un modelaje de la DDE para explicar resultados experimentales de la fotoconductividad en el α -Si:H. También en este capítulo obtenemos una fórmula de inversión para obtener la DDE, se realiza una estimación del coeficiente de recombinación y de la sección transversal óptica.

Como otra aplicación de la teoría del atrapamiento múltiple, en el Capítulo VI analizamos el caso del decaimiento de la fotoconductividad desde el estado estacionario. Usando el concepto intuitivo de la energía de demarcación obtenemos valores experimentales del coeficiente de atrapamiento. En este mismo capítulo, proponiendo un modelo para la DDE, realizamos cálculos numéricos para el decaimiento de la fotoconductividad y comparamos con resultados experimentales.

Finalmente presentamos las conclusiones principales derivadas de la realización del presente trabajo y proponemos la realización de un experimento con el cual se podría obtener más información acerca de los estados de enlace suelto.

I PREPARACION DEL SILICIO AMORFO HIDROGENADO

En este capítulo veremos la forma como se prepara el silicio amorfo hidrogenado, en particular nos referiremos al método de descomposición de silano en descarga incandescente que fue la técnica que empleamos para producir las muestras usadas en el presente trabajo.

I.1. Generalidades.

El silicio amorfo se puede obtener a partir de silicio puro por evaporación o por erosión ("sputtering"). Se ha encontrado que el material obtenido, por cualquiera de las dos formas mencionadas, contiene una gran densidad de estados dentro de la brecha de movilidad debido, tanto al desorden estructural, como a la gran cantidad de enlaces sueltos. Lo anterior hace que el nivel de Fermi quede amarrado en el interior de la brecha de movilidad, y el proceso de introducción de electrones o huecos extras por impurezas se hace muy difícil (Scott, 1984). La introducción de gas hidrógeno en la cámara de producción del material, hace que el hidrógeno se incorpore a la película, provocándose con esto que la densidad de estados en la brecha se reduzca notablemente por varios órdenes de magnitud; pudiéndose ahora introducir impurezas al estilo de la contraparte cristalina. Si bien el silicio amorfo (sin hidrogenar) obtenido por evaporación o por erosión no tiene las características de un buen semiconductor, al incorporársele hidrógeno y trabajando con los parámetros adecuados en la producción, se puede obtener un material con buenas características electrónicas. (Moustakas, 1984; Thompson, 1987).

Existe un método trabajado originalmente por Chittick y colaboradores (1989), donde de una manera natural se incorpora hidrógeno al material producido. El método consiste en la descomposición del gas silano (SiH_4) por medio de una descarga incandescente producido por radiofrecuencia. Este método ha probado

ser el más adecuado para la obtención de a-Si:H de buena calidad opto-electrónica como para usarse en dispositivos (Hirose, 1984). Como el método de descomposición de silano mediante descarga incandescente es el que nosotros usamos para la obtención del a-Si:H, entonces es conveniente analizarlo con más detalle.

Consideremos la siguiente configuración: se tienen dos placas metálicas paralelas en el interior de una cámara de vacío, se introduce silano y posteriormente se aplica un voltaje entre las placas, suficiente como para producir ionización. Una vez que comienza la ionización, tenemos la existencia de un plasma entre las placas; dicho plasma va a estar constituido de electrones libres, iones positivos, moléculas neutras y especies atómicas, pero en conjunto el sistema es neutro. La figura I.1.1 nos permite tener una idea general de la situación que guarda el plasma de la descarga incandescente, respecto de otros tipos de plasmas.

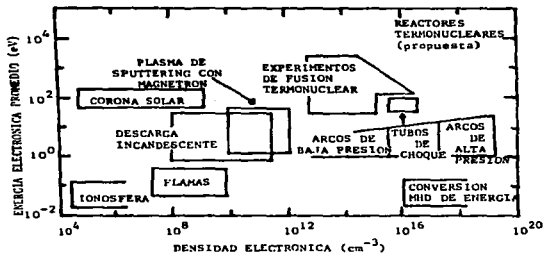


Fig. I.1.1 Densidades y energías promedio de electrones en algunos plasmas (tomado de Sequeda, 1987).

Después de las primeras ionizaciones producidas por el campo externo, las siguientes ionizaciones y producción de radicales son generadas por colisiones inelásticas con los electrones libres. Esto es debido fundamentalmente a que la masa del electrón es muy pequeña

comparada con la de cualquier ión, lo que hace que en un semiciclo de la señal alterna los electrones se aceleren notablemente adquiriendo gran cantidad de energía cinética; mientras que los iones, debido a su gran inercia mecánica, responden poco a la señal externa. Si se supone que cada uno de los constituyentes del plasma sigue una distribución Maxwelliana, entonces los electrones adquieren una temperatura del orden de 10^4 K, mientras que los iones y el gas neutro solo tienen algunas centenas de grados Kelvin (Hirose, 1984). Comúnmente las reacciones en el plasma de silano ocurren a energías en el rango de 2-7 eV, y las ionizaciones ocurren arriba de los 11 eV. Debido a la constante interacción entre electrones y el resto del sistema dentro del plasma, la distribución en energía de los electrones calientes no es exactamente Maxwelliana. Mediciones experimentales muestran que el pico de la distribución se corre ligeramente hacia la región de altas energías respecto a la distribución Maxwelliana. Pero al final de cuentas los electrones poseen suficiente energía como para provocar reacciones o ionizaciones dentro del plasma. En la tabla I.1.1 aparecen energías para reacciones o de producción de iones de procesos probables dentro del plasma de silano.

Una vez que ya se tiene el plasma de silano, la siguiente pregunta se relaciona con la formación misma de la película. Desde el inicio del proceso algunos átomos, moléculas o radicales se adsorberán en el sustrato (que comúnmente está a una temperatura mayor que la ambiente); habrá migración hasta encontrar posiciones estables y de ahí en adelante comenzará la interacción con el plasma, y comenzará propiamente la formación de la película de a-Si:H. En la figura I.1.2 se esquematiza un posible mecanismo de formación de la película, a partir de la reacción de SiH_2 y la subsecuente liberación de H_2 .

Existen otras reacciones que suceden en la película en formación y que, posteriormente, darán las características opto-electrónicas al a-Si:H. Estas se refieren a la formación y pasivación de enlaces sueltos, el cual se supone se lleva a cabo con hidrógeno atómico. En las figuras I.1.3-I.1.5 se esquematizan posibles mecanismos para los procesos anteriores.

REACCION	ENERGIA eV
$e^- + SiH_4 \rightarrow SiH_2 + H_2 + e^-$	2.2
$SiH_3 + H + e^-$	4.0
$Si + 2H_2 + e^-$	4.2
$SiH + H_2 + H + e^-$	5.7
$SiH_2^+ + H_2 + 2e^-$	11.0
$SiH_3^+ + H + 2e^-$	12.3
$Si^+ + 2H_2 + 2e^-$	13.6
$SiH^+ + H_2 + H + 2e^-$	15.3
$Si^{II} + 2H_2 + e^-$	9.5
$SiH^{II} + H_2 + H + e^-$	8.0
$e^- + H_2 \rightarrow 2H + e^-$	4.5

Tabla I.1.1 Energías de algunas reacciones dentro de un plasma de silano. Los asteriscos representan estados excitados que posteriormente decaerán al estado base emitiendo radiación (tomado de Kampas, 1984).

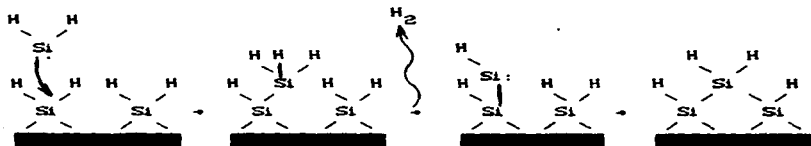


Fig. I.1.2 Posible mecanismo de la formación de la película de a-Si:H con reacción de SiH_2 y liberación de H_2 . (Tomado de Kampas, 1984).

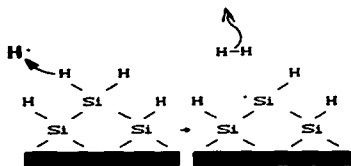


Figura I.1.3 Formación de un enlace suelto en el a-Si:H por remoción de un átomo de hidrógeno al reaccionar con otro átomo de H del ambiente. (Tomado de Kampas, 1984).

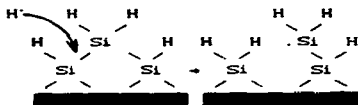


Figura I.1.4 Generación de un enlace suelto en el a-Si:H por ruptura de un enlace Si-Si al reaccionar con hidrógeno atómico. (Tomado de Kampas, 1984).

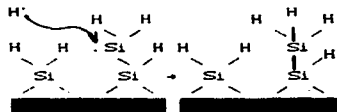


Figura I.1.5 Pasivación de un enlace suelto en el a-Si:H por reacción con hidrógeno atómico. (Tomado de Kampas, 1984).

Como se puede esperar de un sistema fuera del equilibrio, como es el plasma, y donde además muchos iones que llegan a la superficie tienen suficiente energía como para producir erosión (Koenig y Maissel, 1970); el material que se forme tendrá una gran cantidad de defectos, no solo estructurales y del tipo de enlace suelto; sino además defectos a escala mayor como micro-agujeros (~10Å de diámetro), donde es muy probable que el hidrógeno exista en forma molecular (Graebner, et al., 1985). En algunos casos se ha encontrado una estructura de tipo columnar en la dirección de crecimiento de la película, surgida posiblemente por usar sustratos a bajas temperaturas (Chenevas, 1984). Un material con gran cantidad de este tipo de defectos macroscópicos, es considerado comúnmente como no útil para fabricación de dispositivos; cualquiera que sea el método de obtención

del material (Knights, 1984).

Pero, en general, se ha encontrado que el método de descomposición de silano en descarga incandescente con rf es el que produce material con características opto-electrónicas adecuadas para usarse en dispositivos útiles (ver tabla I.1.2).

PROPIEDAD	VALOR TÍPICO
Conductividad en oscuridad	$3 \times 10^{-9} (\Omega \text{cm})^{-1}$
Energía de activación	0.76 eV
Fotoconductividad a 100mW/cm ²	$10^{-3} (\Omega \text{cm})^{-1}$
Brecha óptica	1.7-1.8 eV
Coefficiente de variación térmica de la brecha óptica	$2.7 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$
Movilidad electrónica	0.8-1.0 cm ² /Vs
Movilidad de los hoyos	$(1-5) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Longitud de difusión de los portadores	>1.0 μm
Afinidad electrónica	3.93 eV
Índice de refracción	3.43
Densidad	2.2 gr/cm ³
Densidad de spin	<10 16 spin/cm ³
Contenido de hidrógeno	(10-15)% atómico
Temperatura de cristalización	675°C

Tabla I.1.2 Algunas propiedades físicas del a-Si:H obtenido por descomposición de silano en descarga incandescente con radio-frecuencia (Según Hirose, 1984).

I.2 Sistema de descarga incandescente con radiofrecuencia.

Como ya se comentó en la sección precedente, el método que se ha encontrado produce a-Si:H de buena calidad opto-electrónica, para uso en dispositivos, es el de descomposición de silano en descarga incandescente con una señal alterna. Este método tiene la ventaja, sobre el uso de voltaje constante, de que se puede emplear una gran variedad de sustratos para el depósito del material; desde metales (v.g., acero inoxidable) hasta aislantes eléctricos (v.g., zafiro, silicio cristalino, vidrio de borosilicato de bario (Corning 7030) o vidrio común y corriente). Ver tabla I.2.1 para tener idea de algunas

características de la descarga incandescente.

Densidad de partículas neutras	$3 \times 10^{13} (10^{-3} \text{ torr}) - 3 \times 10^{17} (10 \text{ torr})$
Densidad de partículas cargadas (iones)	$10^9 - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
Camino libre medio entre colisiones	5cm (baja presión) - 5µm (alta presión)
Voltajes aplicados	(20-2000) volts
Densidad de Corriente	(0.1-1.0) mA/cm ²
Energía de electrones	(1-12) eV
Temperatura electrónica	$10^4 - 10^5 \text{ K}$
Temperatura del resto del sistema	10 a 100 veces menor que la temperatura electrónica.
Frecuencia rf	25KHz-13.56MHz
Temperatura sustrato	20-500°C (~500-700°C da policrista.)
Tasa de depósito	100-1000Å/min
Densidad de potencia rf	0.1-2 W/cm ² (Carlson, 1984)

Tabla I.2.1 Características generales en un depósito por descarga incandescente con radiofrecuencia.
(Adaptado de Sequeda, 1987).

En seguida describimos someramente el sistema empleado para la producción del a-Si:H, y donde se puede obtener una gran variedad de materiales amorfos relacionados (para una descripción más detallada ver: Pickin, et al., 1987a).

El sistema de producción es de acoplamiento capacitivo, con un circuito de capacitancia variable para acoplar con la cámara de reacción; de tal manera que la potencia de rf disipada en la cámara sea máxima (Chapman, 1980). El generador de radiofrecuencia (250 Watts) está diseñado para emitir a 13.56MHz; frecuencia que es elegida, mas que por efectos de optimización del proceso, por cuestiones de no interferencia con sistemas de comunicaciones. Un esquema de la cámara de reacción aparece en la figura I.2.1, y un diagrama de todo el sistema de producción de materiales amorfos aparece en la figura I.2.2.

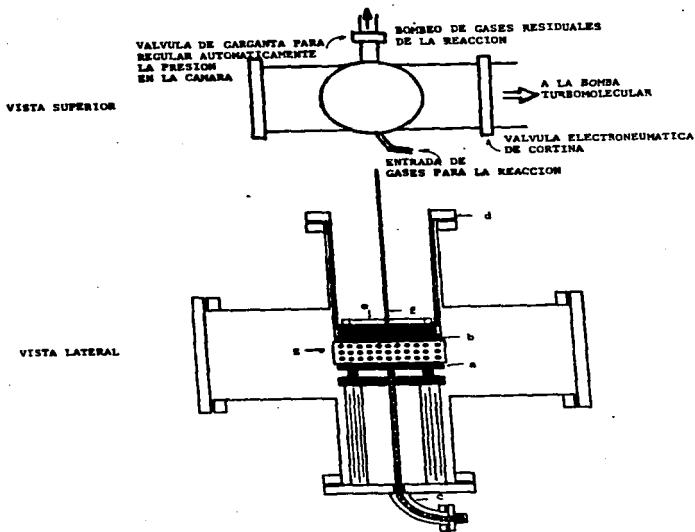


Fig.1.2.1 Cámara de reacción. a y b-electrodos. b-portasustratos. c-entrada de rf. d-brida desmontable para cambiar sustratos. e-calzador. f-termopar. g-anillo metalico para confinar el plasma.

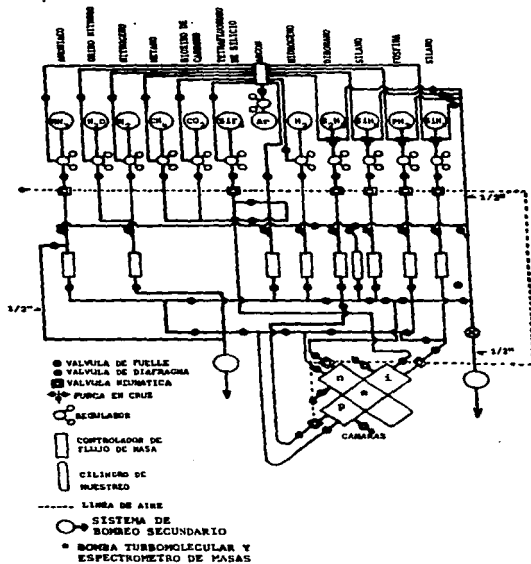


FIG. I. 2. 2 Sistema de producción de materiales amorfos.

Debido a la alta corrosividad de los gases de trabajo, la mayor parte de las piezas que componen al sistema (cámaras de reacción, tubería, válvulas, soldaduras, etc.) son de acero inoxidable. Cada unión y cada soldadura fue revisada minuciosamente con un detector de helio para evitar, en todo lo posible, la existencia de fugas; pues gases tales como la fosfina o el diborano son altamente tóxicos. Si se da el caso de la interrupción de la energía eléctrica, se dispone de válvulas electro-neumáticas que aislan automáticamente a los gases, dejándolos en regiones de las tuberías donde no existe peligro que entre en contacto con el ambiente (el silano es un gas pirofórico: al contacto con el aire se inflama, dando cuarzo como un subproducto, el cual generalmente obstruye válvulas, tuberías o las paletas de las bombas de vacío). En general, en el diseño y construcción del sistema de producción del material, se tomaron las precauciones debidas para evitar alguna catástrofe (ver Pickin, 1967).

Cuando se produce el plasma existe un proceso de erosión provocado por los iones sobre el material previamente depositado en las paredes de las cámaras; esto produciría una contaminación indeseada en el material obtenido. Por esta causa se dispone de tres cámaras de reacción independientes; en una se produce el a-Si:H intrínseco, en otra el de tipo n y en la tercera se produce el a-Si:H de tipo p además de algunos aislantes. En la tabla I.2.2 se presenta una relación de algunos materiales amorfos que se pueden obtener en el sistema mencionado anteriormente, así como de los gases de los que se parte.

Por otro lado, para evitar al máximo la contaminación con gases residuales o por vapores provenientes de algunos sistemas de bombeo, se decidió por el uso de una bomba de vacío del tipo turbomolecular para el vacío base. Con este tipo de bombas, y en un tiempo razonable, se pueden obtener vacíos primarios en las cámaras de reacción del orden de 10^{-7} Torr.

MATERIAL	GASES
C1 a-Si:H	silano
C2 a-Si:H tipo n	silano+fosfina
C3 a-Si:H tipo p	silano+diborano
Si microcristalino	silano+hidrógeno
carburo de silicio-a	silano+metano
óxido de silicio-a	silano+óxido nítrico
óxido nítrico de silicio-a	silano+nitrógeno+CO ₂
nitruro de silicio-a	silano+amoníaco o
	silano+nitrógeno
carbón amorfo	metano

Tabla I.2.2 Algunos materiales amorfos que se pueden obtener en el sistema de descarga incandescente. C1, C2 y C3 representan las diferentes cámaras de reacción.

Ahora describimos la forma como obtuvimos una película de a-Si:H intrínseco. Se parte de un vacío primario en la cámara de reacción del orden de 10^{-6} - 10^{-7} Torr. El sustrato (Corning 7059), previamente limpiado con agua desmineralizada y metanol por la técnica de ultrasonido, se lleva a una temperatura entre 250 y 330°C. Se cierra la compuerta para suspender el bombeo de alto vacío, se introduce un flujo de silano a la cámara y se comienza a bombear el gas con otra bomba (comúnmente de paletas o del tipo "roots"). Por medio de controladores automáticos de flujo y de presión, se mantiene un flujo constante de silano entre 0.1 y 10 sccm ("standard cubic centimeter per minute"), y una presión constante de gas en la cámara de reacción típicamente entre 0.1 a 1 Torr. En estas condiciones se empieza a aplicar la señal de radiofrecuencia; usando el circuito acoplador se ajusta la potencia de rf para sostener el plasma (1-10 watts).

Se ha mostrado que con la temperatura de sustrato, flujo y presión de silano, y finalmente la potencia de rf mantenidos en los intervalos mencionados anteriormente, el material obtenido tiene una baja densidad de estados dentro de la brecha de movilidad, por lo que es un material apropiado para la fabricación de dispositivos (Spear y LeComber, 1984). Es necesario aclarar que, dependiendo de la geometría y disposición de los electrodos, algunos parámetros que caracterizan al depósito pueden cambiar apreciablemente; por ejemplo Hirose (1984).

para electrodos separados ~4-5 cm, usa flujos de silano entre 20 y 200 sccm, presiones de gas 0.05-2.0 Torr y potencias de rf de 1-100 watts. Cabe señalar que cada sistema de producción debe caracterizarse individualmente; pero los parámetros propuestos por otros autores pueden servir de guía para comenzar a producir el material.

Una vez obtenido el material, la siguiente etapa es su caracterización y posteriormente la realización de diferentes tipos de experimentos de fotoconductividad sobre dicho material. Detalles acerca de la caracterización y de diferentes tipos de experimentos realizados con el a-Si:H los describimos en el siguiente capítulo.

II MEDICIONES EXPERIMENTALES

En este capítulo describiremos la forma como fueron realizadas las mediciones experimentales en el silicio amorfo; veremos desde el tipo de contactos eléctricos hasta el procedimiento experimental para realizar mediciones de conductividad en oscuridad, fotoconductividad estacionaria y fotoconductividad transitoria desde el estado estacionario.

II.1 Los contactos eléctricos.

El silicio amorfo hidrogenado intrínseco es un material muy resistivo (10^8 - 10^{12} Ω cm en la oscuridad) por lo que, para realizar mediciones eléctricas, es necesario usar aparatos electrónicos especialmente diseñados para estas situaciones. Estos aparatos son los electrómetros y tienen la particularidad de tener una impedancia de entrada muy grande para poder medir caídas de voltaje muy pequeñas en fuentes de muy alta resistencia, poder medir corrientes eléctricas muy pequeñas y poder medir resistencias muy grandes. Estas tareas serían imposibles de realizar con un multímetro usual (ver por ejemplo: Keithley, 1984). En particular nosotros usamos un electrómetro Keithley 610 de doble canal con las siguientes características:

-Programable (Interfaz IEEE-488)

-Mide voltajes desde $1\mu\text{V}$ hasta 200V cd con una impedancia de entrada de $2 \times 10^{13} \Omega$

-Mide corrientes desde 10^{-14} hasta 2 amperes cd

-Mide resistencias desde 10^{-2} hasta $2 \times 10^{12} \Omega$

Un problema inherente a mediciones en sistemas de muy alta resistencia eléctrica, es el bajo nivel de las corrientes eléctricas; y en este aspecto las señales de ruido eléctrico externo cobran gran importancia. Para evitar al máximo las señales de ruido, el sistema a medir tiene que estar dentro de una cámara blindada y aterrizada (debe usarse una buena tierra física); también tiene que usarse cables

blindados del tipo coaxial y, de preferencia, los que usan una capa de grafito entre sus partes concéntricas como lubricante (cables de bajo ruido). Solo por ejemplo diremos que, cuando se está realizando una medida de corriente eléctrica con el electrómetro y si no se usa el cable de bajo ruido, una leve flexión del cable de medición genera una señal de ruido (voltaje triboeléctrico) que muchas veces es más grande que la señal misma que se desea medir; esto se alivia en mucho con el uso de cables lubricados con grafito y teniendo lo más corto y firme posible a cada cable, pues las vibraciones mecánicas (producidas por los sistemas de bombeo, por ejemplo) generan ruidos persistentes.



Fig. II.1.1 Sustrato de vidrio con una película de a-Si:H mostrando contactos eléctricos en geometría coplanar.

En todas las mediciones eléctricas que se hicieron durante la realización del presente trabajo, se usaron contactos eléctricos en una configuración coplanar; esto es, sobre la película de a-Si:H se colocaron dos cintas paralelas de 1cm de longitud cada una y separadas unas veces por 0.5mm y otras veces por 1mm (ver figura II.1.1). El material de las cintas (contactos eléctricos) fue de pintura de plata o de aluminio. En el caso del aluminio, se usó el método de depósito por evaporación al vacío usando una mascarilla adecuada para dar la forma deseada a los contactos. Una vez teniendo los contactos eléctricos es necesario verificar que sean lo más cercano posible a ser contactos óhmicos ("adecuadamente óhmico"); donde la corriente sea aproximadamente proporcional al voltaje aplicado. En la figura II.1.2 aparecen características corriente-voltaje de contactos coplanares sobre a-Si:H intrínseco. En II.1.2a aparece la característica I-V para contactos hechos con pintura de plata. Es importante hacer notar que

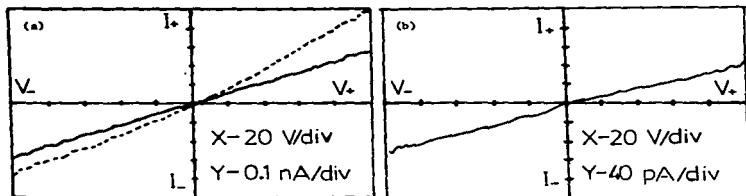


Fig. II.1.2 Característica corriente-voltaje de contactos eléctricos en geometría coplanar. (a) contactos de pintura de plata sobre a-Si:H; (b) de aluminio sobre a-Si:H.

la superficie de la película debe estar limpia antes de depositar los contactos, de lo contrario se obtendría una característica I-V indeseable como se muestra mediante una curva discontinua en la figura II.1.2a. En la figura II.1.2b aparece la característica I-V para contactos de aluminio evaporado. En general, usando pintura de plata o aluminio y estando limpia la superficie de la película, se obtienen contactos eléctricos de calidad óhmica. Cabe aclarar que los efectos de contacto en experimentos de fotoconductividad han quedado descartados, tal como lo han mostrado Kunst y Werner (1985), quienes realizaron experimentos de fotoconductividad transitoria usando contactos de aluminio en configuración coplanar, comparando con resultados de una técnica donde no es necesario el uso de contactos eléctricos ("time-resolved microwave conductivity").

En la configuración de contactos coplanares existe una superficie expuesta al ambiente donde se adsorben moléculas y pueden formar un puente muy conductivo (respecto al a-Si:H) entre los electrodos. Esto da efectos indeseables y la medición final no va a ser característica única del silicio amorfo, sino una combinación con el efecto producido por los gases adsorbidos; estos provocan doblamientos de las bandas en la superficie. El problema debido a los adsorbatos se puede eliminar notablemente y hacer más reproducibles las medidas con un recocido de

la muestra en la oscuridad. En nuestro caso el recocido se hizo de la siguiente manera. Las muestras a medir se calentaron (en oscuridad) a 200°C en un vacío de $\sim 8 \times 10^{-6}$ Torr producido por una bomba turbomolecular durante 30 minutos. Estas condiciones resultan suficientes para eliminar a los gases adsorbidos (Fritzsche, 1985), a la vez que se elimina cualquier efecto producido por las exposiciones anteriores de la muestra a iluminación intensa y prolongada (Wronski, 1984). Para evitar al máximo los problemas de velocidad de enfriamiento (Street, et al., 1987), después de recocer se deja que la muestra se enfríe desde 200°C hasta temperatura ambiente en aproximadamente 2 horas.

II.2 Experimentos realizados con el a-Si:H.

Las mediciones fueron hechas en un sistema como el que se esquematiza en la figura II.2.1.

El sustrato de vidrio (Corning 7050) donde se encuentra la película de a-Si:H se monta sobre un bloque de cobre (con un poco de grasa de vacío para obtener un buen contacto térmico). El bloque contiene en su interior dos calefactores de cartucho conectados en paralelo y un tubo de acero inoxidable que sirve para hacer circular fluidos para enfriar al bloque. Si se desea bajar la temperatura por debajo de la temperatura ambiente se hace circular nitrógeno líquido. Con un termopar de cromel-alumel (tipo K), pegado con pintura de plata sobre la muestra se rastrea la temperatura. El contacto eléctrico de la muestra con el exterior de la cámara se hace con alambre de tungsteno asentado sobre las películas de aluminio y pegadas con pintura de plata; el alambre de tungsteno se conecta inmediatamente con un cable coaxial el cual sale de la cámara a través de un pasamuro eléctrico. Dentro de la cámara de mediciones se coloca un sensor de luz que no está en contacto con el portamuestras. Las conexiones eléctricas para los calefactores y el termopar usan el mismo pasamuros; otro pasamuro se utiliza para el sensor de luz y todos los anteriores son independientes del que se usa para conectar a la muestra.

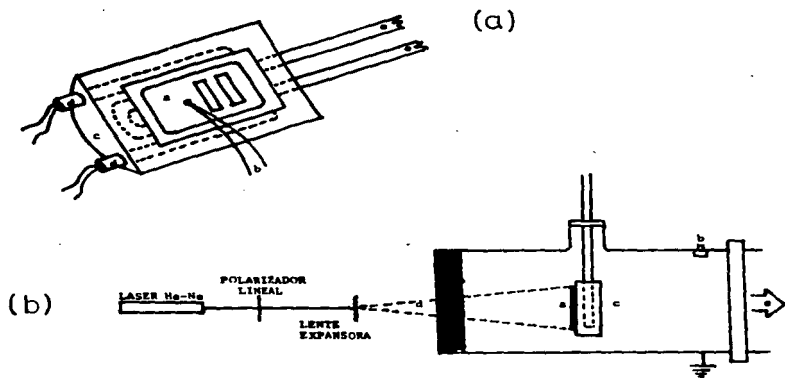


Fig.II.2.1 (a) Portamuestras. a-película de a-Si:H, b-termopar
 c-bloque de cobre, d-calefactores de cartucho, e-tubo
 para hacer circular fluido enfriador.
 (b) Cámara de mediciones y sistema óptico, a-muestra,
 b-medidor de presión, c-portamuestras, d-brida con
 mirilla, e-conexión hacia la bomba turbomolecular.

El tipo de mediciones que se realizaron fueron las siguientes:

a) Medidas de conductividad en oscuridad.

Comúnmente se parte de temperatura ambiente y se calienta la muestra lentamente hasta $\sim 150^{\circ}\text{C}$ (~ 3 grados/minuto); el valor de la temperatura se obtiene a través de un adquisidor de datos (HP-3421A). La muestra, el electrometro y la fuente de voltaje se conectan en serie. El voltaje aplicado a la muestra se fija entre 30 y 40 volts. La corriente eléctrica que pasa por el circuito se mide para diferentes temperaturas, y, por ejemplo, la energía de activación se extrae de una curva de tipo Arrhenius ($\text{Log}(\text{corriente})$ vs $1/T$). Un esquema del

circuito de medición aparece en la figura II.2.2.

b) Fotoconductividad estacionaria.

Este caso es similar al caso anterior, solo que ahora la muestra se ilumina con luz monocromática (luz roja con $\lambda=620\text{nm}$). La luz se obtiene de una lámpara de tungsteno y se usa un filtro de color colocado por fuera y enfrente de la mirilla de la cámara de mediciones. Diferentes intensidades de luz se generan al cambiar, con un variac, el voltaje de alimentación de la lámpara de tungsteno. La intensidad de la luz se mide con un fotodiodo (Infrared Industries Inc., mod. 0001) colocado cerca de la muestra y a la misma distancia que la muestra de la mirilla. La corriente eléctrica que se genera en el fotodiodo, la cual es proporcional a la intensidad de la luz, se mide con el segundo canal del electrómetro. Después de las mediciones se desmonta la muestra y se coloca el fotodiodo en la misma posición en la que estaba la muestra; de esta manera, a una intensidad de iluminación dada, se conoce el valor de la corriente generada en el fotodiodo en las dos posiciones y entonces se calibra el sistema. Es decir, en el proceso de medición de la fotoconductividad en el a-Si:H, a cada señal eléctrica generada en el fotodiodo, le corresponde una intensidad de luz que recibe la muestra (para esto se utilizan tablas de calibración proporcionadas por el fabricante). De esta manera se obtienen resultados de fotoconductividad del a-Si:H a diferentes intensidades de iluminación y diferentes temperaturas. En el apéndice A aparece un listado del programa empleado para controlar al electrómetro con una computadora HP-85 y obtener la conductividad del a-Si:H para diferentes intensidades de iluminación.

c) Fotoconductividad transitoria.

La idea en este tipo de experimentos es la siguiente: se ilumina al a-Si:H durante el suficiente tiempo para alcanzar un estado de equilibrio estacionario. Luego se interrumpe abruptamente la iluminación y se rastrea la forma como evoluciona la conductividad de la muestra en el tiempo. Como el a-Si:H es un material fotoconductor, después de la interrupción de la iluminación, la conductividad tenderá a disminuir en el tiempo. En esta situación hay dos aspectos

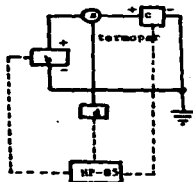


Fig.II.2.2 Circuito para medir la característica corriente-voltaje o corriente contra temperatura. a-muestra, b-electrómetro (Keithley 610), c-fuente de voltaje (Keithley 230), d-adquisidor de datos (HP-8421A). Todos los aparatos son controlados con una computadora (HP-85).

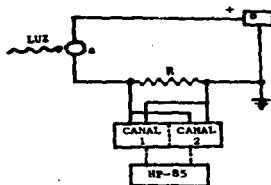


Fig.II.2.3 Disposición experimental para medir señales transitorias en el a-Si:H. La fotocorriente se mide a través de la resistencia R con el voltmetro de alta velocidad (Keithley 194) controlado con la computadora HP-85. a-muestra de a-Si:H. b-fuente de alto voltaje (HP-240A).

diferentes: el cómo medir la variación de la fotoconductividad en tiempos cortos y el cómo interrumpir lo más rápido posible la iluminación. En el primer aspecto, el uso del electrómetro se limita a hacer mediciones en tiempos mayores que un milisegundo. Desde el punto de vista práctico, debido a que el electrómetro que usamos no tiene memoria, el tiempo mínimo para realizar mediciones aumenta apreciablemente (~ 200 ms) debido al tiempo de software necesario para comunicar al electrómetro y a la computadora con el fin de almacenar datos. Para poder hacer mediciones a tiempos aun más cortos, empleamos un voltmetro digital de alta velocidad, con memoria y doble canal (Keithley 194). Este voltmetro tiene una resolución de $10 \mu\text{V}$ y un tiempo mínimo de lectura de $1 \mu\text{s}$, el cual puede ser controlado por computadora (Interfaz IEEE). Debido al bajo nivel de corrientes que se desean medir, se necesitaría una resistencia muy grande para poder obtener caídas de potencial medibles adecuadamente. El problema es que el valor de dicha resistencia no se puede escoger tan grande como se quiera, pues entra en conflicto con la impedancia de entrada del voltmetro ($1.2 \text{ M}\Omega$). Se decidió escoger una resistencia que generara caídas de potencial con una incertidumbre en su valor (debido al acoplamiento con el voltmetro) menor del 10%. Se tomó $R=57 \text{ K}\Omega$; entonces la incertidumbre en el valor del voltaje medido resulta ser $57 \text{ K}\Omega/1200 \text{ K}\Omega$ el cual corresponde a un valor un poco menor al 5%. La disposición experimental para este tipo de mediciones aparece en la figura II.2.3.

Una vez que se interrumpe la iluminación, el voltmetro empieza a medir con el canal 1, el cual se calibra para que tome una lectura cada microsegundo y como memoriza 100 lecturas, entonces barrerá el intervalo de tiempo desde $1 \mu\text{s}$ hasta $100 \mu\text{s}$. El segundo canal es disparado cuando el canal 1 comienza a tomar lecturas, y se calibra para que tome 100 lecturas, una cada $10 \mu\text{s}$ ó cada $100 \mu\text{s}$. Así que haciendo uso de ambos canales, es posible barrer intervalos de tiempo desde 10^{-6} s hasta 10^{-3} s ó desde 10^{-6} s hasta 10^{-2} s. Las lecturas de voltaje son memorizadas por el voltmetro y posteriormente extraídas con la computadora. En el apéndice B aparece el listado del programa utilizado para la realización de este tipo de experimentos.

Por último describiremos la forma como fue interrumpida

abruptamente la iluminación. La idea del experimento es que, una vez que se dejara de iluminar, el estado de oscuridad se mantuviera indefinidamente; entonces el uso de cortadores mecánicos ("chopper") no es adecuado, pues este tipo de dispositivos tienen un disco giratorio que hace periódico el interrumpir de la iluminación. Después de intentar varios mecanismos, finalmente se encontró que al apagar la fuente que alimenta a un láser de He-Ne ($\lambda=632.8\text{nm}$) se obtienen tiempos de transición encendido-apagado (τ) razonables (menores que 5 μs). Hay que aclarar que valores de τ pequeños sólo se encontraron en un láser viejo (marca Spectra Physics, mod 105-1), y no se obtenía lo mismo con un láser nuevo de la misma marca. Para todos los experimentos se empleó el láser viejo. El valor de τ fue medido usando el mismo voltmetro rápido y el fotodiodo IR-9001 (cuyo tiempo de respuesta es menor que 10^{-7}s). En la figura II.2.4 aparecen curvas de apagado de los láseres nuevo y viejo. Nótese que el tiempo de transición encendido-apagado del láser nuevo es más grande que el del viejo, éste último con un valor de τ menor que 5 microsegundos. El valor de τ fue medido en muchas ocasiones, antes y después de realizar cada experimento y siempre se obtenía algo similar a lo que se presenta en la figura II.2.4.

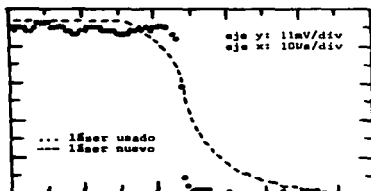


Fig.II.2.4 Caracterización del apagado del láser. La interrupción abrupta de la luz del láser fue captada con un fotodiodo y medido con un voltmetro de alta velocidad.

El haz del láser se hizo pasar por una lente que expandía el haz hasta cubrir totalmente el a-Si:H localizado entre los electrodos (ver figura II.2.1b). En esta disposición, se colocó el fotodiodo en el lugar de la muestra, se midió la intensidad de la luz proveniente del láser (con las mismas condiciones que si se estuviera realizando el experimento); la intensidad máxima de iluminación resultó ser $\sim 4\text{mW/cm}^2$.

Para hacer mediciones de transitorios partiendo de diferentes intensidades de iluminación, se aprovechó el hecho de que el haz del láser sale linealmente polarizada. Entre el láser y la lente expansora se colocó un polarizador lineal con posibilidad de girar alrededor del haz como eje; la intensidad del nuevo haz es $I = I_0 \cos^2(\theta)$ (ley de Malus), donde $I_0 = 4\text{mW/cm}^2$ y θ es el ángulo de giro del polarizador.

En los siguientes capítulos analizamos los resultados de los experimentos descritos anteriormente y los comparamos con modelos que describen adecuadamente el transporte en el a-Si:H.

III CONDUCTIVIDAD EN OSCURIDAD

En este capítulo veremos el proceso de conductividad en oscuridad en el silicio amorfo hidrogenado intrínseco. Proponemos un modelo para la densidad de estados dentro de la brecha del a-Si:H, realizamos cálculos del corrimiento térmico del nivel de Fermi y finalmente analizamos el caso en que la conductividad sea por saltos entre estados localizados.

III.1 Conducción en los estados extendidos.

La conductividad (σ) en los estados extendidos del silicio amorfo la podremos representar de la siguiente manera:

$$\sigma = e\mu_n n + e\mu_p p \quad \text{III.1.1}$$

donde n y p son las densidades de portadores libres, μ_n y μ_p son las movilidades en los estados extendidos de electrones y huecos respectivamente y e es la carga del electrón. El silicio amorfo hidrogenado sin impurezas se comporta como si fuera ligeramente de tipo n (Adler, 1987); luego, en general, $n > p$. También se ha encontrado (Tiedje, et al., 1981; Spear y LeComber, 1984) que $\mu_n \gg \mu_p$; así que la ecuación III.1.1 se aproxima a

$$\sigma = e\mu_n n. \quad \text{III.1.2}$$

La densidad de electrones en la banda de conducción toma la siguiente forma:

$$n = \int_{E_c}^{+\infty} f(E) g(E) dE, \quad \text{III.1.3}$$

donde $f(E)$ es la función de distribución de Fermi-Dirac. $g(E)$ es la

densidad de estados para los estados extendidos y E_c el borde de movilidad para la banda de conducción.

Supongamos por simplicidad que $g(E) \sim cte = g_c$, entonces

$$n = N_c \exp(-E_a/kT), \quad \text{III.1.4}$$

donde $N_c = kTg_c$ es la densidad de estados efectiva en la banda de conducción y $E_a = E_c - E_{F0}$. También podemos suponer que la forma de la DDE en la banda de conducción sea más complicada, digamos que tenga una forma parabólica con la energía, esto hace que $N_c \sim T^{3/2}$ en lugar de ser lineal con T como antes. En el intervalo de temperatura que trabajamos el término exponencial domina el comportamiento en temperatura, así que la suposición de que $g(E) \sim cte$ arriba de E_c es buena en nuestro caso.

En principio uno puede conocer la posición relativa del nivel de Fermi respecto al borde de la banda de conducción via las ecuaciones III.1.2 y III.1.4:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \quad \text{III.1.5}$$

aquí $\sigma_0 = e\mu N_c$ (de aquí en adelante solo nos referiremos a la movilidad electrónica, así que eliminamos el subíndice e y utilizamos únicamente el símbolo μ). La conductividad σ se puede conocer de mediciones experimentales; aplicando un voltaje V sobre la muestra y midiendo la corriente i que pasa por ella. Además se debe conocer la geometría del espécimen a medir, finalmente

$$\sigma = (d/lH)(i/V) \quad \text{III.1.6}$$

donde d y l son la separación y longitud de los electrodos respectivamente y H es el grosor de la película de a-Si:H (para referencia de la geometría ver la figura II.1.1). El grosor de la película se mide con métodos ópticos usando un interferómetro (Angstrom Technology, modelo 980-4020). Así pues, midiendo la conductividad para diferentes temperaturas y de una gráfica del tipo $\log(\sigma)$ contra $1/T$ extraemos el valor de E_a . Un resultado típico aparece en la figura III.1.1.

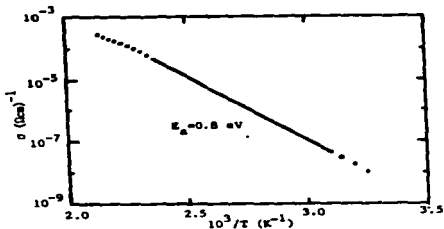


Fig. III.1.1 Conductividad respecto al inverso de la temperatura para una muestra de a-Si:H.

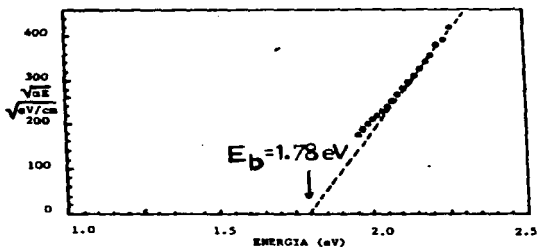


Fig. III.1.2 Obtención de la brecha óptica del silicio amorfo hidrogenado. La extrapolación de la línea discontinua nos da el valor de E_b . (Sánchez, 1988).

Por otro lado, para conocer el tamaño de la brecha (E_b) en el a-Si:H, en la figura III.1.2 presentamos una gráfica de la cual podemos extraer el valor de E_b . El modelo se basa en suponer

transiciones ópticas directas entre bandas y, si éstas tienen forma parabólica, entonces (Mott y Davis, 1979),

$$\alpha(E) \propto (E - E_b)^{1/2} \quad \text{III.1.7}$$

donde α es la absorción óptica y E la energía del fotón incidente. Entonces de una gráfica de $\alpha(E)^{1/2}$ contra E se puede extraer el valor de E_b . De la figura III.1.2 se puede ver que el tamaño de la brecha es muy cercano a 1.8eV.

Los valores de E_a y E_b de las muestras usadas en los experimentos son muy cercanos a los de las muestras cuyas características aparecen en las figuras III.1.1 y III.1.2. Nótese que en este caso la mitad de E_b es mayor que E_a , lo que significa que el nivel de Fermi se localiza arriba del centro de la brecha.

Cabe aclarar que tanto el tamaño de la brecha como el nivel de Fermi pueden cambiar cuando se varía la temperatura (ver por ejemplo: Cody, 1984; Beyer y Overhof, 1984). Una forma de evaluar el corrimiento térmico del nivel de Fermi, respecto al borde de la banda de conducción, es usando la ecuación III.1.5 de la siguiente manera:

$$E_{f_0} = E_c + kT \ln(\sigma/\sigma_0); \quad \text{III.1.8}$$

el valor de σ_0 se ajusta para que la energía de activación tome el valor correcto a una temperatura dada, y el valor de σ se mide para diferentes temperaturas. En la figura III.1.3 aparece una gráfica de resultados experimentales, usando la ecuación III.1.8, de E_{f_0} contra temperatura. Las variaciones son pequeñas (del orden de 1% en el intervalo de temperatura de 300-450K), pero Beyer y Overhof (1984) reportan variaciones más grandes y proponen que estas variaciones pueden explicar la regla de Meyer-Neldel (ver introducción a este trabajo).

Se puede realizar un cálculo y conocer cuál sería el corrimiento térmico del nivel de Fermi (a veces también se le denomina corrimiento estadístico). El cálculo se basa en el hecho de que el número total de electrones (n_T) en una muestra es independiente de la temperatura; esto es,

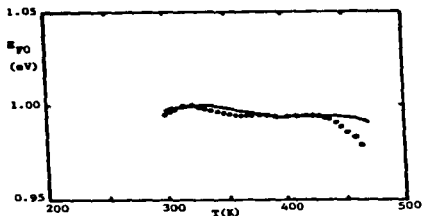


Fig.III.1.3 Corriente térmica del nivel de Fermi para dos muestras diferentes de a-Si:H.

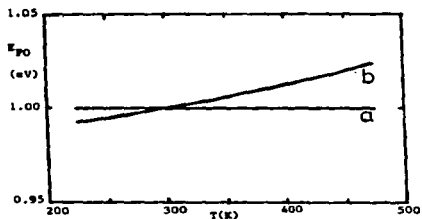


Fig.III.1.4 Cálculo del corriente térmica del nivel de Fermi para dos modelos diferentes de la densidad de estados.

$$n_T = \int_{-\infty}^{+\infty} g(E) f(E) dE$$

III.1.9

donde, como antes, $g(E)$ es la densidad de estados y $f(E)$ la función de distribución de Fermi-Dirac. En particular a $T=0K$ tenemos $f(E)=1$ debajo del nivel de Fermi y $f(E)=0$ arriba de dicho nivel, entonces

III.1.9 se transforma en

$$n_T = \int_{-a}^{+a} g(E) f(E) dE = \int_{-a}^{E_V} g(E) dE + \int_{E_V}^{E_{F0}} g(E) dE. \quad \text{III.1.10}$$

Igualando los resultados de III.1.9 y III.1.10 y acomodando términos tenemos:

$$\int_{E_{F0}}^{E_c} g(E) f(E) dE + \int_{E_c}^{+a} g(E) f(E) dE = \int_{-a}^{E_V} g(E) [1-f(E)] dE + \int_{E_V}^{E_{F0}} g(E) [1-f(E)] dE; \quad \text{III.1.11}$$

como $n = \int_{E_c}^{+a} g(E) f(E) dE$, $p = \int_{-a}^{E_V} g(E) [1-f(E)] dE$ y si definimos

$$N = \int_{E_{F0}}^{E_c} g(E) f(E) dE \text{ y } P = \int_{E_V}^{E_{F0}} g(E) [1-f(E)] dE \text{ como la densidad de electrones}$$

atrapados arriba de E_{F0} y la densidad de huecos atrapados abajo de E_{F0} respectivamente, entonces de III.1.11 obtenemos finalmente el principio de la conservación de la carga en su forma más usual:

$$N+n = P+p. \quad \text{III.1.12}$$

En el caso del a-Si:H intrínseco p es despreciable ante cualquier término de la ecuación III.1.12; al reordenar términos tomando en cuenta esta última condición se llega finalmente al siguiente resultado:

$$n + \int_{E_V}^{E_c} g(E) f(E) dE = \int_{E_V}^{E_{F0}} g(E) dE = \text{constante} = C. \quad \text{III.1.13}$$

En la práctica, cuando se realizan cálculos numéricos, resulta que n en la expresión III.1.13 también se puede despreciar.

El proceso consiste en proponer una forma de $g(E)$ dentro de la brecha, fijar el valor de E_{F0} y T , luego calcular el valor de C usando III.1.13. Posteriormente se cambia T y se ajusta el valor de E_{F0} que genere el mismo valor de C . En la figura III.1.4 aparecen resultados de cálculos de E_{F0} vs T , donde se eligió el valor del nivel de Fermi ($C=300K$) a $1eV$ desde E_V (entonces $E_V=0eV$ y $E_C=1.0eV$). Se eligieron dos formas para $g(E)$; una, la que genera a la curva (a), cuya forma es

$$g_a(E) = g_v \exp(-E/E_2) + N_D \exp[-[(E-E_{D2})/s]^2] + N_D \exp[-[(E-E_{D1})/s]^2] + g_c \exp[-(E_C-E)/E_1] \quad \text{III.1.14}$$

donde $E_1=0.025eV$, $E_2=0.045eV$, $E_{D1}=1.2eV$, $E_{D2}=0.8eV$, $s=0.1eV$, $N_D=10^{18} eV^{-1} cm^{-3}$ y $g_c=g_v=10^{21} eV^{-1} cm^{-3}$. Aquí se está suponiendo que las colas de las bandas son exponenciales y que dos picos de forma gaussiana en el centro de la brecha corresponden a estados de enlace suelto, un pico centrado en $0.8eV$ y otro en $1.2eV$ desde E_V , correspondientes a estados D^0 y D^- respectivamente (ver la introducción a este trabajo para la justificación de la forma de la DDE propuesta). La elección de los valores de los parámetros se justifica posteriormente cuando se vea que esos valores son los que mejor explican resultados experimentales de fotoconductividad estacionaria y transitoria.

La otra forma elegida para $g(E)$, la que genera a la curva (b) en la figura III.1.4, es la siguiente:

$$g_b(E) = g_v \exp(-E/E_2) + N_D \exp[-[(E-E_{D2})/s]^2] + g_c \exp[-(E_C-E)/E_1] \quad \text{III.1.15}$$

que es similar a $g_a(E)$ pero donde se está quitando el pico que correspondería al estado D^- . Se supone que aún en oscuridad, y $T=0K$, algunos estados D^- están ocupados (Mott, 1987), pero en el caso (b) se elimina ese pico para ver la diferencia, además de que otros autores utilizan este modelo para representar a la DDE (Drüsedau, et al., 1987).

Se ve que en el caso (b) existe más variación de E_{F0} con la temperatura que en el caso (a). Se probaron otros valores de los

parámetros que caracterizan a los picos correspondientes a los ES y la forma de las curvas de E_{FO} vs T es muy parecida a las presentadas en la figura III.1.4 para cada caso.

Veamos el problema desde otro punto de vista. Sabemos que el valor del parámetro C, definido por la integral del lado derecho de III.1.13, debe permanecer constante al variar la temperatura (a no ser que la DDE cambiara con la temperatura); pero si ahora tomamos la integral del lado izquierdo de III.1.13 y la seguimos denominando como C entonces podemos hacer que cambie con la temperatura. En la figura III.1.5a presentamos la variación de C respecto de la temperatura para diferentes valores de E_{FO} . La forma de la DDE empleada para los cálculos aparecen en la figura III.1.5b. Ahora la manera de encontrar la forma como varía E_{FO} con la temperatura se encuentra trazando una línea horizontal (es decir, tomar realmente a C como una constante) y ver a una temperatura dada con cuál curva de nivel (E_{FO} dado) se corta la línea horizontal. Nótese de estos resultados que cuando el nivel de Fermi coincide con el mínimo de la densidad de estados (curva con puntos y guiones), E_{FO} permanece constante con la temperatura; lo que coincide con el resultado presentado en la figura III.1.4 (curva a). Analizando con cuidado los resultados mostrados en la figura III.1.5 podemos ver que la tendencia general es que, si el valor inicial de E_{FO} no coincide originalmente con un mínimo en la DDE, entonces al aumentar la temperatura E_{FO} siempre tenderá a moverse hacia un mínimo de la DDE. Como conclusión podemos desprender que si al realizar una medición experimental del corrimiento térmico del nivel de Fermi éste no cambia apreciablemente, entonces dicho nivel debe estar situado muy cerca de un mínimo de la DDE.

Lo expuesto anteriormente nos proporciona la posibilidad de entender procesos de recocido, después de que el material haya sufrido un cambio provocado por agentes externos, por ejemplo que haya sufrido el efecto Staebler-Wronski (donde efectivamente la DDE cambia). En este caso el nivel de Fermi está en alguna posición y después de recocer dicho nivel cambia a otra posición. Al calentar (recocer), el nivel de Fermi tenderá a moverse hacia un mínimo en la DDE; una vez que alcance este mínimo, E_{FO} se amarra y el material queda en una situación más estable. Lo anterior se refuerza con resultados sobre el

efecto Staebler-Wronski y el corrimiento del nivel de Fermi en a-Si:H presentados por Stuke (1987). Se han hecho cálculos (Mendoza y Pickin, 1992), del corrimiento estadístico del nivel de Fermi, usando el modelo de la densidad de estados dada por la ecuación III.1.15 y además usando estadística de doble ocupación que es la apropiada para el caso de los estados de enlace suelto como se verá en el siguiente capítulo. Los resultados son muy parecidos a los presentados aquí para la DDE correspondiente; lo cual indica que el introducir la estadística de Fermi-Dirac o la de doble ocupación no afecta apreciablemente al tipo de resultados para el fenómeno que estamos interesados.

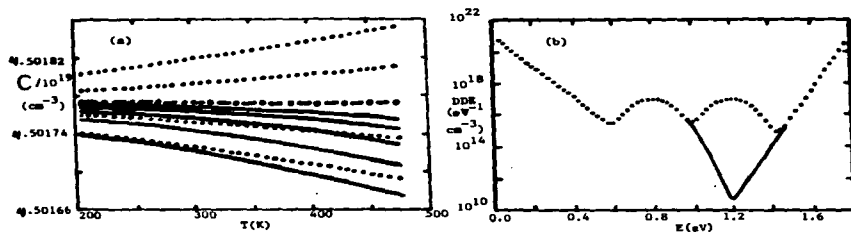


Fig. III.1.5 (a) Variación del parámetro C respecto de la temperatura. Cada curva corresponde a un valor constante del nivel de Fermi. Para cualquiera de los dos conjuntos de cinco curvas los valores del nivel de Fermi, de abajo hacia arriba, son: 0.05, 0.55, 1.00, 1.05 y 1.04. En (b) se presenta la forma de la densidad de estados empleada en el cálculo. Las líneas punteadas en (a) corresponden a la línea punteada en (b). Lo mismo sucede con la línea continua.

III.2 Conducción por saltos.

En un material como el a-Si:H que tiene muchos estados dentro de la brecha, la conducción de portadores no es únicamente por los estados extendidos en la banda de conducción, sino que también puede ser por

los estados localizados dentro de la brecha. Aunque el mecanismo microscópico por el cual se lleva a cabo la conducción en los estados localizados no ha quedado bien establecido, en seguida exponemos el tratamiento propuesto por Mott para este tipo de transporte.

La densidad de estados dentro de la brecha de movilidad es más grande cerca de los bordes de las bandas que en el centro de la brecha; así que, en promedio, la distancia entre estados localizados es más corta cerca de los bordes que en el centro de la brecha. A muy bajas temperaturas hay pocos electrones por arriba del nivel de Fermi, los cuales están fuertemente localizados y la distancia entre estados vecinos es grande. A más altas temperaturas, hay más posibilidades de excitar térmicamente portadores hacia estados más cercanos a los bordes de las bandas, donde la distancia entre estados es más corta. Un proceso de este tipo, donde la distancia promedio que podría saltar un electrón estando en algún estado localizado depende de la temperatura, se le ha denominado saltos de rango variable ("variable-range hopping") y fue propuesto por Mott para explicar procesos de conducción a bajas temperaturas en algunos materiales amorfos (ver por ejemplo: Mott, 1973; Mott y Davis, 1973; Mott, 1987).

Imaginemos estados cercanos al nivel de Fermi (a bajas temperaturas estos estados son los que contribuirían en mayor parte a la conducción). Un electrón que esté atrapado en una trampa tiene cierta probabilidad de salir y brincar a otro nivel de energía, debido a la absorción de energía por interacción con fonones. Un proceso de este tipo fue estudiado por Chandrasekhar (1943) para sistemas estocásticos y la probabilidad de que suceda tal evento resulta ser proporcional a $\exp(-w/kT)$ donde w es la energía mínima necesaria para salir de la trampa. Por otro lado, como los electrones están fuertemente localizados, sus funciones de onda decaen exponencialmente de la forma $\exp(-\alpha r)$, siendo α^{-1} la distancia característica de localización y r la coordenada espacial desde el centro de la trampa. Entonces la probabilidad de que un electrón, estando inicialmente en la trampa a $r=0$, pueda estar en otra trampa localizada a una distancia R va como $\exp(-2\alpha R)$. Luego la probabilidad conjunta de que un electrón estando en una trampa pase a otra, a una distancia R y a una energía w más arriba, va como $\exp(-2\alpha R - w/kT)$. El valor de w puede ser estimado de la

siguiente manera. Muy cerca del nivel de Fermi se tiene una densidad de estados $g(E_{F_0})$. El número de estados disponibles, por unidad de energía, al que puede ir el electrón en una esfera de radio R es $(4/3)\pi R^3 g(E_{F_0})$; y por tanto la separación promedio en energía entre cada estado es $1/[(4/3)\pi R^3 g(E_{F_0})]$. De esta manera $v \sim 1/[(4/3)\pi R^3 g(E_{F_0})]$. La probabilidad de que suceda todo el proceso descrito anteriormente tiene la forma

$$p \sim v_0 \exp(-2\alpha R - v/kT), \quad \text{III.2.1}$$

donde v_0 es una cantidad que depende débilmente de R y T (Mott y Davis, 1979). El proceso anterior tiene máxima probabilidad de ocurrir cuando

$$R = \langle Q / [8\pi g(E_{F_0}) kT] \rangle^{1/4}. \quad \text{III.2.2}$$

La contribución a la conductividad debida a saltos, σ_s , es proporcional a la probabilidad (Mott y Davis, 1979); por lo que conjuntando los resultados de las ecuaciones III.2.1 y III.2.2 tenemos finalmente

$$\sigma_s = \sigma_0 \exp[-(E_0/kT)^{1/4}], \quad \text{III.2.3}$$

con $E_0 \sim 57(\alpha^3 / \ln g(E_{F_0}))$.

En algunas muestras de a-Si:H es posible ver un cambio en la curvatura en gráficas $\log(\text{conductividad})$ vs $1/T$ a temperaturas un poco abajo de la temperatura ambiente. Este cambio de la pendiente en las gráficas de tipo Arrhenius es posible que se deba a un cambio en el mecanismo de conducción y probablemente a un proceso de conducción por saltos. Como el a-Si:H intrínseco se vuelve muy resistivo cuando se baja la temperatura, es muy difícil medir adecuadamente la conductividad a temperaturas inferiores a la ambiente.

IV DESCRIPCIÓN DEL TRANSPORTE DE PORTADORES EN MATERIALES AMORFOS DENTRO DEL ESQUEMA DE LA TEORÍA DEL ATRAPAMIENTO MÚLTIPLE

En el presente capítulo exponemos la teoría del atrapamiento múltiple en la cual se basa el tratamiento que damos posteriormente al caso de la fotoconductividad en el estado estacionario y al caso de la fotoconductividad transitoria. Hacemos una discusión acerca de los centros de recombinación y de la estadística de ocupación de los estados de enlace suelto como centros principales de recombinación, finalmente se plantean las ecuaciones de transporte para el caso del decaimiento desde el estado estacionario.

IV.1 Esquema general del atrapamiento múltiple.

Para simplificar la visualización del proceso que describiremos en seguida, supondremos que sólo existen electrones como portadores.

Se excita al material con luz de frecuencia ν tal que $\nu > E_b/h$, donde E_b es la energía de la brecha prohibida y h la constante de Planck, entonces cada fotón de energía $h\nu$ crea un par electrón-hueco. El exceso de energía, $-(h\nu - E_b)$, que tiene el electrón lo va a perder por interacciones de tipo electrón-fonón hasta quedar en el fondo de la banda de conducción. La energía promedio que posee cada electrón al quedar en equilibrio térmico con la red es del orden de kT . Por otro lado, desde el momento en que se crea el par electrón-hueco, el electrón siente el potencial Coulombiano atractivo del hueco. Si la energía del electrón es suficiente para vencer al potencial Coulombiano, entonces el electrón se alejará indefinidamente del origen de la creación del par; en caso contrario el electrón será atraído y eventualmente se recombinará con el hueco que fue creado simultáneamente ("geminate recombination"). La distancia umbral, a la cual puede suceder cualquiera de los dos procesos mencionados (radio de Onsager), puede ser estimado igualando kT y la energía potencial Coulombiana; así entonces el radio de Onsager, r_0 , resulta ser

$$r_0 = e^2 / 4\pi\epsilon kT$$

IV.1.1

donde, para el caso del a-Si:H, la constante dieléctrica $\epsilon=12$ y a $T=300K$, resulta que $r_0 \approx 50\text{\AA}$. Lo anterior quiere decir que, si después de generado, el electrón no viaja más de 50\AA se recombinará con el mismo hueco con el que fue generado. Si el electrón rebasa los 50\AA de separación del hueco, entonces aquel se difundirá por el material. Que suceda uno o el otro caso en el a-Si:H todavía no queda bien establecido (ver por ejemplo: Street, 1984b; Wilson, 1985).

De aquí en adelante pueden suceder dos cosas importantes. El electrón al difundirse por la banda de conducción puede encontrarse con otro hueco y recombinarse, o encontrarse con una trampa cuyo nivel de energía cae dentro de la brecha prohibida. Para este último caso existen dos alternativas: el electrón es atrapado y retenido cierto tiempo por la trampa, posteriormente es liberado pudiéndose difundir nuevamente por la banda de conducción, o es atrapado por una trampa que funcione como centro de recombinación. Que una trampa sirva como centro de recombinación significa que estando el electrón en este estado, un hueco es atrapado en el mismo estado, completándose así el proceso de recombinación. Se cree que los estados de enlace suelto son centros muy importantes de recombinación en el a-Si:H, esto se verá con más detalle en la siguiente sección. Si el electrón es liberado por la trampa, esto se debe a que recibe energía térmica de la red, y entonces se habla de emisión térmica de electrones por las trampas. El proceso de atrapamiento y emisión térmica de electrones por las trampas se repite muchas veces hasta que el sistema llega a un estado de equilibrio; por tal motivo a este tipo de modelo se la ha denominado de "atrapamiento múltiple".

Por supuesto que un electrón atrapado no necesariamente tiene que ir a la banda de conducción para poder moverse; lo puede hacer por saltos de una trampa a otra. Sin embargo dentro del modelo del atrapamiento múltiple esta posibilidad no se toma en cuenta.

Visto de una manera global, el proceso de atrapamiento de electrones en las trampas ocurre inmediatamente después de la excitación, y el tiempo total resulta ser del orden de picosegundos

(Tiedje y Rose, 1980; Adams, 1981; Tauc, 1984; Tiedje, 1984). Suponiendo la misma sección transversal de captura para todas las trampas, inicialmente éstas se llenarán con electrones siguiendo la misma forma que la densidad de estados (Tiedje y Rose, 1980; Orenstein y Kastner, 1981; Tiedje, 1984). Simultáneamente al proceso de atrapamiento ocurre la emisión térmica de electrones desde las trampas hacia la banda de conducción. Intuitivamente esperamos que los electrones que se encuentran atrapados en estados cercanos al borde de la banda de conducción, tengan mayor probabilidad de ser excitados térmicamente hacia la banda de conducción que los electrones que se encuentran atrapados en estados más profundos; ya que los electrones en estados menos profundos necesitan menor energía térmica para llegar a la banda de conducción que los electrones en estados profundos.

Ahora veamos el mismo fenómeno bajo otras condiciones. Supongamos que el sistema está sometido a un campo eléctrico uniforme y que se inyecta a la banda de conducción un paquete de electrones. Los electrones comenzarán a moverse bajo la influencia del campo pero, conforme transcurre el tiempo, algunos electrones serán atrapados por trampas y retenidos cierto tiempo que dependerá de la profundidad de la trampa. El tiempo de retención del electrón se espera que sea inversamente proporcional a la probabilidad de ser emitido térmicamente; así que el tiempo de retención será mayor entre más profunda sea la trampa. Siguiendo con la evolución del paquete, éste se irá ensanchando en el espacio debido a que los electrones estarán inmovilizados en las trampas durante una gran variedad de longitudes de tiempo. En un semiconductor cristalino, la forma del paquete sería gaussiano cuyo centroide se desplazaría con una velocidad constante a lo largo de la muestra. En materiales amorfos el paquete no es siempre de forma gaussiana y el centroide del paquete no se mueve a velocidad constante. Por tal razón al transporte en materiales amorfos se le ha denominado transporte dispersivo (Pfister y Scher, 1978; Arkhipov, et al., 1979; Orenstein, et al., 1982).

Es claro que, tanto las trampas como los centros de recombinación, tienen un radio de acción en el cual pueden capturar a un electrón. Existe una relación estrecha entre el coeficiente de atrapamiento (recombinación) y el radio de acción R , la cual puede ser establecida

dependiendo del tipo de aproximación que se use. La aproximación depende de si el camino libre medio de los electrones es mayor o menor que R. En el primer caso se usa la aproximación balística (comúnmente empleada en los sólidos cristalinos):

$$b_n = Av_t$$

IV.1.2

donde b_n es el coeficiente de atrapamiento. $A = \pi R^2$ es la sección transversal de captura y v_t la velocidad térmica del electrón. Tal como aparece b_n en la expresión IV.1.2 nos cuantifica el número de electrones que serán atrapados en la unidad de tiempo dada una densidad volumétrica unitaria de electrones.

Para el caso en que el camino libre medio de los electrones sea menor que el radio de acción de los centros de atrapamiento (o recombinación), la relación es menos obvia que IV.1.2 y el análisis tiene que hacerse basado en procesos de difusión. El resultado es (Chandrasekhar, 1943):

$$b_n = 4\pi RD = 4\pi R(kT/e)\mu$$

IV.1.3

donde D es el coeficiente de difusión que está relacionado con la movilidad μ por medio de la relación de Einstein.

En el caso de los materiales amorfos, el uso de la relación IV.1.2 es cuestionable pues, debido al desorden estructural, se espera que el camino libre medio de los electrones sea muy pequeño (del orden de la distancia interatómica). Así que la expresión IV.1.3 para calcular el radio de acción de las trampas, y de los centros de recombinación, para el a-Si:H será la más adecuada.

Resumiendo, una vez que se haya inyectado electrones a la banda de conducción (en particular a nosotros nos interesa la inyección de electrones por medios ópticos), aquellos serán atrapados en las trampas situadas entre E_{fo} y E_c . Simultáneamente comenzará la excitación térmica hacia la banda de conducción. Existirá re-atrapamiento y recombinación de electrones hasta que sea alcanzado cierto estado de equilibrio. Si se mantiene la iluminación sobre la muestra se alcanzará un equilibrio estacionario, en caso contrario el

sistema tenderá a regresar al equilibrio termodinámico.

IV.2 Centros de recombinación.

Como vimos en la sección precedente, existen dos procesos importantes que involucran a los portadores en los estados extendidos y a los estados localizados: el atrapamiento y la recombinación. Como atrapamiento se entendió al proceso, por ejemplo, de que un electrón estando en la banda de conducción es atrapado por una trampa cuyo nivel de energía se localiza dentro de la brecha, pero tal electrón es emitido térmicamente hacia la banda de conducción. Por recombinación se entendió al proceso por el cual un electrón se recombina con un hueco, y donde tal electrón no contribuirá más a la población en la banda de conducción.

Pero ahora surge la cuestión de cómo diferenciar entre los estados dentro de la brecha que se comportan como trampas y los que lo hacen como centros de recombinación. Intuitivamente se puede ver que existe una energía, llamada energía de demarcación E_d , que separa a los estados que actúan como trampas y a los que lo hacen como centros de recombinación (Rose, 1963). Una definición cuantitativa de E_d se dará más adelante (ver capítulo VI), ahora solo proporcionamos la idea cualitativa de este concepto.

Como las trampas y la banda de conducción están constantemente intercambiando electrones, entonces se dice que están en "cuasi-equilibrio" termodinámico. Lo anterior no sucede con los centros de recombinación, los cuales conservan al electrón capturado inicialmente. Ya se había comentado anteriormente que las trampas tienen cierta probabilidad de emitir térmicamente al electrón hacia la banda de conducción, dependiendo de la profundidad de la trampa. La energía de demarcación se define como la energía del estado, el cual tiene la misma probabilidad de emitir térmicamente al electrón como la de capturar un hueco para que se recombine con el electrón. Así pues, según este concepto intuitivo, los estados que se encuentran arriba de E_d son trampas y los estados por debajo de E_d actúan como centros de recombinación.

En el caso particular del a-Si:H, aunque no existe total acuerdo en

la trayectoria de recombinación, si existe consenso general de que los estados de enlace suelto son los centros de recombinación más importantes y, además, son los estados que controlarán las propiedades opto-electrónicas del material (ver por ejemplo: Dersch, et al., 1983; Dersch y Schweitzer, 1983; Morigaki, 1984; Street, 1984b; Crandall, 1984; Schade, 1984; Street, et al., 1984; Shimakawa et al., 1986; Carius, et al., 1987; Schiff, 1987; Werner y Kunst, 1987; Stoddart, et al., 1988).

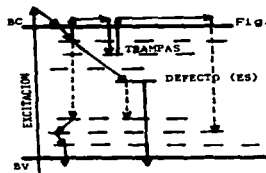


Fig. IV.2.1 Trayectorias principales de atrapamiento y recombinación de un electrón en a-Si:H. Las flechas de líneas discontinuas significan recombinación radiativa, las flechas de líneas continuas significan transiciones no radiativas.

En la figura IV.2.1 aparecen esquematizados algunos posibles procesos de transición propuestos para el a-Si:H. Todas las líneas corresponden a trayectorias que podría seguir un electrón para recombinarse con un hueco. Las líneas discontinuas se proponen como transiciones radiativas, tales resultados se obtienen de experimentos de fotoluminiscencia. La terminación de cada línea discontinua corresponde a que el electrón se ha recombinado con un hueco. Las flechas hacia arriba (excepto la que indica la formación del par electrón-hueco) indican emisión térmica de electrones. Cada raya horizontal dentro de la brecha corresponde a un estado localizado, el número de rayas indica cualitativamente la cantidad de estados; por supuesto que en el caso del a-Si:H los estados forman un continuo dentro de la brecha, y para el caso de los enlaces sueltos la DDE es un pico de cierta anchura.

Ya que se ha hablado de la importancia de los enlaces sueltos,

sería interesante conocer el tipo de estadística que cumplen al ser ocupados por electrones; al menos en equilibrio termodinámico. Esto lo tratamos en la siguiente sección.

IV.3 Estadística en equilibrio termodinámico de los enlaces sueltos doblemente ocupados.

Los enlaces sueltos son defectos que existen en el a-Si:H, y son los que van a determinar la mayoría de las propiedades optoelectrónicas del material. Los enlaces sueltos (ES) son orbitales de enlace no satisfechos, los cuales quedan "flotando" y pueden tomar cualquiera de tres estados diferentes, dependiendo de la posición relativa del nivel de Fermi (Spear y LeComber, 1985). El enlace suelto sin ningún electrón (D^+) el cual está cargado positivamente, el ES con un electrón (D^0) el cual es neutro y el ES con dos electrones (D^-) que posee carga negativa. El consenso general es que el segundo electrón que se le anexa al estado D^0 para convertirse en D^- , está menos ligado que el primer electrón; luego en la escala de energía D^- se encuentra más cercano al borde de la banda de conducción que D^0 , siendo este último un estado profundo dentro de la brecha. La diferencia en energía entre ambos estados se le llama energía de correlación (U), siendo entonces positiva. El valor absoluto de U no está bien establecido, proponiéndose valores desde 0.2eV (Stutzmann, et al., 1987) hasta 0.5eV (Vardeny, et al., 1985). Desde el punto de vista microscópico U se expresa como la diferencia de dos cantidades positivas, $U=U_C-U_R$, donde U_C es la energía de interacción repulsiva Coulombiana entre los dos electrones que ocupan el mismo orbital, y U_R es la energía de reacondo estructural que gana el defecto; esto es, por el hecho de que el ES toma un segundo electrón, el contorno estructural alrededor del orbital se ve modificado y el cambio en energía en la configuración del ES es U_R (Stutzmann, et al., 1987).

Pasemos ahora a encontrar la estadística de ocupación de los enlaces sueltos. En este caso es conveniente utilizar el ensamble gran canónico (ver por ejemplo: Pathria, 1978):

$$f_k = \frac{\sum_j^k N_j \exp[-\beta(E_j - N_j E_{Fo})]}{\sum_j \exp[-\beta(E_j - N_j E_{Fo})]} \quad \text{IV.3.1}$$

donde f_k es la fracción de ocupación, N_j es el número de electrones que están en el estado de energía E_j y $\beta=1/kT$ con k la constante de Boltzmann.

E_j	0	E_D	E_D	$2E_D+U$
N_j	0	1	1	2
ESTADO DEL ES				
CARGA DEL ES	D^+	D^0	D^0	D^-
	+	0	0	-

Fig. IV.3.1 Configuración de los diferentes estados de enlace suelto.

Con la ayuda de la figura IV.3.1 podemos realizar la contabilidad, por lo que para los estados D^- resulta;

$$f(D^-) = 2 \frac{\exp[-\beta(E_D - E_{Fo})] + \exp[-\beta(2E_D + U - 2E_{Fo})]}{1 + \exp[-\beta(E_D - E_{Fo})] - \exp[-\beta(2E_D + U - 2E_{Fo})]} \quad \text{IV.3.2}$$

donde E_D es la posición en energía del estado D^0 .

Para obtener la función de ocupación de los estados D^0 , se utiliza la misma expresión IV.3.1, pero en la contabilización de los estados en el numerador no se toma en cuenta el estado D^- (Stutzmann y Jackson, 1987); así que

$$f(D^0) = 2 \frac{\exp[-(kE_D - E_{F0})]}{\exp[-(kE_D - E_{F0})] - \exp[(k2E_D + U - 2E_{F0})]}$$

IV.3.3

En la figura IV.3.2 aparecen gráficas de las funciones de ocupación para los estados D^0 y D^- . Es obvio que en el caso que se tiene una DDE continua dentro de la brecha, E_D no toma un valor fijo, sino que toma un continuo de valores. Es claro de la figura que la función de distribución no es del tipo Fermi-Dirac, pero que cerca del nivel de Fermi la función de distribución para los estados D^0 y D^- es muy parecida a la del tipo Fermi-Dirac. Nótese que el valor de la función de distribución al nivel de Fermi es mayor que $1/2$. Comparando los resultados presentados en la figura IV.3.2 podemos decir que si trabajamos en la región de energía $E > E_{F0} - U$, entonces resulta indiferente trabajar con la estadística de doble ocupación o la de un solo electrón.

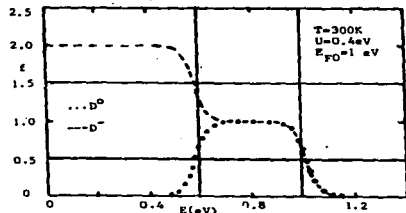


Fig. IV.3.2 Función de distribución para los enlaces sueltos.

IV.4 Planteamiento de las ecuaciones de transporte.

Consideremos el caso en que se ilumina uniformemente una muestra de a-Si:H; esto implica que no esperamos tener dependencia espacial en ninguno de los parámetros que se involucren en el planteamiento del siguiente modelo.

Un hecho que se debe remarcar es que el a-Si:H es ligeramente de tipo n por lo que $n \gg p$; y esto se espera que siga siendo válido aún en la situación en que el material esté bajo iluminación. Fundamentalmente, este hecho hace que el problema de fotoconductividad en el a-Si:H se simplifique notablemente. Se puede desacoplar el problema y tratar a los electrones y huecos de una manera independiente (Pickin, et al., 1987b y 1989). De aquí en adelante consideraremos únicamente a los electrones como los portadores de carga en el a-Si:H intrínseco.

Usamos el hecho de que el número total de electrones (n_T) en una muestra es constante (ver ec. III.1.10). Despreciando a p en comparación con n (ahora n y p son las densidades de electrones y huecos libres, pero no necesariamente en condiciones de equilibrio térmico), tenemos una ecuación equivalente a III.1.13. Derivando respecto al tiempo tenemos

$$\frac{dn(t)}{dt} = - \int_{E_v}^c g(E) \frac{df(E,t)}{dt} dE, \quad \text{IV.4.1}$$

donde, como ahora estamos en una situación fuera del equilibrio, $n(t)$ y $f(E,t)$ son funciones que dependen del tiempo; siendo $n(t)$ la densidad de electrones en la banda de conducción y $f(E,t)$ la función de distribución de electrones dentro de la brecha, la cual no es Fermi-Dirac puesto que es una función que describe una situación fuera del equilibrio.

Ahora tenemos que plantear la ecuación que debe satisfacer $f(E,t)$. Como $f(E,t)$ nos da la ocupación de electrones dentro de la brecha, entonces la variación de $f(E,t)$ en el tiempo tendrá dos componentes fundamentales dentro de la teoría del atrapamiento múltiple. Una

componente que hace que $f(E,t)$ disminuya en el tiempo, que corresponde a la emisión térmica de electrones hacia la banda de conducción; este término será proporcional a una tasa de emisión (a_n) de electrones y a la fracción de electrones ocupando las trampas. La otra componente, que en este caso hace que $f(E,t)$ aumente en el tiempo, debe ser proporcional a la cantidad de electrones disponibles en la banda de conducción, también debe ser proporcional a la fracción disponible de estados dentro de la brecha ($1-f$), finalmente el término del que estamos hablando debe ser proporcional al coeficiente de atrapamiento (b_n); entre más grande sea b_n , más electrones pueden ser atrapados en las trampas y $f(E,t)$ debe aumentar. En conclusión, la variación de $f(E,t)$ respecto del tiempo, quedaría de la siguiente manera:

$$df(E,t)/dt = n(t)b_n[1-f(E,t)] - a_n f(E,t). \quad \text{IV.4.2}$$

Las expresiones IV.4.1 y IV.4.2 constituyen el conjunto de ecuaciones que describen el transporte de electrones dentro de un esquema de atrapamiento múltiple (Kastner y Monroe, 1982).

De la expresión IV.4.2 podemos obtener una relación entre a_n y b_n . En particular dicha ecuación es válida en el equilibrio termodinámico; en tal caso $n=n_0=N_c \exp[-\beta(E_c - E_{F0})]$, la función de distribución corresponde a la de Fermi-Dirac y la derivada se anula. Entonces, como

$$f_0(E) = 1/(1 + \exp[-\beta(E_{F0} - E)]), \quad (\text{Fermi-Dirac}) \quad \text{IV.4.3}$$

de la ecuación IV.4.2 se obtiene

$$a_n = b_n n_0 (1 - f_0) / f_0 = N_c b_n \exp[-\beta(E_c - E)]. \quad \text{IV.4.4}$$

De aquí en adelante todas las cantidades en equilibrio termodinámico se denotarán con el subíndice cero.

Aunque la relación IV.4.4 la obtuvimos para una situación en condiciones de equilibrio termodinámico, teóricamente se ha mostrado que sigue siendo válida en condiciones fuera del equilibrio (Shockley y Read, 1952). Tomando en cuenta la dependencia explícita en energía de a_n (en varios cálculos que se realizarán posteriormente se

considerará que b_n no depende fuertemente de la energía y, de hecho, se tomará como una constante). Se ve que la tasa de emisión térmica de electrones, es mayor entre más cercano esté el estado a E_C ; tal como ya se había propuesto intuitivamente en la sección IV.1.

La ecuación IV.4.4 se escribe comúnmente como $a_n = \nu \exp[-\beta(E_C - E)]$, donde

$$\nu = N_C b_n \quad \text{IV.4.5}$$

y a ν se le llama frecuencia de intento de escape. Las unidades de a_n son de frecuencia, y se espera que a_n^{-1} nos de el valor del tiempo durante el cual la trampa retiene al electrón. Dada la expresión IV.4.4 entonces los electrones en estados profundos serán retenidos por un tiempo mayor que los que están localizados en los estados menos profundos. Ahora, usando la ecuación IV.4.1 y la IV.4.2, haremos explícito el término debido a la recombinación.

Hagamos nuevamente una visualización del proceso que nos interesa. Desde el momento que se excita la muestra con luz se crea una gran cantidad de pares electrón-hueco; algunos de estos portadores estarán en sus bandas de conducción respectivas y otros, la gran mayoría, estarán atrapados dentro de la brecha. Ahora habrá una gran cantidad de electrones entre el nivel de Fermi en oscuridad y E_C , algo similar sucede con los huecos; existirá gran cantidad de ellos entre E_V y E_{F0} . De lo anterior se puede concluir que, bajo el proceso de iluminación, la función de ocupación electrónica f aumentará por arriba de E_{F0} y disminuirá un poco entre E_V y E_{F0} ; lo dicho anteriormente es respecto a la situación en oscuridad. La integral del lado derecho de la ec. IV.4.1 se puede dividir en dos partes, una cuyos límites de integración sean E_V y E_{F0} y la otra con límites E_{F0} y E_C . Trabajamos con la primera integral:

$$\int_{E_V}^{E_{F0}} g(E) \frac{df(E,t)}{dt} dE = \int_{E_V}^{E_{F0}} g(E) \langle n(t) \rangle b_n [1 - f(E,t)] - a_n(E) f(E,t) dE.$$

donde se ha usado la ecuación IV.4.2. Sabemos que $a_n(E)$ disminuye exponencialmente hacia el interior de la brecha por lo que por debajo

de E_{F0} es muy pequeña. Como f es menor que la unidad en este intervalo entonces podemos hacer la siguiente aproximación

$$n(t) b_n (1-f) \approx a_n f \quad \text{IV.4.6}$$

por lo que

$$\int_{E_v}^{E_{F0}} g(E) \frac{df(E,t)}{dt} dE \approx n(t) \int_{E_v}^{E_{F0}} g(E) b_n [1-f(E,t)] dE.$$

Ahora supongamos que el coeficiente de atrapamiento no depende fuertemente de la energía, y que en el intervalo de energía (E_v , E_{F0}) toma un valor constante que denotamos por b_n ; entonces finalmente tenemos que

$$\int_{E_v}^{E_{F0}} g(E) \frac{df(E,t)}{dt} dE \approx b_n n(t) p(t), \quad \text{IV.4.7}$$

donde

$$p(t) = \int_{E_v}^{E_{F0}} g(E) [1-f(E,t)] dE \quad \text{IV.4.8}$$

es la densidad de huecos atrapados dentro de la brecha. Un problema que existe al trabajar con IV.4.7 y IV.4.8 es que es muy difícil conocer la forma de $f(E,t)$ por debajo de E_{F0} , lo anterior se puede compensar parcialmente utilizando el principio de neutralidad:

$$n+N = p+P. \quad \text{IV.4.9}$$

La ecuación IV.4.9 quiere decir que el número total de huecos debajo de E_{F0} igual al número total de electrones arriba de E_{F0} . Aquí n , p , P son cantidades ya definidas anteriormente y

$$N(t) = \int_{E_{Fo}}^{E_c} g(E) f(E, t) dE \quad \text{IV. 4.10}$$

es la densidad total de electrones atrapados dentro de la brecha en el intervalo (E_{Fo}, E_c) . Debido a la gran densidad de estados dentro de la brecha en el a-Si:H, las densidades de portadores libres son despreciables ante la densidad de portadores atrapados; entonces la relación IV. 4. 9 se transforma en

$$N \approx P, \quad \text{IV. 4.11}$$

lo que quiere decir que hay tantos electrones atrapados por arriba de E_{Fo} como huecos por debajo de E_{Fo} .

Haciendo uso de las ecuaciones IV. 4. 1. IV. 4. 7 y IV. 4. 11. tenemos que la ecuación que nos proporciona la razón de cambio en el tiempo de la densidad de electrones libres es,

$$\frac{dn(t)}{dt} = -b_r n(t) N(t) - \int_{E_{Fo}}^{E_c} g(E) \frac{df(E, t)}{dt} dE. \quad \text{IV. 4.12}$$

Las ecuaciones IV. 4. 2 y IV. 4. 12 son un conjunto de dos ecuaciones integro-diferenciales acopladas que al resolverlas nos proporcionan $n(t)$ y $f(E, t)$. Una ecuación del tipo de la IV. 4. 12 fue propuesta por Kastner y Monroe (1982) quienes no justifican en su tratamiento el origen del término de recombinación. De los términos que aparecen del lado derecho de la ecuación IV. 4. 12, $-b_r n(t) N(t)$ o actúa siempre como un término de recombinación, pues hace que $n(t)$ disminuya en el tiempo (ésta es la razón de haber etiquetado a b_r como b_r por debajo de E_{Fo}). El otro término actuaría como de recombinación o de atrapamiento dependiendo del signo de la derivada de $f(E, t)$. En el modelo que estamos proponiendo para el a-Si:H $df(E, t)/dt \leq 0$, por lo que

$$-\int_{E_{F0}}^{E_c} g(E) \frac{df(E,t)}{dt} dE \approx 0.$$

IV.4.13

y es un término que va a hacer que $n(t)$ aumente en el tiempo; de hecho, la expresión IV.4.13 es la que nos da cuenta de la emisión de electrones desde las trampas hacia la banda de conducción.

Hasta ahora hemos dicho que los centros de recombinación van a ser los huecos atrapados por debajo de E_{F0} , pero no hemos dicho cual va a ser la trayectoria de la recombinación. En seguida se propone lo que sería la trayectoria que seguiría un electrón para recombinarse. Como existe evidencia experimental de que los estados de enlace suelto controlan gran cantidad de propiedades opto-electrónicas del a-Si:H, se propone que dichos estados se ven involucrados en la trayectoria de recombinación. Inmediatamente después de la producción de pares electrón-hueco, electrones en la banda de conducción empiezan a ser atrapados en los estados localizados dentro de la brecha. Los estados D^0 atrapan un electrón extra y pasan a ser estados D^- , estos estados D^- se localizan por arriba de E_{F0} . En estas condiciones un electrón en el estado D^- decae y se recombina con un hueco en la banda de valencia; el estado D^- pasa a ser nuevamente un estado D^0 , completándose así el proceso de recombinación. La misma trayectoria de recombinación descrita anteriormente fue propuesta (Stoddart, et al., 1988) para explicar resultados de experimentos de fotomodulación transitoria. En la sección IV.2 se discute un esquema general del proceso y se proporcionan referencias concernientes al mismo.

V FOTOCONDUCTIVIDAD ESTACIONARIA

En el presente capítulo hacemos una exposición del caso de la fotoconductividad en el estado estacionario aplicando la teoría del atrapamiento múltiple expuesta en el capítulo anterior. Obtenemos una fórmula donde aparece de una forma explícita la densidad de estados en términos de cantidades que se pueden medir experimentalmente. Además explicamos satisfactoriamente algunos resultados experimentales sobre el exponente γ de la fotoconductividad reportados por otros autores y los reportados en el presente trabajo.

V.1 El problema del exponente de la fotoconductividad en el silicio amorfo hidrogenado.

Se dice que un material presenta el fenómeno de fotoconductividad cuando al iluminarlo su conductividad aumenta notablemente respecto a su conductividad en oscuridad.

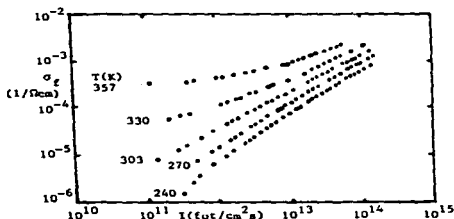


Fig. V.1.1 Fotoconductividad en el a-Si:H vs. I.

En el caso del silicio amorfo hidrogenado la fotoconductividad (σ_p) depende de la temperatura y de la intensidad (I) de iluminación. Experimentalmente se ha encontrado que la fotoconductividad es proporcional a I^γ , siendo γ un exponente que depende de la temperatura y de la intensidad de la luz (Spear, et al., 1974; Zanzucchi, et al., 1977; Huang, et al., 1983). En la figura V.1.1 presentamos algunos de nuestros resultados experimentales de la fotoconductividad en el a-Si:H como función de la intensidad de iluminación para diferentes temperaturas. El valor de γ varía comúnmente entre 1/2 y 1, dependiendo de la temperatura y, en general, del tipo de muestra y de la historia opto-térmica que haya sufrido.

Empíricamente se ha observado que el valor que tome γ , digamos a temperatura ambiente, nos da una indicación de la calidad opto-electrónica del a-Si:H. Se considera que entre más cercano esté γ de la unidad, a temperatura ambiente, de mejor calidad será el material; pero no se ha dado una fundamentación teórica de tal criterio.

Rose (1983) obtuvo por primera vez una relación entre γ y T para explicar la fotoconductividad en algunos semiconductores. Dicha relación la obtuvo al modelar la densidad de estados con una función exponencial de la forma $g(E) = g_c \exp[-(E_c - E)/E_1]$ y así obtiene que, para $kT \ll E_1$,

$$\gamma = E_1 / (E_1 + kT), \quad \text{V.1.1}$$

por lo que el valor de γ se localiza entre 1/2 y la unidad.

Otros autores, modelando la cola de la densidad de estados con una función exponencial, han obtenido relaciones simples entre γ y T dependiendo del tipo de aproximación y del modelo que utilizan en sus cálculos (Kastner y Monroe, 1982; Halpern, 1988). Un problema con la relación V.1.1 es que no se pueden explicar algunos resultados experimentales de γ vs T en el a-Si:H, con un valor único de E_1 , reportados por otros autores (Bhattacharya y Narasimhan, 1983; Ozdemir y Öktü, 1989; Bullot, et al., 1989) y tampoco los reportados en el presente trabajo (ver figura V.3.3). La expresión V.1.1 se podría utilizar si se supone que cualquier forma de la densidad de estados se

puede aproximar localmente con una función exponencial (Rose, 1963); lo que resultaría en que el valor de la energía característica E_1 tomara diferentes valores dependiendo del intervalo de energía dentro de la brecha que se estuviera trabajando. Sin embargo, el uso de la relación V.1.1 pierde sentido si se tiene una región decreciente en la DDE (lo que implicaría tener E_1 negativo). A pesar de lo anterior Aljishi, et al. (1988) analizan resultados de fotoconductividad en aleaciones amorfas de Si-Ge en términos de la ec. V.1.1 y deducen de sus resultados que la DDE es una combinación de una parte exponencial y otra gaussiana. Otros autores también utilizan la relación V.1.1 para analizar sus resultados experimentales en el a-Si:H (ver por ejemplo: Zanzucchi, et al., 1977; Huang, et al., 1983; Arene y Baixeras, 1984).

En las siguientes secciones del presente capítulo haremos un tratamiento de la fotoconductividad estacionaria en el a-Si:H para explicar satisfactoriamente los resultados experimentales de $\gamma(T)$. En este proceso obtendremos información acerca de la densidad de estados; así como estimaciones de los valores del coeficiente de recombinación y de la sección transversal óptica.

V.2 Fórmula de inversión para la densidad de estados y estimación del valor del coeficiente de recombinación.

El estado estacionario, que es el que nos interesa aquí, lo vamos a definir como el estado en el que se encuentra el material al mantenerlo iluminado a una intensidad constante I y en el cual el valor de la conductividad permanece estacionario.

Al mantener la incidencia de fotones sobre el material a una intensidad I , se crean pares electrón-hueco a una tasa de generación G [$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$] dada por la relación

$$G = \alpha \eta I,$$

V.2.1

donde α es el coeficiente de absorción y η la eficiencia cuántica del proceso (numero de electrones excitados por numero de electrones incidentes).

En el estado estacionario la densidad de electrones libres no puede crecer indefinidamente, debiéndose tener entonces un balance con una tasa de recombinación R. Un electrón estando en la banda de conducción se recombina con un hueco en la banda de valencia y no contribuye más a la población de electrones libres.

La condición para el estado de equilibrio estacionario es entonces,

$$G = R,$$

V.2.2

donde el valor de la tasa de recombinación fue deducido en el capítulo anterior, resultando ser igual a $-b_r n^0 n^0$. En dicho capítulo se tiene que la tasa de recombinación depende del tiempo, pero como posteriormente analizaremos el caso en que el sistema evoluciona desde el estado estacionario, entonces tomamos a este estado como el inicial y, por notación, evaluamos a R en $t=0$.

La relación V.2.2 se transforma en

$$G = b_r n^0 \int_{E_{fo}}^{E_c} f(E,0) g(E) dE, \quad \text{V.2.3}$$

donde $f(E,0)$ es la función de distribución en el estado estacionario y se obtiene al resolver la ec. IV.4.2:

$$f(E,0) = b_n n^0 / [b_n n^0 + a_n(E)]. \quad \text{V.2.4}$$

Recordemos que $a_n(E)$ nos proporciona la tasa en que los electrones son enviados desde estados dentro de la brecha hacia la banda de conducción por causa de procesos térmicos. Como ahora el material se mantiene bajo iluminación constante, entonces también es muy probable que algunos electrones desde estados dentro de la brecha pasen a la banda de conducción por excitación óptica. Este tipo de excitación sub-brecha podría ser importante a bajas temperaturas donde la excitación térmica se hace muy pequeña (Kastner y Monroe, 1982) y, en general, ser más importante para estados cercanos al borde de la banda de valencia. Para introducir este efecto proponemos que la emisión de

electrones hacia la banda de conducción conste de dos partes; una debida únicamente a procesos térmicos y que denotamos por $a_n(E)$, la cual está dada por la ec. IV.4.4, y la otra debida a excitación óptica, que denotamos por a_{no} la cual proponemos sea proporcional a la intensidad de iluminación I (fotones/cm²s);

$$a_{no} = \sigma^n I, \quad V.2.5$$

siendo σ^n la sección transversal óptica correspondiente a dichas transiciones; así pues, lo que suponemos es que

$$a_n(E) = a_n(E) + a_{no}. \quad V.2.6$$

El hecho de introducir el efecto de las transiciones ópticas desde estados dentro de la brecha hacia la banda de conducción, hace que la función de distribución V.2.4 se distorsione y se aleje de ser una función del tipo Fermi-Dirac. Para no alejarnos demasiado de esta condición, trabajaremos en un régimen de iluminación que denominaremos de baja intensidad y que caracterizaremos con la condición

$$b_n(E) \gg a_{no}; \quad V.2.7$$

y por lo tanto la ec. V.2.4 representa una función de distribución del tipo Fermi-Dirac caracterizada por un "cuasi-nivel" de Fermi, $\phi(E)$, definido por

$$\phi(E) = E_c + kT \ln [b_n(E) / N_c]. \quad V.2.8$$

Ahora, haciendo uso de la ec. V.2.3, obtendremos una expresión que nos proporcione de una manera explícita la densidad de estados.

Como ya se discutió, $f(E,0)$ es una función de distribución muy parecida a una del tipo Fermi-Dirac, y en el caso de bajas intensidades de iluminación y no muy altas temperaturas, $f(E,0)$ cae abruptamente a la energía que coincide con el cuasi nivel de Fermi dado por la ec. V.2.8. Entonces la ec. V.2.3 se puede aproximar de la siguiente manera:

$$G = b_p n(CO) \int_{E_{fo}}^{\phi(CO)} f(E, 0) g(E) dE. \quad V. 2. 9$$

Como la relación $n(CO) \sim I^\gamma$ es equivalente a $n(CO) \sim G^\gamma$, entonces

$$\gamma = d[\ln(n(CO))] / d[\ln(G)]. \quad V. 2. 10$$

Aplicando la función logaritmo a la ecuación V. 2. 9:

$$\ln(G) = \ln(b_p) + \ln(n(CO)) + \ln \int_{E_{fo}}^{\phi(CO)} f(E, 0) g(E) dE. \quad V. 2. 11$$

Ahora extraemos la derivada logarítmica dada por V. 2. 10 de V. 2. 11 a temperatura constante:

$$\gamma^{-1} = 1 + \frac{\frac{d[\phi(CO)]}{d[\ln(n(CO))]} \frac{d}{d[\phi(CO)]} \int_{E_{fo}}^{\phi(CO)} f(E, 0) g(E) dE}{\int_{E_{fo}}^{\phi(CO)} f(E, 0) g(E) dE}. \quad V. 2. 12$$

Como

$$\frac{d}{d[\phi(CO)]} \int_{E_{fo}}^{\phi(CO)} f(E, 0) g(E) dE \approx g[\phi(CO)] / 2 + \int_{E_{fo}}^{\phi(CO)} g(E) \frac{\partial f(E, 0)}{\partial \phi(CO)}$$

(se supone que $f(E, 0) = 1/2$ en el cuasi nivel de Fermi) y empleando nuevamente la ec. V. 2. 9 para eliminar a la integral del denominador de V. 2. 12, tenemos que, después de arreglar la ec. V. 2. 12:

$$g[\phi(CO)] \approx (G/b_p n(CO)) [(\gamma^{-1} - 1) / kT]. \quad V. 2. 13$$

La ecuación V.2.13 nos proporciona una relación para obtener la densidad de estados en términos de cantidades que se pueden medir o estimar de resultados experimentales.

La relación dada por la ec.V.2.13 nos proporciona una base para la regla empírica mencionada en la introducción de este capítulo. De dicha relación se ve que si $\gamma \ll 1$ entonces la densidad de estados se hace muy pequeña; valores de γ más pequeñas que la unidad significa tener grandes densidades de estados dentro de la brecha, esta última situación relacionada con una mala calidad opto-electrónica del material.

Lo anterior nos da la posibilidad de caracterizar de una manera relativa al material que se produzca en el laboratorio. Cambiando las condiciones del depósito del material se buscan aquellas que nos den el material con una γ lo más cercana a la unidad posible, lo que querría decir que se ha obtenido un material con pocos estados dentro de la brecha.

Debemos remarcar que el uso de la relación V.2.13 está limitada por las condiciones bajo las cuales fue obtenida; estas condiciones son las de baja intensidad de iluminación (ver la condición V.2.7) y no muy altas temperaturas. Esta última condición no es muy precisa, pues todavía alrededor de temperatura ambiente la función de distribución del tipo Fermi-Dirac cae abruptamente al cuasi-nivel de Fermi; así que podríamos decir que la ec.V.2.13 es válida para temperaturas menores o iguales que la temperatura ambiente.

Por otro lado, con el uso de la relación V.2.13, podemos hacer una estimación burda del coeficiente de recombinación b_r para el a-Si:H.

$I/10^{13}$ [fot/cm ² s]	$nCO_2/10^{10}$ [cm ⁻³]
0.598	0.878
0.988	0.832
1.129	0.988
1.202	1.040
1.859	1.482
2.138	1.654
2.514	1.678
3.022	2.187
3.493	2.447

TABLA V.2.1 Valores experimentales de la intensidad de la luz contra densidad de portadores a T=300K (La movilidad se toma igual a 15cm²/Vs).

De la tabla V.2.1 tenemos que para $T=300\text{K}$ y una intensidad de iluminación $I=6.08 \times 10^{12} \text{ fot/cm}^2 \text{ s}$, el valor de $n(\infty)$ es $\approx 6.78 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ y $\gamma^{-1} \approx 1.2$. Si ahora tomamos $\alpha(2\text{eV}) \approx 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (ver por ejemplo: Cody, 1984) y una eficiencia cuántica igual a la unidad, entonces tenemos que $G = \alpha \eta I \approx 1.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Despejando b_r de la ec.V.2.13:

$$b_r = [G/n(\infty)] \{ (\gamma^{-1} - 1) / kT \} / g(\phi(\infty)) \approx 1.6 \times 10^8 / g(\phi(\infty)); \quad \text{V.2.14}$$

ahora, usando la ec.V.2.8, tenemos que el cuasi-nivel de Fermi se localiza $\sim 0.55\text{eV}$ por debajo del borde de la banda de conducción.

Tomando en cuenta los resultados experimentales de la densidad de estados obtenidos por Spear y LeComber (1984) para la parte media de la brecha del a-Si:H (dicha región de energía es la que nos interesa por este momento); la cual varía entre $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, tenemos finalmente que de la ec.V.2.14 resulta que el valor del coeficiente de recombinación se localiza en el intervalo $10^{-8} - 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$.

V.3 Modelaje de la densidad de estados para explicar resultados experimentales del exponente $\gamma(T)$.

En esta sección trabajaremos con una formulación equivalente del problema de la fotoconductividad estacionaria que, al compararla con la presentada en la sección anterior, nos permitirá hacer estimaciones del valor de la sección transversal óptica. Usando la presente formulación realizaremos cálculos para conocer la dependencia con la temperatura del exponente γ para diferentes formas propuestas para la densidad de estados del a-Si:H.

Hacemos uso de la condición de neutralidad expresada en la forma de la ecuación IV.4.11:

$$\int_{E_v}^{E_{fo}} g(E) [1 - f(E, 0)] dE = \int_{E_{fo}}^{E_c} g(E) f(E, 0) dE. \quad \text{V.3.1}$$

ahora sustituimos V.2.4 en V.3.1 y hacemos $a_n(E) \approx a_{no}$ para $E < E_{fo}$; después de arreglar los términos se obtiene

$$\left[\frac{a_{no}}{a_{no} + b_r n(O)} \right] \int_{E_v}^{E_{fo}} g(E) dE = \int_{E_{fo}}^{E_c} g(E) f(E, O) dE, \quad V.3.2$$

donde, como se definió en la sección IV.4, b_r es el valor de b_n por debajo de E_{fo} y lo llamamos coeficiente de recombinación.

En el régimen de baja intensidad de iluminación en el que estamos trabajando, hacemos $b_r n(O) \gg a_{no}$ por lo que reescribimos a la ec.V.3.2 de la siguiente manera:

$$a_{no} \int_{E_v}^{E_{fo}} g(E) dE \approx b_r n(O) \int_{E_{fo}}^{E_c} g(E) f(E, O) dE. \quad V.3.3$$

Si ahora identificamos el lado izquierdo de la relación V.3.3 con la tasa de generación G , entonces la ec.V.3.3 es justamente la ec.V.2.3. Así pues, haciendo que las dos formulaciones (ecs.V.2.3 y V.3.3) sean equivalentes nos lleva a que

$$G \approx a_{no} \int_{E_v}^{E_{fo}} g(E) dE \approx a_{no} C, \quad V.3.4$$

donde hemos definido a la integral como la constante C .

Por otro lado, como $G = \alpha \eta I = \alpha \eta (a_{no} / \sigma^m)$, al comparar con la ec.V.3.4 tenemos finalmente que

$$\sigma^m \approx \alpha \eta / C. \quad V.3.5$$

La relación V.3.5 nos da la posibilidad de estimar un valor para la sección transversal óptica si se conoce el valor de la constante C ; esto lo haremos un poco más adelante cuando se propongan modelos para la densidad de estados, lo que nos permitirá estimar el valor de C .

Proponiendo una forma para la densidad de estados, se sustituye $g(E)$ en V.3.3 y se calcula la dependencia de $n(O)$ con I (realmente obtendríamos una relación entre $n(O)$ y a_{no} , pero en virtud de la relación V.2.5 tendríamos la relación mencionada). Si se satisface la relación $n(O) \sim I^{\gamma}$, entonces el valor de γ se puede extraer de estos resultados y compararlos con los obtenidos experimentalmente; la coincidencia o no entre ambos tipos de resultados nos dará una indicación acerca de la forma de $g(E)$. Nótese que detalles en la forma de $g(E)$, para $E_{\nu} \leq E \leq E_{F0}$, no son relevantes en el modelo que se está proponiendo; pues el valor de la integral del lado izquierdo de la ecuación V.3.3 estará dominado por la densidad de estados cercana a E_{ν} . Esto debido a que, en el caso del α -Si:H, la densidad de estados es mucho más grande cerca de los bordes de las bandas que en la parte media de la brecha. Por ejemplo, si se modela a la densidad de estados cerca de E_{ν} como $g_{\nu} \exp(-E/E_2)$ entonces $C \approx E_2 g_{\nu}$.

En seguida proponemos algunas formas para $g(E)$ arriba del nivel de Fermi, E_{F0} ; calculamos numéricamente la integral involucrada en la ecuación V.3.3 y extraemos el exponente γ de gráficas de $\log(n(O))$ vs $\log(I)$.

Trabajamos con tres formas para la DDE frecuentemente utilizadas en la literatura para el α -Si:H, estas son:

Modelo (a): Colas exponenciales y una distribución gaussiana en el centro de la brecha para modelar la contribución de enlaces sueltos (Crüsedau, et al., 1987).

$$g_a(E) = g_{\nu} \exp(-E/E_2) + N_D \exp[-(E-E_{D2})^2/s^2] + g_c \exp[-(E_c-E)/E_1], \quad V.3.6$$

donde $g_{\nu} = g_c = 10^{21} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$, $N_D = 10^{17} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$, $E_1 = 0.025 \text{ eV}$, $E_2 = 0.045 \text{ eV}$, $E_{D2} = 0.8 \text{ eV}$ y $s = 0.14 \text{ eV}$.

Modelo (b): Cola de la banda de valencia exponencial, forma gaussiana para los ES dentro de la brecha y una distribución gaussiana para la cola de la banda de conducción (la forma gaussiana para la DDE cerca de E_c ha sido usada por Bhattacharya y Narasimhan, 1983).

$$g_b(E) = g_v \exp(-E/E_2) + N_D \exp[-(E-E_{D2})^2/s^2] + g_c \exp[-(E-E_c)^2/E_1^2], \quad V.3.7$$

donde el valor de los parámetros es el mismo que en el modelo (a), excepto E_1 que toma el valor de 0.065eV ó 0.1eV.

Modelo (c): Colas exponenciales y dos gaussianas en el interior de la brecha (McMahon y Xi, 1988; Kočka, 1987).

$$g_a(E) = g_v \exp(-E/E_2) + N_D \exp[-(E-E_{D2})^2/s^2] + N_D \exp[-(E-E_{D1})^2/s^2] + g_c \exp[-(E-E_c)/E_1], \quad V.3.8$$

donde los parámetros toman el mismo valor que en el caso (a), excepto los siguientes: $E_2=0.05eV$, $E_{D1}=1.2eV$ y s que toma el valor de 0.06eV ó 0.1eV.

En los tres modelos propuestos anteriormente se toma $E_v=0eV$, $E_{F0}=1eV$ y $E_c=1.8eV$.

Para extraer el valor de γ a partir de la ecuación V.3.3, es necesario dar valores numéricos a los coeficientes de atrapamiento y recombinación. Por simplicidad tomaremos $b_n = b_r \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$; siendo este valor un límite superior para b_r (ver sección precedente) y un límite inferior para b_n (ver secc. VI.1 ó Mendoza y Pickin, 1989c).

Según la ecuación V.2.5, sería necesario conocer la sección transversal σ^n para realizar los cálculos, pero como por el momento estamos interesados únicamente en el exponente γ , éste se puede conocer de la relación entre nCO y a_{no} ya que a_{no} es proporcional a la intensidad de iluminación I . De hecho, σ^n se puede conocer a partir del presente modelo (Mendoza y Pickin, 1989b) y en la siguiente sección hacemos una estimación del valor de dicho parámetro.

En todos los cálculos que se realizaron se tuvo cuidado de que el valor en oscuridad de n fuera despreciable ante el valor que tomara bajo iluminación; la misma precaución se toma cuando se extrae γ de resultados experimentales.

En la figura V.3.1 aparecen resultados de nCO vs a_{no} para el caso del modelo (c) con $s=0.06eV$, los puntos corresponden a los valores

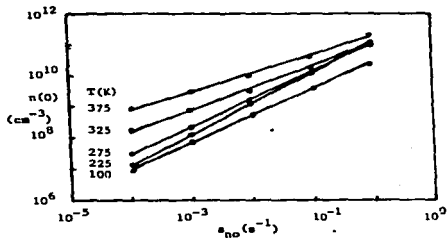


Fig. V.3.1 Valores calculados de $n(O)$ respecto de a_{no} para el modelo (c) con $s=0.05$ eV.

calculados usando la ec. V.3.3 y las líneas continuas a las rectas que se ajustan para obtener el valor de γ (en escala log-log γ es la pendiente de la recta).

Obsérvese que en la escala log-log, las parejas $(a_{no}, n(O))$ no caen exactamente sobre líneas rectas; de hecho, los resultados experimentales tampoco satisfacen esta condición (véase la fig. V.1.1). El valor de γ se ajusta de los resultados experimentales eligiendo las partes rectas en escala log-log y después de haber eliminado la contribución térmica a la conductividad (obsérvese de la figura V.1.1 que debido a que a altas temperaturas la contribución térmica se hace importante, la curva en escala log-log se hace horizontal en la región de bajas intensidades de iluminación).

En las figuras V.3.2a, b y c aparecen, con línea continua, resultados de los cálculos de γ^{-1} vs T para cada modelo, la curva a rayas representa γ^{-1} vs T dado por el modelo de Rose (ver ec. V.1.1) y en el recuadro de cada figura aparece la forma de la densidad de estados empleada en el cálculo.

Para tener idea de la región en energía en la DDE que domina al proceso de fotoconductividad, dada la temperatura y un nivel de iluminación, empleamos el concepto del cuasi-nivel de Fermi para el caso de equilibrio estacionario. Usando la ec. V.2.8 para definir la

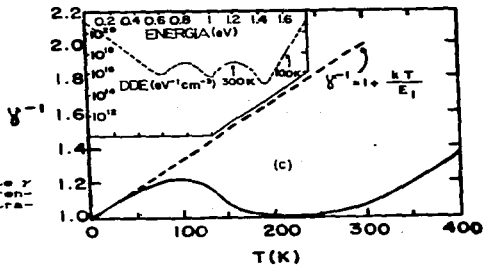
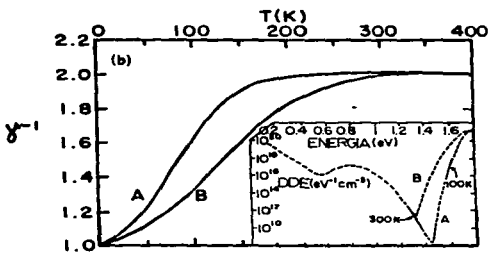
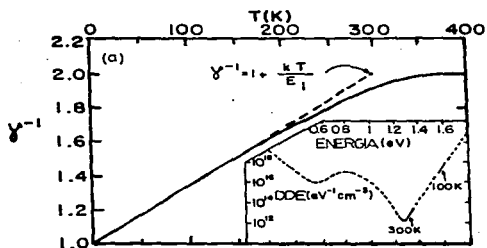


Fig. V.3.2 Valores calculados del exponente γ como función de la temperatura para diferentes modelos de la densidad de estados mostrados en los recuadros.

escala de energía, en los recuadros de las figuras V.3.2a, b y c se muestra, con un segmento de línea continua sobre la DDE, la región que se barre en energía para la temperatura que se muestra (dentro del cálculo la intensidad de iluminación se varia a través de λ_0 desde 10^{-4} hasta 10^{-1}). Dado un nivel de iluminación, bajar la temperatura implica mover a $\phi(\omega)$ hacia E_c , lo mismo sucede a una temperatura fija y aumentando la intensidad de iluminación. Con estos resultados en mente vemos que, para el caso de los modelos (a) y (c) de la DDE, el resultado obtenido por Rose para $\gamma(T)$ efectivamente se reproduce cuando $\phi(\omega)$ barre la región exponencial en la DDE cercana a E_c , que en la gráfica de γ^{-1} vs T corresponde a la región de baja temperatura. Obsérvese que en el caso en que la cola de la DDE cercana a E_c se modela con una gaussiana (fig.V.3.2b), el modelo de Rose no se reproduce en ninguna región; esto debido a que el resultado V.1.1 se obtiene de suponer una forma exponencial para la DDE.

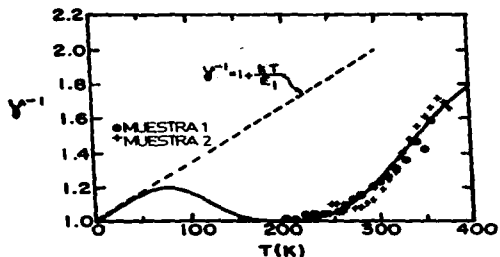


Fig.V.3.3 Valores experimentales del exponente γ como función de la temperatura (puntos y cruces). La línea continua es el resultado del cálculo usando el modelo (c) para la DDE con $\epsilon = 3.08$ eV. La línea discontinua resulta del modelo de Rose.

En la figura V.3.3 se presentan resultados experimentales de γ^{-1} vs T para dos muestras de a-Si:H crecidas en condiciones diferentes. Muestra 1 (muestra 2): presión de silano igual a 500 mTorr (150 mTorr), temperatura del sustrato de 255°C (240°C), densidad de potencia de rf disipada igual a 148 mW/cm² (88 mW/cm²), grosor de la muestra de 3.6 μ m (1 μ m) y energía de activación igual a 0.81 eV (0.79 eV).

Entre los modelos propuestos para la DDE el que mejor reproduce los resultados experimentales es el (c) con $s=0.06$ eV. Compárese los resultados obtenidos para los modelos (a) y (b) (figuras V.3.2a y V.3.2b respectivamente), con los resultados experimentales de la figura V.1.2 y se notará que sería muy difícil hacerlos coincidir. En otras palabras, lo que queremos decir es que es muy improbable que la densidad de estados en el a-Si:H tenga cualquiera de las dos formas propuestas con los modelos (a) y (b), y que es muy probable que la DDE en el a-Si:H tenga la forma propuesta en el modelo (c), al menos dentro del intervalo de energía definido por las presentes condiciones experimentales.

La introducción del pico en la DDE arriba de E_{fo} parece ser necesaria para explicar los resultados experimentales: pues tener una región decreciente en la DDE arriba de E_{fo} no es suficiente para explicar el comportamiento de $\gamma(T)$, tal como sucede con los modelos (a) y (b). Por otro lado ya se ha mencionado que los estados de enlace suelto más probables en el a-Si:H intrínseco son los D^0 y D^- ; en oscuridad los estados completamente ocupados son los primeros y los D^- ligeramente ocupados. Sin embargo, bajo condiciones de iluminación existen muchos electrones disponibles que pueden ser atrapados en los estados D^0 ; creándose así estados doblemente ocupados. Dentro del concepto del cuasi nivel de Fermi, la posición del estado D^0 siempre se encuentra por debajo de E_{fo} en oscuridad, pero tan pronto se ilumina a la muestra, $\phi(CO)$ se mueve hacia E_c (el cuasi nivel de Fermi y E_{fo} coinciden en la oscuridad), y obviamente entre más arriba de E_{fo} se mueva el cuasi nivel habrá más estados D^- (Spear y LeComber, 1985). Esperamos entonces que, bajo condiciones de iluminación, en el a-Si:H intrínseco exista una gran cantidad de estados D^- ; esto se concluye de que para explicar resultados experimentales es necesario asumir la existencia de un pico en la DDE arriba de E_{fo} .

Es necesario volver a remarcar que en el modelo que se ha expuesto, los detalles en la DDE por debajo de E_{fo} no son importantes, y que solamente tiene importancia la forma de la DDE cercana a E_v . En este caso, el que se haya incluido el pico correspondiente al estado D^0 para el modelo (c), tiene que ver con otras suposiciones detrás del modelo de la densidad de estados en el a-Si:H. Como sabemos, el nivel de Fermi tenderá a amarrarse alrededor de un mínimo de la DDE (ver secc. III.1); en base a esto y a lo explicado anteriormente acerca de la relación entre el nivel de Fermi y la existencia de los estados de ES, se propone que las posiciones de los estados D^0 (E_{D^0}) y D^- (E_{D^-}) se localicen de una manera simétrica alrededor de E_{fo} (estamos suponiendo que la anchura de los picos es la misma). La separación que existe en la posición, de ambos tipos de estados es la energía de correlación efectiva U , que en el presente cálculo se tomó como $U=0.4eV$ como lo propone Kočka (1987) o como lo encuentran Stoddart y colaboradores (1988) en experimentos de fotoluminiscencia para el a-Si:H intrínseco. En otras palabras, si se supone la existencia de un pico $0.2eV$ por arriba de E_{fo} (estados D^-), entonces debe existir otro pico $0.2eV$ por debajo de E_{fo} (estados D^0).

Por último comentaremos que con nuestro modelo se pueden explicar adecuadamente los resultados experimentales de $\rho(T)$ presentados por Bhattacharya y Narasimhan (1983), por Ozdemir y Oktü (1989) y por Bullo, et al. (1989).

V.4 Estimación del valor de la sección transversal óptica y obtención de la densidad de estados a partir de resultados experimentales.

Para estimar el valor de σ^m elegimos arbitrariamente $a_{no} = 10^{-12} s^{-1}$; resolviendo la ec. V.3.3 para el modelo (c) con $s=0.08eV$ obtenemos $n(O) = 1.35 \times 10^{10} cm^{-3}$ a $T=300K$ (ver tabla V.4.1). De resultados experimentales para la muestra 1 a $T=300K$ obtenemos que, para el valor calculado de $n(O)$, le corresponde un valor de $I \sim 1.8 \times 10^{13} fot/cm^2 s$ (ver tabla V.2.1), donde se ha tomado $\mu = 15 cm^2/Vs$; por lo tanto

$$\sigma^m = a_{no} / I \sim 5.5 \times 10^{-15} cm^2.$$

V.4.1

Por otro lado, podemos hacer otra estimación independiente del valor de σ^{m} usando la relación V.3.5. Para esto, el valor de la constante C lo estimamos como $\sim E_{20} g_v$ y para el modelo (c) de la DDE, resulta $C \approx 5 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$. También tomamos $\alpha(2eV) \approx 2 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ y $\eta \approx 1$; por lo que finalmente $\sigma^{\text{m}} \approx 2 \times 10^4 \text{cm}^{-1} / 5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3} \approx 4 \times 10^{-16} \text{cm}^2$, valor que no está muy alejado del obtenido anteriormente.

Antes de aplicar la fórmula de inversión (ec.V.2.13) para obtener la DDE a partir de resultados experimentales, vamos a verificar su confiabilidad aplicándola a los resultados numéricos.

Transformamos ligeramente la ec.V.2.13 para obtener la DDE:

$$g(\#CO) \approx g_0 [a_{no} / n(CO)] (e^{\gamma T} - 1) / kT; \quad \text{V.4.2}$$

donde $g_0 \approx 10^{27} \text{cm}^{-6}$ s. Usando la ec.V.4.2 y los valores calculados para $\gamma(T)$, a partir de a_{no} y $n(CO)$, se puede obtener la forma de la DDE y compararla con la DDE usada originalmente en el cálculo. En la tabla V.4.1 aparecen algunos resultados que se emplean para obtener $g(CE)$ para el caso del modelo (c) con $s=0.06eV$.

T=300K	
$a_{no} [s^{-1}]$	$n(CO) [cm^{-3}]$
10^{-4}	7.8×10^7
10^{-3}	3.5×10^8
10^{-2}	1.9×10^9
10^{-1}	1.3×10^{10}
10^0	1.2×10^{11}
$\gamma = 0.758$	

Tabla V.4.1 Resultados que se obtienen al resolver numéricamente la ec.V.3.3 para el modelo (c) de la DDE con $s=0.06eV$.

En las figuras V.4.1a, b y c aparecen gráficas de la forma original de la DDE (línea continua) y la forma de la DDE que se obtiene al usar la fórmula de inversión dada por la ec.V.4.2 (líneas punteadas). Cada conjunto de puntos representa una temperatura fija. Nótese que, en general, la forma original de la DDE se reproduce; pero la reproducción para energías cercanas a E_{po} (correspondientes a alta temperatura) es mala comparada con la reproducción a energías cercanas

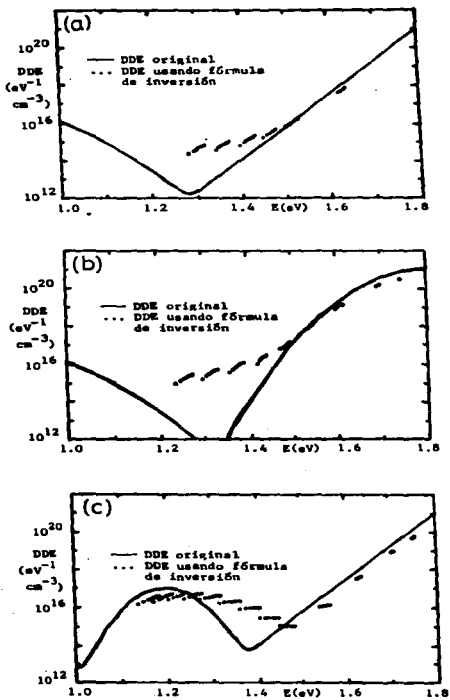


Fig.V.4.1

a E_c (correspondientes a bajas temperaturas); tal vez esto debido a que V.2.13 fue obtenida bajo la suposición de que $f(E,0)$ se corta abruptamente a la energía $\phi(0)$, siendo esta suposición más adecuada para bajas temperaturas (ver comentarios en la secc.V.2).

Teniendo en mente las limitaciones de la fórmula de inversión V.2.13, ahora procedemos a hacer una estimación de la DDE para la muestra 1 usando resultados experimentales. Tomemos $T=300K$. A la intensidad de iluminación $I=3.5 \times 10^{13}$ fot/cm² le corresponde (ver tabla V.2.1) $n(0) \approx 2.4 \times 10^{10}$ cm⁻³ y $\gamma^{-1}=1.2$. Con este valor de $n(0)$ calculamos el nivel de energía dado por la ec.V.2.8, resultando $\phi(0)=1.28$ eV. Luego, como $a_{n_0} = \frac{q}{I} \approx 0.2$ s⁻¹, y al usar la expresión V.4.2 tenemos $g(1.28 \text{ eV}) \approx 5 \times 10^{16}$ cm⁻³ eV⁻¹; este mismo procedimiento se puede seguir para diferentes intensidades de luz y diferentes temperaturas. Una gráfica de este tipo de resultados para la muestra 1 aparece en la figura V.4.2. Obsérvese de estos resultados que la existencia de un máximo en la DDE es notable (en la escala logarítmica la curva se aplanaba un poco, pero al ver los valores numéricos se nota claramente la tendencia del máximo); siendo esto consistente con la suposición original acerca de la forma de la DDE donde se introduce un pico debido a la contribución de los enlaces sueltos a la DDE.

Cabe aclarar que variaciones en el valor de la movilidad nos darían cambios en la forma de la densidad de estados. Un cambio notable lo veríamos en la escala de energía pues, por ejemplo, si suponemos valores más pequeños para la movilidad esto haría que el valor de $n(0)$ aumentara (estamos partiendo de valores experimentales de la conductividad) y por tanto la escala de energía se recorrería hacia valores más cercanos al borde de la banda de conducción. Pero obviamente si conocemos la dependencia de la movilidad con la temperatura, $\mu(T)$ se puede introducir directamente en la fórmula de inversión (y la que nos da la escala de energía) y así poder tomar en cuenta el efecto de la variación de la movilidad en la forma final de la densidad de estados.

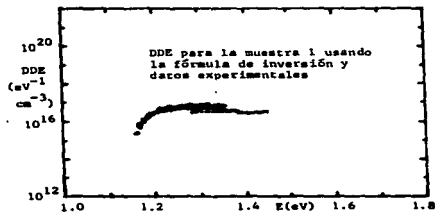


Fig.V. 4.2 Densidad de estados para la muestra 1.

VI FOTOCONDUCTIVIDAD TRANSITORIA

En este capítulo exponemos el caso del decaimiento de la fotoconductividad desde el estado estacionario. El tratamiento dado a dicho fenómeno se basó en la teoría del atrapamiento múltiple expuesta en el capítulo IV. El tipo de información que se puede extraer de este tipo de experimentos es complementaria a la que se puede extraer de experimentos de fotoconductividad estacionaria expuesta en el capítulo precedente; en particular obtenemos valores para los coeficientes de atrapamiento y recombinación.

VI.1 La energía de demarcación.

Una vez que los electrones han sido atrapados en los estados localizados, comienza el proceso de emisión térmica de electrones hacia la banda de conducción. Los electrones que primeramente serán liberados son los que se encuentran en los estados poco profundos; el tiempo en que sucede esto viene dado por $\tau_n^{-1}(E_d)$. Si nos fijamos en el sistema a un tiempo t después de iniciado el proceso, lo que veremos es que existe una energía E_d tal que al tiempo $t = \tau_n^{-1}(E_d)$ los estados localizados arriba de E_d han intercambiado electrones muchas veces con la banda de conducción, y los estados por debajo de E_d no han tenido oportunidad de hacerlo; lo anterior quiere decir que podemos considerar que los estados arriba de E_d se encuentran en "cuasi equilibrio" termodinámico con la banda de conducción, mientras que los estados por debajo de E_d todavía están ocupados porque no han podido intercambiar electrones con dicha banda.

Usando la forma de $\tau_n^{-1}(E)$ dada por la ec. IV.4.4, la energía de demarcación queda definida como

$$E_d(t) = E_c - kT \ln(N_{c0} b_n t) = E_c - kT \ln(\nu t) \quad \text{VI.1.1}$$

donde $\nu = N_{c0} b_n$ es la frecuencia de intento de escape. Nótese que $E_d(t)$

es un nivel que se mueve desde la banda de conducción hacia el interior de la brecha. La energía de demarcación coincide con el borde de la banda de conducción hasta el tiempo t_0 dado por

$$t_0 = \nu^{-1} = 1/N_c b_n, \quad \text{VI.1.2}$$

y se sigue moviendo hacia abajo hasta coincidir con el nivel de Fermi en oscuridad.

El concepto de energía de demarcación, expresado en la ecuación VI.1.1, fue empleado primeramente por Arkhipov y colaboradores (1979) para obtener soluciones analíticas de las ecuaciones de transporte dispersivo en el compuesto vítreo As_2S_3/Sb_2S_3 al excitar al material con pulsos de luz. Posteriormente fue generalizado por Tiedje y Rose (1981), por Orenstein y Kastner (1981b) ["TROK"] y por Monroe y Kastner (1983) para explicar resultados de experimentos de tiempo de vuelo. Sin embargo, Marshall y Main (1983) realizaron simulaciones numéricas usando un sistema de tres niveles de estados localizados, y no encontraron el estado de cuasi equilibrio entre el estado superior y la banda de conducción, porque los electrones tendían preferencialmente a ir a los estados inferiores. Posteriormente Halpern (1985) realizó un análisis cuantitativo del concepto de energía de demarcación dentro de la aproximación TROK, encontrando que el concepto es útil para análisis cualitativo pero lleva a errores cuantitativos en el análisis para energías de algunos kT alrededor de E_d .

Soluciones cualitativas basadas en el concepto de $E_d(t)$ nos van a ser de utilidad para la obtención de cierto tipo de información de resultados experimentales. La idea es la siguiente (Pickin, et al., 1987b, c y 1989). Se ilumina al material durante el tiempo suficiente como para alcanzar el estado estacionario. En estas condiciones se tiene cierta densidad de electrones (los generados ópticamente) que denotamos por $n(t)$ y cierta función de distribución $f(E,0)$ obtenida al resolver la ec. IV.4.2 (en el estado estacionario f no varía en el tiempo):

$$f(E,0) = b_n n(t) / [b_n n(t) + a_n(E)]. \quad \text{VI.1.3}$$

Se generaliza el concepto de nivel de Fermi definiendo un cuasi nivel dependiente del tiempo, $\phi(t)$, de la siguiente manera:

$$n(t) = N_c \exp(-\beta[E_c - \phi(t)]); \quad \text{VI.1.4}$$

entonces $f(E, 0)$, dado por VI.1.3, se transforma en una distribución "cuasi Fermi-Dirac". En este caso

$$f(E, 0) = \frac{1}{1 + \exp(\beta[E - \phi(0)])} \quad \text{VI.1.5}$$

donde el cuasi nivel de Fermi en el estado estacionario, $\phi(0)$, está dado por la relación V.1.8.

Ahora, como $n_0 \ll n(0)$, según la definición V.1.8, resulta que el cuasi nivel de Fermi en el estado estacionario está por arriba del nivel de Fermi en oscuridad. Tenemos el siguiente resultado: si se mantiene un nivel de iluminación, entonces la función de distribución de electrones dentro de la brecha (por arriba de E_{g0}) es del tipo Fermi-Dirac; solo que el nuevo nivel de Fermi se ha desplazado desde E_{f0} hacia E_c . Lo anterior es equivalente a pensar que f , en condiciones de equilibrio estacionario, se ha desplazado sin deformarse hacia el borde de la banda de conducción. Si se corta abruptamente la iluminación entonces el sistema tenderá a regresar al equilibrio termodinámico; las tendencias serán las siguientes: $n(t) \rightarrow n_0$ y $f(E, t) \rightarrow f_0$ (Fermi-Dirac). Por lo tanto la función del tipo cuasi Fermi-Dirac tenderá a ser la de Fermi-Dirac y se espera que al evolucionar en el tiempo su forma no se desvie apreciablemente de la del tipo Fermi-Dirac. En esta evolución temporal el cuasi nivel de Fermi, dado por la ec. VI.1.4, partirá de $\phi(0)$ a $t=0$ y se irá desplazando hacia abajo. Notemos que ahora tenemos dos niveles de energía que evolucionan en el tiempo: $E_d(t) = E_c - kT \ln(N_c/n)$ y $\phi(t) = E_c - kT \ln(N_c/n(t))$.

Vimos anteriormente que al tiempo t_0 $E_d(t)$ coincide con el borde E_c y prosigue su movimiento hacia abajo; al mismo tiempo $\phi(t)$ parte de su posición en el estado estacionario y se mueve hacia E_{g0} . Un momento importante es cuando $E_d(t)$ cruza la posición $\phi(0)$; esto sucede al

tiempo t_1 cuando $E_d(t_1) = \phi(0)$ y resulta ser

$$t_1 = 1/n(0)b_n. \quad \text{VI.1.7.}$$

En su movimiento hacia E_{F0} , E_d y ϕ siguen una de dos alternativas:

$$E_d(t) > \phi(t) \quad \text{para todo tiempo } t > t_1 \quad \text{VI.1.8}$$

que denominamos régimen de recombinación fuerte, o

$$E_d(t) < \phi(t) \quad \text{para todo tiempo } t > t_1 \quad \text{VI.1.9}$$

que denominamos régimen de recombinación débil. Al usar las definiciones de $E_d(t)$ y $\phi(t)$ es fácil demostrar que las condiciones de recombinación fuerte y débil, expresadas por VI.1.8 y VI.1.9 respectivamente, toman la siguiente forma:

$$n(t)b_n t < 1 \quad (\text{recombinación fuerte}) \quad \text{VI.1.10}$$

$$n(t)b_n t > 1 \quad (\text{recombinación débil}) \quad \text{VI.1.11}$$

Para resolver el problema de conocer a $n(t)$ y a $f(E, t)$ necesitamos conocer la forma explícita de la densidad de estados dentro de la brecha. Como se comentó en la introducción de este trabajo, existe un consenso general de que la forma de las colas de la DDE, cerca de los bordes de las bandas, es exponencial. Suponiendo que $g(E) = g_c \exp(E/E_1)$ para la cola de la DDE cerca de E_c , ya se han encontrado soluciones, dentro de la aproximación TROK, al problema del decaimiento de la fotoconductividad desde el estado estacionario (Pickin, et al., 1987b, c y 1989). La solución es

$$n(0)/n(t) = 1 + (b_r/b_n)[n(0)b_n t]^\alpha \quad \text{para } t_0 < t < t_1 \quad \text{VI.1.12}$$

donde $\alpha = kT/E_1 < 1$. Para $t > t_1$, la forma del decaimiento depende del tipo del régimen de recombinación. Para el caso de recombinación fuerte y $t > t_1$,

$$n(t) = [kT / (E_1 + kT)] (b_n t)^{-1}.$$

VI.1.13

Para el caso de recombinación débil y $t \gg t_1$,

$$n(t) = [kT / (E_1 - kT)] (b_n t)^{-1}.$$

VI.1.14

Lo que es importante resaltar de los resultados anteriores, es que el decaimiento al inicio es lento ($t < t_1$), y el decaimiento para $t \gg t_1$ va como t^{-1} en cualquiera de los dos regímenes de recombinación. Se espera que el cambio de una forma del decaimiento (ec. VI.1.12) a otra (ec. VI.1.13 ó VI.1.14) suceda al tiempo t_1 dado por la ecuación VI.1.7. Este hecho nos va a ser extremadamente útil para la obtención del coeficiente de atrapamiento: en una gráfica $\log[n(t)]$ vs $\log(t)$ se trazan líneas asintóticas a la curva para tiempos cortos y largos; el tiempo donde se intersectan ambas rectas se toma como t_1 . Como se conoce $n(0)$ entonces el valor de b_n se calcula con la ec. VI.1.7. Realmente lo que se conoce es la conductividad inicial, $\sigma(0)$, pero $n(0)$ se puede conocer via la relación $n(0) = \sigma(0) / e\mu$. Por el momento se tomará un valor típico de $\mu = 15 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ pero en la siguiente sección se verá que éste es un valor adecuado.

En la figura VI.1.1 aparece la gráfica de conductividad respecto del tiempo. En (a) aparece $\sigma(t)$ vs t en escala lineal, en (b) aparece en escala log-log donde además se marca la forma como se estima el valor del tiempo t_1 .

Al realizar el mismo experimento a diferentes temperaturas se puede obtener la dependencia del coeficiente de atrapamiento con la temperatura (Mendoza y Pickin, 1989c); resultados de este tipo aparecen en la figura VI.1.2. Al parecer existe una ligera dependencia de b_n con la temperatura, pero esto se puede deber a que al calcular b_n no tomamos en cuenta la posible dependencia con la temperatura de la movilidad. Al tomar $\mu(T)$ creciente con la temperatura (cosa que se ha encontrado experimentalmente), el valor calculado de b_n sería aproximadamente constante con la temperatura.

Conociendo el valor del coeficiente de atrapamiento ahora podemos verificar el criterio de recombinación con resultados experimentales en nuestras muestras. Graficamos la cantidad $n(t) b_n t$ que aparece en la

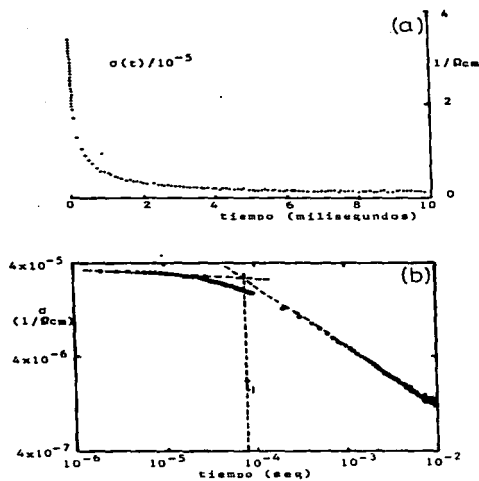


Fig. VI.1.1 Decaimiento de la fotoconductividad desde el estado estacionario en a-Si:H. En (a) se grafica $\sigma(t)$ vs t en escala lineal y en (b) en escala log-log.

relación VI.1.10 ó VI.1.11. El resultado aparece en la figura VI.1.3 y se ve que satisface preferencialmente el criterio VI.1.11; es decir, el material en estudio cae dentro del régimen de recombinación débil pues $n(t) \gg n_0$ para todo tiempo $t > t_1$ y una gran variedad de temperaturas. Aclaramos que la elección del valor de μ no afecta el resultado expuesto pues tomar un valor, por ejemplo, más grande de la

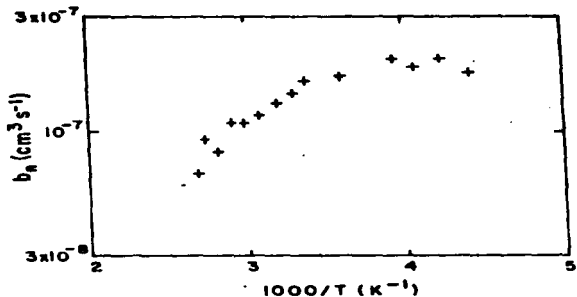


Fig. VI.1.2 Coeficiente de atrapamiento como función de la temperatura.

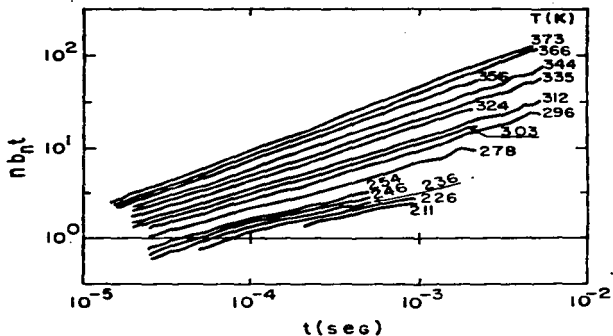


Fig. VI.1.3 Gráfica de $n b_n t$ vs t usando resultados experimentales para $t \ll \tau_n$. Nótese que para la mayor parte de los puntos se satisface el criterio de recombinación débil.

movilidad hace disminuir el valor de $n(t)$ pero hace aumentar en la misma proporción el valor de b_n .

También podemos conocer cómo varía la frecuencia de intento de escape (ν) respecto a la energía en el interior de la brecha. Como $\nu = N_c b_n$ y b_n depende de $n(0)$ (recuérdese que $N_c = kTg(E_c)$ con $g(E_c) = 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$) entonces para cada $n(0)$ calculamos el correspondiente cuasi nivel de Fermi con el uso de la ecuación V.2.8; y al final de cuentas tendremos una relación entre ν y $n(0)$ (ver figura VI.1.4). También se puede hacer estimaciones del radio efectivo de captura R dado por $R = eb_n / 4\pi kT\mu$; algunos valores para R aparecen en la tabla VI.1.1.

$n(0)$	RA/D
373	1.1
344	2.0
312	2.7
303	3.0
254	5.0
226	4.9

Tabla VI.1.1 Estimación de algunos valores del radio efectivo de captura para el a-Si:H.

Como se puede apreciar, con el uso del concepto intuitivo de la energía de demarcación, se puede obtener información acerca de algunos parámetros microscópicos que caracterizan al material.

VI.2 Solución de las ecuaciones de transporte.

Volvamos a plantear la situación que se desea analizar. Se ilumina al material de una manera uniforme con luz de frecuencia mayor que E_b/h , donde E_b es el ancho de la brecha y h la constante de Planck. La iluminación se mantiene hasta alcanzar un estado de equilibrio estacionario, en esta condición la conductividad del material ha aumentado apreciablemente. Posteriormente se interrumpe abruptamente la iluminación y se rastrea en el tiempo la forma como evoluciona la conductividad del material, la cual tenderá a disminuir hasta llegar al valor que debe tener en condiciones de equilibrio termodinámico. Reportes concernientes al problema descrito son pocos; el tratamiento teórico basado en el concepto de energía de demarcación fue hecho por Kastner y Monroe (1982) y resultados experimentales en el a-Si:H con



Fig. VI.1.4 Frecuencia de intento de escape como función de la energía.

explicación de la forma de $n(t)$ ha sido proporcionada por Andreev et al. (1984), Fritzsche e Ibaraki (1985) y Shimakawa et al. (1986).

Como ya se vió en la sección precedente, se puede obtener cierto tipo de información si se usa el concepto de energía de demarcación. Si se desea obtener información cuantitativa acerca de la forma explícita de la evolución de $n(t)$, solo se puede hacer si se supone una forma simple para la DDE (exponencial simple). También se comentó anteriormente que existe cierto criticismo hacia el concepto de energía de demarcación (Marshall y Main, 1983; Halpern, 1985); así que en esta sección resolveremos las ecuaciones de transporte sin recurrir al uso de la energía de demarcación y, además, suponiendo una forma más realista para la DDE.

Para resolver las ecuaciones de transporte, comúnmente se propone una forma para $f(E, t)$ y luego se calcula $n(t)$ (Kastner y Monroe, 1982; Pickin, et al., 1987b, c y 1989). Un método alternativo que desarrollaremos en esta sección se basa en la explotación del conocimiento de la forma experimental de $n(t)$. El uso del conocimiento de $n(t)$ para encontrar la forma de la función de distribución, ha sido reportada por otros autores para otras situaciones experimentales (Gu

y Xu, 1987; Gu, et al., 1988).

Formalmente $f(E,t)$ se puede conocer al resolver la ecuación IV.4.2:

$$f(E,t) = e^{-\int^t (a_n + nb_n) dt'} \left[\int_0^t n(t') b_n e^{\int^t (a_n + nb_n) dt''} dt' + f(E,0) \right] \quad \text{VI.2.1}$$

donde $f(E,0)$ es la función de distribución en el estado estacionario dada por la ec.VI.1.3. Del experimento se conoce la fotoconductividad $\sigma(t)$ y $n(t)$ se calcula con la relación $n(t) = \sigma(t) / e\mu$ (se toma $\mu = 15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$); entonces se substituye el valor de $n(t)$ en la ec.VI.2.1 y se realizan numéricamente las integraciones para poder conocer la forma de $f(E,t)$. Ahora, conociendo la forma de $f(E,t)$, se substituye este valor en la ecuación IV.4.2 y de esta manera obtenemos la forma de la derivada temporal de $f(E,t)$. Resultados de $f(E,t)$ y $df(E,t)/dt$ vs E para diferentes temperaturas y tiempos aparecen en la figura VI.2.1. En (a) aparecen resultados para dos tiempos diferentes y una temperatura fija y en (b) aparecen las funciones vistas a un tiempo dado para dos temperaturas diferentes. En estas gráficas se puede apreciar que la forma de $f(E,t)$ para diferentes tiempos tiene la forma de la función Fermi-Dirac. Se nota que $f(E,t)$ se comporta como si se moviera desde cerca de E_c hacia E_{fo} de una manera rígida, sin deformarse. También se ve que la derivada temporal de $f(E,t)$ es un pico cuando se grafica como función de la energía. Este último resultado nos servirá para encontrar una forma aproximada de $f(E,t)$.

Como sabemos que $df(E,t)/dt$ tiene un máximo respecto a la energía, entonces haremos un análisis de $f(E,t)$ y $df(E,t)/dt$ alrededor de ese máximo. Usamos la relación IV.4.2 y obtenemos la derivada de $df(E,t)/dt$ respecto de la energía:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{df(E,t)}{dt} \right] = -[b_n n(t) + a_n(E)] \frac{df(E,t)}{dE} - f(E,t) \frac{da_n(E)}{dE} \quad \text{VI.2.2}$$

Ahora, en el máximo de $df(E,t)/dt$, la expresión VI.2.2 se anula, y por tanto se satisface la siguiente relación:

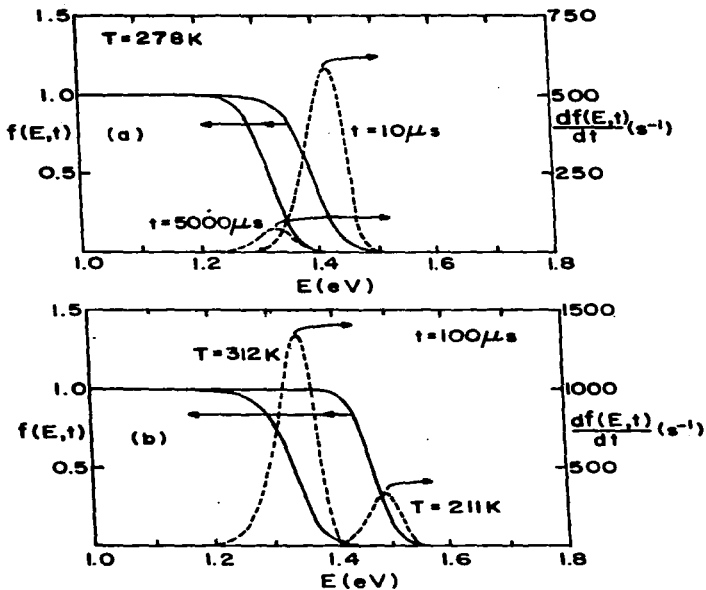


Fig. VI.2.1 Comportamiento, respecto de la energía, de la función de distribución y de su derivada temporal para diferentes tiempos (a) y temperaturas (b).

$$[b_n n(E) + a_n(E)] df(E, t) / dE = -f(E, t) [da_n(E) / dE]. \quad \text{VI.2.3}$$

Estrictamente hablando, la relación VI.2.3 sólo es válida para la energía donde $df(E, t) / dt$ tiene su máximo; si relajamos esta condición y suponemos que VI.2.3 es válida en un intervalo alrededor de dicha energía, entonces podemos integrar la ec. VI.2.3 para obtener una expresión explícita de $f(E, t)$. Integrando respecto a la energía a la ec. VI.2.3 tenemos que

$$f(E, t) = K(t) / [a_n(E) + n(t) b_n], \quad \text{VI.2.4}$$

donde $K(t)$ es una función que depende únicamente del tiempo. Para encontrar el valor de $K(t)$ hacemos una nueva suposición. Teniendo en mente que $f(E, t)$ pudiera comportarse como si fuera del tipo Fermi-Dirac, suponemos que, cuando E coincida con $\phi(t)$, $f(E, t)$ tome el valor de $1/2$. Siendo así entonces al evaluar la ec. VI.2.4 en $E = \phi(t)$ tenemos que, como $a_n[\phi(t)] = n(t) b_n$, $K(t) = n(t) b_n$. Luego

$$f(E, t) \approx n(t) b_n / [n(t) b_n + a_n(E)], \quad \text{VI.2.5}$$

la cual es válida alrededor de la energía donde $df(E, t) / dt$ toma su valor máximo. La expresión VI.2.5 se puede escribir de la siguiente manera,

$$f(E, t) \approx \frac{1}{1 + e^{-\beta(E - \phi(t))}}; \quad \text{VI.2.6}$$

que corresponde a una función de distribución del tipo Fermi-Dirac con un cuasi nivel de Fermi $\phi(t)$ definido por

$$\phi(t) = E_c - kT \ln [N_c / n(t)], \quad \text{VI.2.7}$$

tal como fue propuesto con la ecuación VI.1.4. Como la forma de $f(E, t)$ dada por VI.2.5 (ó VI.2.6) es muy parecida a la que aparece en la figura VI.2.1; entonces proponemos que $f(E, t)$ tome la forma dada por VI.2.5 para todo el intervalo de energía que nos interesa ($E \geq E_{p0}$).

En pocas palabras lo que hemos hecho es que, tomando la forma general para $f(E,t)$ dada por la ec.VI.2.1 (sin aproximaciones) y usando resultados experimentales de $n(t)$, obtuvimos una forma gráfica de $f(E,t)$; ahora, usando esos resultados gráficos, trabajamos para obtener una forma analítica aproximada para $f(E,t)$ (ec.VI.2.5), la cual usaremos más adelante para calcular a $n(t)$ pero ahora proponiendo una forma para la DDE. La coincidencia entre el valor experimental y el calculado de $n(t)$ nos dará confiabilidad y consistencia del método trabajado, además nos proporcionará información acerca de del material en estudio.

Necesitamos la derivada temporal de $f(E,t)$, la cual obtenemos haciendo uso de la ec.VI.2.5:

$$df(E,t)/dt = \langle b_n a_n(E) / [a_n(E) + n(t) b_n] \rangle [dn(t)/dt]. \quad \text{VI.2.8}$$

Al sustituir VI.2.8 en IV.4.12 y despejar $dn(t)/dt$ tenemos que

$$\frac{dn(t)}{dt} = - \frac{b_r n(t) N(t)}{1 + b_n \int_{E_0}^{\infty} g(E) \frac{a_n(E) dE}{[a_n(E) + b_n n(t)]^2}} = D(n). \quad \text{VI.2.9}$$

Para encontrar la dependencia temporal de n se resuelve la ecuación VI.2.9 de la siguiente manera:

$$t = \int_{n(0)}^{n(t)} \frac{dn}{D(n)}. \quad \text{VI.2.10}$$

donde para calcular $D(n)$ es necesario conocer la densidad de estados. Debemos hacer notar que en el resultado final, dado por la ec.VI.2.10, no existe dependencia en el coeficiente de atrapamiento b_n ; ya que en la aproximación seguida para encontrar $f(E,t)$, esa dependencia se cancela al proponer la relación VI.2.5 (recuérdese que $a_n(E) = N_c b_n \exp[-\beta(E_c - E)]$).

Para tener resultados numéricos de n vs t hay que proponer una

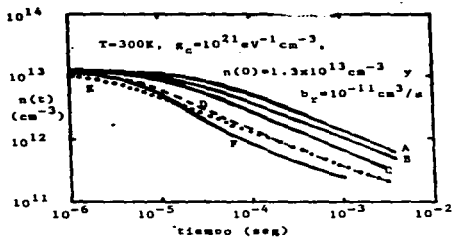
forma de la densidad de estados. En el capítulo anterior se propusieron diferentes formas para las colas de la DDE, se encontró que es necesario considerar la contribución de los enlaces sueltos para explicar resultados experimentales de $\gamma(T)$. Consideramos la siguiente forma para la densidad de estados en la región $E_{p0} < E < E_c$:

$$g(E) = N_D \exp[-(CE - E_{D1})/s] + g_c \exp[(CE - E_c)/E_1], \quad \text{VI.2.11}$$

donde tomamos $E_c = 1.8\text{eV}$, $E_{D1} = 0.025\text{eV}$, $g_c = 10^{21}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ y los parámetros N_D , E_{D1} y s son ajustables. Sustituimos VI.2.11 y VI.2.5 en IV.4.10 para conocer $N(t)$, sustituimos nuevamente VI.2.11 en VI.2.9 para conocer DCn . Al sustituir DCn en VI.2.10 podemos finalmente encontrar a n como función del tiempo. Dentro de este cálculo todavía tenemos un parámetro que queda libre, este parámetro es el coeficiente de recombinación b_r . Por la manera como aparece b_r en las ecuaciones (ver ec. VI.2.9), este parámetro no influye en la forma que tome n como función del tiempo, de hecho, b_r queda como un factor multiplicativo del tiempo; entonces sólo nos dará la escala temporal.

En la figura VI.2.2 aparecen resultados de cálculos numéricos de n vs t para diferentes valores de los parámetros N_D , E_{D1} y s .

Para hacer un poco referencia al tratamiento dado en la sección anterior, supongamos que localmente el decaimiento se puede expresar como $n \sim t^{-\alpha}$, entonces $\alpha = -d \ln Cn(t) / d \ln t$. Una gráfica de $-\alpha$ respecto del tiempo para diferentes temperaturas aparece en la figura VI.2.3. Se ve que existe una transición suave de α , desde valores pequeños para tiempos cortos, hasta valores más grandes para tiempos largos. La transición del decaimiento lento al rápido se hace más abrupto, entre más baja sea la temperatura y se nota que $\alpha \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$, tal como lo predice el resultado encontrado en la sección precedente ($\alpha = kT/E_1$). Conforme se baja la temperatura, la región de transición se recorre hacia tiempos más grandes y el valor del exponente α se recorre hacia -1 . A temperaturas cercanas a la ambiente se ve que existe la tendencia de que α tome un valor cercano a ~ 0.6 , tal como fue encontrado experimentalmente por Shimakawa y Yano (1984) para el a-Si:H en experimentos de fotoconductividad transitoria, desde el estado estacionario, para tiempos mayores que un segundo.



s (eV)	A	B	C	D	E	F	G
E_D (eV)	0.12	0.10	0.15	0.12	0.12	0.12	0.10
$N_D / 10^{18}$ ($eV^{-1} cm^{-3}$)	1	1	1	1	5	1	1

Fig. VI.2.2 Decaimiento desde el estado estacionario de la densidad de portadores. Cada curva fue calculada con los parámetros que caracterizan a la densidad de estados de acuerdo a la tabla adjunta.

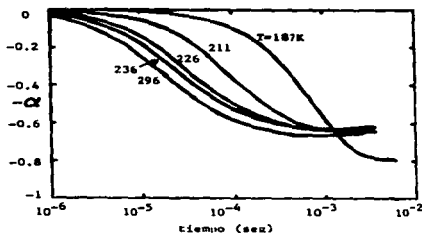


Fig. VI.2.3 Variación del exponente α cuando se supone que localmente se satisface $n \sim t^{-\alpha}$. Los cálculos fueron hechos con los siguientes parámetros: $s=0.12$ eV, $E_{ps}=1.2$ eV y $N_D=10^{18}$ $eV^{-1} cm^{-3}$.

De los resultados expuestos en la figura VI.2.2 se ve que, efectivamente, la forma del decaimiento depende de los valores que tomen los parámetros que caracterizan a la densidad de estados. La idea es ahora ver qué parámetros hacen un buen ajuste entre los resultados experimentales y los cálculos numéricos. Como la cantidad que se puede extraer del experimento es $\sigma(t)$, entonces para comparar con los cálculos es necesario introducir la movilidad μ . Por un lado (ver la introducción de este trabajo) sabemos que, de diferentes resultados experimentales, el valor de μ se localiza más frecuentemente dentro del intervalo $(10-20)\text{cm}^2/\text{Vs}$. Así que el valor de μ lo consideramos dentro de ese intervalo. Como $\sigma(t) = e n(t)$, entonces diferentes valores de μ sólo harán que se recorran los valores de $n(t)$. Es decir, la escala correcta en el eje vertical (eje de las n) nos lo proporcionará un valor adecuado de μ y, por otro lado, la escala correcta en el eje horizontal (eje de los tiempos) nos lo proporcionará un valor adecuado de b_r . La forma correcta de la curva, como ya se comentó anteriormente, nos la dará la elección adecuada de N_D , E_{D1} y s .

Resulta que un valor adecuado para la movilidad es $\mu = 15\text{cm}^2/\text{Vs}$, y este valor sirve para cualquier curva que se desee ajustar. Por otro lado, el valor de b_r se tiene que ajustar para cada valor inicial de $n(t)$. Después de varias pruebas, los valores de N_D , E_{D1} y s que mejor reproducen resultados experimentales son $N_D \sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$, $E_{D1} \sim 1.2\text{eV}$ y $s \sim 0.1\text{eV}$ (véase la figura VI.2.4). Es necesario aclarar que el método de ajuste empleado fue el de prueba y error. Se hicieron una gran combinación de los parámetros N_D , E_{D1} y s y los parámetros cuyas curvas mejor se aproximaban a las curvas experimentales en escala log-log fueron los que se eligieron. Los valores del coeficiente de recombinación (los que nos proporcionan la escala correcta en el eje de los tiempos) aparecen en la figura VI.2.5. En este punto es necesario un comentario. Con los valores de b_r presentados en la figura VI.2.5 y usando la expresión IV.1.2 ó la IV.1.3 para calcular el radio efectivo de recombinación, resulta que es del orden de milésimas de A ; valor que a primera vista es inesperado. De hecho, aún con los valores del coeficiente de recombinación estimados en el capítulo V, los valores del radio de recombinación resultantes son

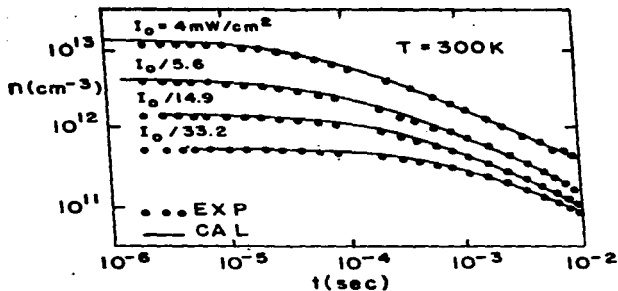


Fig. VI.2.4 Resultados experimentales (puntos) y calculados (línea continua) del decaimiento de la fotoconductividad desde el estado estacionario en el a-Si:H, para diferentes intensidades de iluminación iniciales y la misma temperatura.

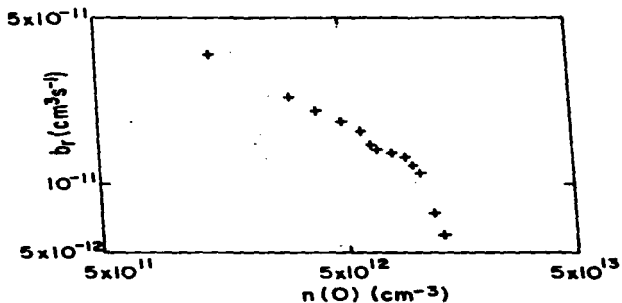


Fig. VI.2.5 Coeficiente de recombinación como función del valor inicial de $n(t)$ tal que ajusta los valores experimentales y calculados presentados en la Fig. VI.2.4.

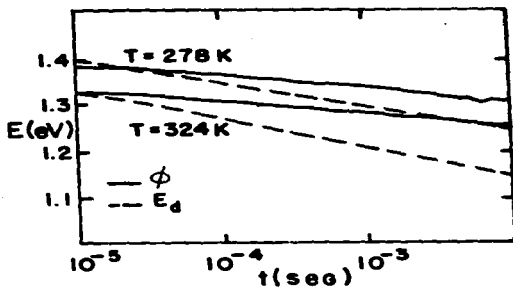


Fig. VI.2.6 Dependencia temporal del cuasi nivel de Fermi $\phi(t)$ y de la energía de demarcación $E_d(t)$. El valor $E=1.1\text{eV}$ corresponde a la posición original del nivel de Fermi y $E=1.3\text{eV}$ al borde de la banda de conducción.

menores que una décima de A . Una posible explicación es que la naturaleza de los centros de recombinación sea completamente diferente a la de los centros de atrapamiento y que la aplicación de las expresiones IV.1.2 y IV.1.3 no sea la adecuada; pero es necesario realizar un estudio más cuidadoso acerca de este punto.

Por último es necesario conocer la región en energía dentro de la brecha donde se está llevando a cabo el proceso que estamos describiendo. Esto lo podemos hacer con el uso del cuasi nivel de Fermi como escala de energía, tal como lo hicimos en el caso de la fotoconductividad estacionaria tratado en el capítulo anterior. En la figura VI.2.6 aparece una gráfica del cuasi nivel de Fermi $\phi(t)$ como función del tiempo. Nótese que en la escala de tiempo trabajada, $\phi(t)$ barre una región de energía muy restringida dentro de la brecha (recuérdese que $E_{F0}=1.1\text{eV}$ y $E_C=1.3\text{eV}$). Por comparación, en la misma figura presentamos la variación con el tiempo de la energía de demarcación $E_d(t)$. Notemos que en la región de tiempo elegida para la

figura VI.2.6 ($t > t_1$), resulta que $\langle t \rangle E_D(t)$ lo que de acuerdo con la relación VI.1.9 significa que el comportamiento de la muestra cae dentro del régimen de recombinación débil (véase que existe consistencia con los resultados presentados en la figura VI.1.3).

Se concluye entonces que, para el a-Si:H estudiado en el presente trabajo, el comportamiento del material cae dentro del régimen de recombinación débil; es decir, el proceso de atrapamiento es más rápido que el proceso de recombinación. Esto quiere decir que durante el proceso descrito en el presente capítulo, se mantendrá un estado de cuasi equilibrio termodinámico entre los estados dentro de la brecha y la banda de conducción, pues existirá un intercambio continuo de electrones entre ambas regiones de energía. Lo anterior es consistente con suponer que la función de distribución es del tipo Fermi-Dirac, aún fuera de equilibrio.

CONCLUSIONES

En primer lugar debemos remarcar, tal como lo hicimos en la introducción de este trabajo, que debido fundamentalmente a la irreproducibilidad de las propiedades y de la inestabilidad del a-Si:H existe hasta la fecha discusión acerca de algunas de sus características o propiedades microscópicas. En algunos casos no debemos esperar tener valores perfectamente definidos para algunas cantidades que caractericen al a-Si:H, pues estos valores dependerán del método de fabricación, de las condiciones de formación y en general de la historia opto-térmica que haya sufrido el material.

Bajo esta reserva, en seguida enumeramos algunas conclusiones surgidas al estudiar algunas propiedades de transporte y de su relación con la densidad de estados (DDE) en el silicio amorfo hidrogenado intrínseco.

1.- Al realizar cálculos sobre el corrimiento térmico del nivel de Fermi en oscuridad (algunos autores le llaman corrimiento estadístico) se encuentra que, cualquiera que sea la posición original de dicho nivel, éste tenderá a moverse hacia un mínimo en la DDE al aumentar la temperatura.

2.- Hicimos una exposición de la teoría del atrapamiento múltiple y en base a esta teoría explicamos satisfactoriamente resultados experimentales de fotoconductividad estacionaria y transitoria desde el estado estacionario.

3.- Para explicar resultados experimentales de $\gamma(T)$, reportados en el presente trabajo y por otros autores, es necesario proponer la existencia de un pico en la DDE arriba de E_{F0} ; la sola existencia de una región decreciente en la DDE arriba de E_{F0} no es suficiente. Este pico lo relacionamos con los estados de enlace suelto doblemente ocupados (D^-).

4.- Obtuvimos una relación explícita para la DDE en términos de cantidades que se pueden medir o estimar de resultados experimentales. Al usar dicha relación y nuestros resultados experimentales hacemos

estimaciones de la DDE dentro de la brecha. Aunque el valor absoluto de la DDE es aproximado (puesto que tomamos valores de algunos parámetros que no obtenemos en el presente trabajo) la forma obtenida sugiere la existencia de un máximo, lo cual está de acuerdo con lo expuesto en la conclusión (3).

5.- En base a la expresión que relaciona a la DDE y a $\gamma(t)$ explicamos la regla empírica de que entre más cercano a la unidad esté el valor de γ de mejor calidad opto-electrónica será el α -Si:H. Como la DDE va como $(\gamma^{-1}-1)$ entonces entre más cercano a la unidad esté el valor de γ , más pequeño será el valor de la DDE dentro de la brecha, y esto último es característico de un material de buena calidad.

6.- Con resultados de la fotoconductividad estacionaria hacemos estimaciones para el coeficiente de recombinación y la sección transversal óptica, resultando $\sim(10^{-10}-10^{-8})\text{cm}^3/\text{s}$ y $\sim(10^{-16}-10^{-15})\text{cm}^2$ respectivamente.

7.- Respecto a los experimentos del decaimiento de la fotoconductividad desde el estado estacionario, encontramos que al hacer uso de la noción intuitiva de la energía de demarcación [$E_d(t)$] existe una relación sencilla entre cantidades que se pueden estimar del experimento y el coeficiente de atrapamiento (b_n). El valor promedio de b_n resulta ser $\sim 10^{-7}\text{cm}^3/\text{s}$ y con este valor se estima que la frecuencia de intento de escape es del orden de 10^{12}s^{-1} ; siendo el valor del último parámetro del mismo orden de magnitud que el encontrado por otros autores.

8.- Al resolver formalmente la ecuación que nos proporciona a la función de distribución (f) y sustituir resultados experimentales de la conductividad en función del tiempo, resulta que f se comporta como una función del tipo Fermi-Dirac la cual se mueve rigidamente (sin deformarse) dentro de la brecha, desde su posición en el estado estacionario, hasta su estado final (estado en oscuridad) conforme evoluciona el tiempo. Aunque en este caso se está describiendo una situación fuera del equilibrio, el proceso se puede tratar en términos de un cuasi-nivel de Fermi que depende del tiempo [$\phi(t)$].

9.- Dentro de los conceptos de $E_d(t)$ y $\phi(t)$ resulta que dichos niveles de energía se mueven desde energías cercanas a E_c hacia el interior de la brecha (hacia E_{fo}). Después de que E_d cruza el valor

inicial de ϕ ($\phi(t=0)$) puede suceder que $E_d(t)$ se mueva siempre detrás de $\phi(t)$ (régimen de recombinación fuerte) o que $E_d(t)$ alcance inmediatamente a $\phi(t)$ y se mueva siempre adelante de éste (régimen de recombinación débil). A partir de resultados experimentales nosotros encontramos que nuestras muestras caen dentro del régimen de recombinación débil; es decir, el proceso de atrapamiento es más rápido que el proceso de recombinación ($b_r < b_n$).

10.- Para reproducir adecuadamente resultados experimentales del decaimiento desde el estado estacionario, es necesario que al realizar cálculos numéricos se introduzca la existencia de un pico en la DDE arriba de E_{F0} . Para que la concordancia entre resultados experimentales y calculados sea adecuada, tenemos que asumir un valor en la movilidad electrónica de $\sim 15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

11.- Al tomar en conjunto los resultados de fotoconductividad estacionaria y transitoria tenemos que debe existir un pico en la DDE arriba de E_{F0} , pero con los resultados presentados no podemos decir mucho acerca de la forma de tal pico, pues dicha forma (y tamaño) dependerá del proceso de formación del material. Lo más que podemos decir es que el máximo del pico se localiza $\sim 0.6 \text{ eV}$ por debajo de E_c para el a-Si:H con energía de activación de $\sim 0.8 \text{ eV}$; dicho valor cae dentro del Grupo B, de entre los dos grupos en que se ha clasificado la posición del estado D^- (ver la introducción de este trabajo).

Finalmente comentaremos sobre un experimento que sería interesante realizar.

Hemos concluido que existe un pico en la DDE arriba de E_{F0} y hemos sugerido que dicho pico corresponde a estados de enlace suelto doblemente ocupados (estados D^-); pero no hemos demostrado esto último. Que sean estados D^- lo que estamos viendo arriba de E_{F0} no puede demostrarse con el tipo de experimentos reportados en el presente trabajo.

Ahora sugerimos una variante del experimento de fotoconductividad estacionaria que pensamos puede aportar cierto entendimiento acerca del problema comentado anteriormente. En los estados D^- existen dos electrones en el mismo orbital, cada electrón tiene su espín en dirección opuesta al otro. Si ahora aplicamos un campo magnético (HD

uniforme y suficientemente intenso sobre el material, entonces muchos estados D^- pasarán a ser estados D^0 puesto que el campo H tratará de alinear a los espines y por el principio de exclusión este tipo de situación es muy poco probable que exista, y un electrón en el estado D^- tendrá que ser liberado. Así que la respuesta fotoconductiva del α -Si:H con y sin campo debe ser diferente. La idea es entonces estudiar la fotoconductividad en el α -Si:H en presencia de campo magnético.

APENDICE A

```

5 1 "GAMA++"
10 1 SE MIDE INT. LUZ CON IR-90
    01 POR MEDIO DE CORPIENTE C
    ON K-615
20 1 CALCULA GAMA POR MINIOS C
    UADRADOS
30 1 CANAL A MIDE FOTOCORRIENTE
40 1 CANAL B MIDE INT. LUZ
50 DIM V(2,100)
55 GRAPH
70 L=30
80 SCALE -21,-11,-25,-15
90 XAXIS -25,1
100 YAXIS -21,1
110 DISP "VOLTAJE" @ INPUT V
120 DISP "CORRIEN Y CORRI EN OSC"
130 INPUT T,10
140 S1=0 @ S2=0 @ S3=0 @ S4=0
150 FOR K=1 TO L
160 BEEP 50,50 @ WAIT 3000
170 REMOTE 7 @ SEND 7 ; UNL MTA
    LISTEN 6 SCG 2
180 OUTPUT 7 ; "FIR0X" @ OUTPUT 7
    "C0T0X"
190 SEND 7 ; UNT MTA TALK 6 SCG
    2
200 ENTER 7 ; B#
UN10 GOSUB 610
NN10 V(1,K)=VAL(B#E51)
NN30 V(2,K)=VAL(A#E51)
NN40 PLOT LOG(V(1,K)),LOG(V(2,K))
550 MOVE 8 0
NN60 S1=LOG(V(1,K))+S1
NN70 S2=LOG(V(2,K))+S2
NN80 S3=LOG(V(1,K))*LOG(V(2,K))+S
    3
NN90 S4=LOG(V(1,K))^2+S4
NN00 NEXT K
NN10 OUTPUT 713 ; "F0X"
NN20 BEEP @ BEEP @ BEEP
NN30 G=(L*S3-S1*S2)/(L*S4-S1^2)
NN40 DISP "GAMA";G
NN50 WAIT 5000
NN60 DISP "Quieres guardar los dat
    os?CAMBIA CINTA"
NN70 INPUT E#;"S"
NN80 IF E#="S" THEN 400
NN90 END
400 DISP "TEMP.FINAL Y CORR.OSC"
410 INPUT T,11
420 DISP "Nombre del archivo"
430 INPUT F#
440 CREATE F#;S
450 ASSIGN 1 TO F#
460 FOR J=1 TO L
470 PRINT# 1 ; V(1,J),V(2,J)
480 NEXT J
490 ASSIGN 1 TO #
500 PRINT "Archivo:";F#
510 PRINT "Voltaje aplicado=";V
520 PRINT "Temp.inic.=";T
530 PRINT "Corri.osc.in.=";.10
540 PRINT "Temp.in.=";T1
550 PRINT "Corri.osc.in.=";.11
560 PRINT "Gama=";G
570 PRINT "Lambda luz=620 nm"
580 GRAPH @ COPY
590 STOP
600 1 SUBROUTINA PARA LEER CORRIE
    NTE
610 REMOTE 7
620 SEND 7 ; UNL MTA LISTEN 6 SC
    C 1
630 OUTPUT 7 ; "FIR0X" @ OUTPUT 7
    "C0T0X"
640 SEND 7 ; UNT MTA TALK 6 SCG
    ;
650 ENTER 7 ; A#
660 RETURN

```

APENDICE B

```

10 | CONTROL DEL K194 CON TRIGG
11 | SENAL DE ENTRADA
20 | PENDIENTE NEGATIVA DE LA S
21 | ENA FOR MEDIR:SDS CANALES
30 CLEAR 709
40 DIN S(2,200)
50 GRAPH
60 DISP "VOLTAJE APLICADO"
70 INPUT X
80 DISP "TEMPERATURA"
90 INPUT T
100 DISP "NIVEL DE VOLTAJE"
110 INPUT U0
120 DISP "NIVEL DE TRIGGER C1"
130 INPUT M1
140 DISP "TIEMPO CANAL 1"
150 INPUT T11
160 DISP "TIEMPO CANAL 2"
170 INPUT T21
180 T1=VAL(T11) & T2=VAL(T21)
190 SCALE -14,-4,-6.5,-1.5
200 MAXIS -6.5,1
210 MAXIS -14,1
220 REMOTE 709
230 OUTPUT 709 ;"C2X"
240 OUTPUT 709 ;"F0,ROX"
250 OUTPUT 709 ;"S0,"&T21&"X"
260 OUTPUT 709 ;"M0,100X"
270 OUTPUT 709 ;"T23,"&M1&"X"
280 OUTPUT 709 ;"C1X"
290 OUTPUT 709 ;"F0,ROX"
300 OUTPUT 709 ;"S0,"&T11&"X"
310 OUTPUT 709 ;"M0,100X"
320 OUTPUT 709 ;"M1,-1E-5X"
330 OUTPUT 709 ;"T23,"&M1&"X"
340 BEEP
350 OUTPUT 709 ;"H19X"
360 OUTPUT 709 ;"H33X"
370 OUTPUT 709 ;"H21X"
380 I=0
390 OUTPUT 709 ;"H16X"
400 I=I+1
410 IF I>98 THEN 400
420 ENTER 709 ; AS
430 U=VAL(A1E53)
440 S(1,I)=I*U
450 S(2,I)=U
460 PLOT LOG(I*T1),LOG(U) & MOVE
    0,0
470 GOTO 390
480 OUTPUT 709 ;"C2X"
490 OUTPUT 709 ;"H19X" & OUTPUT
    709 ;"H33X"
500 OUTPUT 709 ;"H21X" & K=98
510 K=K+1
520 IF K>196 THEN 590
530 ENTER 709 ; B
540 V1=VAL(B1E53)
550 S(1,K)=(K-98)*T2 & S(2,K)=V1
570 PLOT LOG(S(1,K)),LOG(S(2,K))
    & MOVE 0,0
580 GOTO 510
590 DISP "Quiere guardar datos"
600 INPUT S1
610 IF S1="S" THEN 630
620 END
630 DISP "Nombre del archivo"
640 INPUT D1 & CREATE D1:16
650 ASSIGN 1 TO D1
660 FOR J=1 TO 196
670 PRINT 1 ; S(1,J),S(2,J)
680 NEXT J
690 ASSIGN 1 TO 1
700 PRINT "Archivo:",D1
710 PRINT "Nivel voltaje=",U0
720 PRINT "Nivel de trigger=",V1
    L(M1)
730 PRINT "Tiempo canal 01=",T1
740 PRINT "Tiempo canal 02=",T2
750 PRINT "Retardo en C01=", 000
    01
760 PRINT "Temperatura Cent=",T
770 PRINT "Voltaje aplicado=",X
780 GRAPH & COPY
790 STOP

```

APENDICE C

```

10 1 "TRANS2"
20 1 Programa Para calcular n V
30 1 Para a-Si:M (TRANSITORI
40 OS)
50 1 SE USA f(E)=nb/(nb+a)
60 GRAPH
70 XAXIS -6,-2,10,13
80 YAXIS 0,-1
90 DIM X(20),U(20)
100 Z=0
110 1 1 Para inte-
120 1 1 rar por el met. de Ga
130 U$
140 DIM D(11),E(11)
150 DIM T(15),N(15)
160 <1>=3.07724175061E-2
170 <2>=1160640870675
180 <3>=192992088701
190 <4>=265152088807
200 <5>=341994890825
210 <6>=413779204372
220 <7>=483075081696
230 <8>=549467123875
240 <9>=612553089668
250 <10>=671956684614
260 <11>=72731825519
270 <12>=77838565426
280 <13>=824612230833
290 <14>=865939503212
300 <15>=902890808969
310 <16>=932812888279
320 <17>=957916819214
330 <18>=977259499884
340 <19>=996726238699
350 <20>=9982377093711
360 U(1)=.877585947978
370 U(2)=.877585947978
380 U(3)=.076110361164
390 U(4)=.074772316908
400 U(5)=.0728865082396
410 U(6)=.0712081998186
420 U(7)=.067912045815
430 U(8)=.064804013457
440 U(9)=.061386242493
450 U(10)=.057437669099
460 U(11)=.053227846984
470 U(12)=.0486958087635
480 U(13)=.04389908186
490 U(14)=.03838167874
500 U(15)=.033468195292
510 U(16)=.02793708698
520 U(17)=.02225849194
530 U(18)=.016421895382
540 U(19)=.0104982284531
550 U(20)=.004521270998
560 T(1)=37
570 T(2)=366
580 T(3)=356
590 T(4)=344
600 T(5)=333
610 E(1)=1.32E12
620 E(2)=1.32E12
630 E(3)=1.29E12
640 E(4)=1.13E12
650 E(5)=1.01E12

```

```

570 T(6)=324
580 T(7)=312
590 T(8)=303
600 T(9)=296
610 T(10)=278
620 T(11)=254
630 T(12)=246
640 T(13)=236
650 T(14)=226
660 T(15)=211
670 1 Subrutina para diferentes
680 1 1 temperaturas
690 FOR J=1 TO 15
700 T=T/J
710 E1=.00000001
720 N1=1.E21
730 E1=.025
740 E1=.06
750 K=0
760 E(0)=N(J)
770 1 Se varia n(1) Para calcu-
780 1 1 lar la derivada
790 FOR N=99N(J)/100 TO 1000000
800 K=N+1
810 S=0
820 FOR I=1 TO 20
830 X1=(E2-E0)*XZ(I)/2+(E2+E0)/2
840 X2=(E0-E2)*XZ(I)/2+(E2+E0)/2
850 N1=N1*EXP((X1-E2)/E1)
860 N2=N2*EXP(-(X1-E2)/E1)
870 R1=B*B1*N1*N2*EXP((X1-E2)/B)
880 G1=H1+H2
890 F1=G1*B1*N/(B1*N+R1)
900 F2=G1*R1/(B1*N+R1)+E1
910 H3=N1*EXP((X2-E2)/E1)
920 H4=N2*EXP(-(X2-E2)/E1)
930 R2=B*B1*N1*EXP((X2-E2)/B)
940 G2=H3+H4
950 F3=G2*B1*N/(B1*N+R2)
960 F4=G2*R2/(B1*N+R2)+E2
970 F5=(F2+F4)*X(I)
980 F6=(F2+F4)*X(I)
990 S=S+F5
1000 S6=S+F6
1010 NEXT I
1020 R5=S51*(E2-E0)*X.5
1030 R6=S61*(E2-E0)*X.5
1040 1 Calcula el valor de la de-
1050 1 1 rivada (D)
1060 D=-((B2*N1*R5<1+B1*R6),

```

```

1050 I M1 es el valor del expo-
      nente del tiempo en
      el decaimiento
1070 E(K)=M
1080 I M=LOG(D(K-1)/D(K))/LOG(E<
      K-1>/E(K))
1090 I M1=1/(1-M)
1100 I Calcula el valor del ties-
      po (T1)
1110 T1=(E(K)-E(K-1))/D+T1
1120 I(K)=T1
1130 X=LOG(T1)/LOG(10)
1140 IF X>=-2 THEN 1200
1150 Y=LOG(N)/LOG(10)
1160 PLOT X,Y
1170 MOVE 0.0
1180 NEXT N
1190 I Aparecen datos
1200 DS="A"VALS(T(J))
1210 CREATE DS,S
1220 ASSIGN# 1 TO DS
1230 FOR L=1 TO K
1240 PRINT# 1 , I(L),E(L)
1250 NEXT L
1260 ASSIGN# 1 TO S
1270 NEXT J
1280 PRINT "br=";B1;"br=";B2
1290 PRINT "ec=";M1;"ed=";M2
1300 PRINT "Ed=";E3;"Sig=";E4
1310 BEEP
1320 END

```

REFERENCIAS

- Adams, A.C., 1961. Phys. Rev. B, 23, 8816.
- Adler, D., 1967. J. of Non-Cryst. Sol., 90, 77.
- Aljishi, S., Smith, Z.E. y Wagner, S., 1968. en "Advances in Amorphous Semiconductors", editado por H. Fritzsche. World Scientific Publishing Co., Singapore.
- Andreev, A.A., Zherzdev, A.V., Kosarev, A.I., Koughia, K.V., y Shlimak, I.S., 1984. Solid State Commun., 52, 880.
- Arene, E. y Baixeras, J., 1984. Phys. Rev. B, 30, 2016.
- Arkhipov, V.I., Iovu, M.S., Rudenko, A.I. y Shutov, S.D., 1979. Phys. Stat. Sol.(a), 54, 67.
- Beyer, W. y Overhof, H. en "Semiconductors and Semimetals", vol. 21C. Editado por J.I. Pankove. Academic Press, New York.
- Bhattacharya, E. y Narasimhan, K.L., 1983. Phys. Rev. B, 28, 2267.
- Bhattacharya, E., Mahan, A.H., Crandall, R.S., y Pankove, J.I., 1980. Appl. Phys. Lett., 34, 1247.
- Branz, H.M., 1980. Phys. Rev. B, 30, S107.
- Bullot, J., Cordier, P., Gauthier, M. y Mawawa, G., 1980. Phil. Mag. B, 50, 681.
- Carlson en "The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I", Editores J.D. Joannopoulos y G. Lucovsky. Volumen 85 de "Topics in Applied Physics". Springer-Verlag (New York, 1984).
- Carius, R., Fuhs, W. y Weber, K., 1987. en "Disordered Semiconductors", editado por M.A. Kastner, G.A. Thomas y S.R. Ovshinski. Plenum Press, New York.
- Chandrasekhar, S., 1943. Rev. of Modern Physics, 15, 1.
- Chapman, B., 1980. "Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching". John Wiley and Sons.
- Chenevas-Paule, A., 1984. "Semiconductors and Semimetals", Volumen 21A. Editado por A.C. Willardson y A.C. Beer. Academic Press (New York, 1984).
- Chittick, R.C., Alexander, J.H., y Sterling, H.F., 1960. J. Electrochem. Soc., 116, 77.

- Cody, G.D., 1984, en "Semiconductors and Semimetals", vol. 21B.
 Editado por J.I. Pankove. Academic Press, New York.
- Crandall, R.S., 1984, en "Semiconductors and Semimetals", vol. 21B. Editado por J.I. Pankove. Academic Press, New York.
- Davis, E.A., Michiel, H., y Adriaensses, G.J., 1985, Phil. Mag., B, 52, 261.
- Dersch, H. y Schweitzer, L., 1983, J. of Non-Cryst. Sol., 59&60, 337.
- Dersch, H., Schweitzer, L. y Stuke, J., 1983, Phys. Rev. B, 28, 4578.
- Dresner, J., 1984, en "Semiconductors and Semimetals", vol. 21C.
 Editado por J.I. Pankove. Academic Press, New York.
- Drüsedau, T., Wegener, D., y Bindemann, R., 1987, Phys. Stat. Sol. (b), 140, K27.
- Fedders, P.A. y Carlsson, A.E., 1980, Phys. Rev. B, 30, 1134.
- Fortner, J., y Lannin, J.S., 1980, Phys. Rev. B, 30, 5527.
- Fritzsche, H., e Ibaraki, N., 1985, Phil. Mag. B, 52, 209.
- Fritzsche, H., 1987, J. of Non-Cryst. Sol., 97&98, 95.
- Graebner, J.E., Allen, L.C., y Golding, B., 1985, Phys. Rev. B, 31, 904.
- Gu, B. y Xu, Z., 1987, Phil. Mag. B, 55, 391.
- Gu, B., Qiao, J. y Dong, B., 1988, Phil. Mag. B, 58, 655.
- Halpern, V., 1985, Phil. Mag. B, 51, L40.
- Halpern, V., 1988, J. Phys. C, 21, 2555.
- Hattori, K., Okamoto, H. y Hamakawa, Y., 1988, Phil. Mag. B, 57, 13.
- Hirose, M., 1984, en "Semiconductors and Semimetals", vol. 21A.
 Editado por J.I. Pankove. Academic Press, New York.
- Huang, C.Y., Guha, S. y Hudgens, S.J., 1983, Phys. Rev. B, 27, 7460.
- Jackson, W.B., Tsai, C.C., y Stutzmann, M., 1989, Appl. Phys. Lett., 54, 399.
- Kastner, M.A. y Monroe, D., 1982, Solar Energy Mat., 8, 41.
- Kampas, F.J., 1984, "Semiconductors and Semimetals", Volumen 21A.
 Editado por A.C. Willardson y A.C. Beer. Academic Press (New York, 1984).

- Kanicki, J., 1987, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 08, 300 y 1988, Appl. Phys. Lett., 53, 1943.
- Keithley Instruments, Inc., 1984, "Low Level Measurements". For Effective Low Current, Low Voltage, and High Impedance Measurements. Tercera Edición. Cleveland, Ohio, USA.
- Knight, J.C. en "The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I", Editores J.D. Joannopoulos y G. Lucovsky. Volumen 55 de "Topics in Applied Physics". Springer-Verlag (New York, 1984).
- Kočka, J., 1987, J. Non-Cryst. Sol., 00, 61.
- Köening, H.R. y Maissel, L.I., 1970, IBMJ. Res. Develop., 14, 168.
- Kunst, M. y Werner, A., 1985, J. Appl. Phys., 58, 2236.
- LeComber, P.G. y Spear, W.E., 1986, Phil. Mag. B, 53, L1.
- Main, C., Russell, R., Berkin, J., y Marshall, J.M., 1987, Phil. Mag. Lett., 55, 189.
- Marshall, J.M. y Main, C., 1983, Phil. Mag. B, 47, 471.
- Marshall, J.M., Berkin, J., y Main C., 1987, Phil. Mag. B, 56, 641.
- McMahon, T.J. y Xi, J.P., 1986, Phys. Rev. B, 34, 2478.
- Meaudre, R., Meaudre, M., Jensen, P., y Guiraud, G., 1988, Phil. Mag. Lett., 57, 315.
- Mendoza, D. y Pickin, W., 1989a, Rev. Mex. de Fis., 35, 66.
- Mendoza, D. y Pickin, W., 1989b, Phys. Rev. B, AGOSTO DE 1989.
- Mendoza, D. y Pickin, W., 1989c, enviado para su publicación a Solid State Commun.
- Monroe, D. y Kastner, M.A., 1983, Phil Mag. B, 47, 605.
- Mori, K., Okushi, H., Y Tanaka, K., 1987, J. Non-Cryst. Sol., 07508, 723.
- Morigaki, K., 1984, en "Semiconductors and Semimetals", vol. 21C. Editado por J.I. Pankove. Academic Press, New York.
- Mott, N.F., 1987, Adv. Phys., 16, 49.
- Mott, N.F., 1973, en "Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors", editado por P.G. LeComber y J. Mort. Academic Press, London.
- Mott, N.F., y Davis, E.A., 1979, "Electronic Processes in non-Crystalline Materials", Clarendon Press, Oxford.

- Mott, N.F., 1987, "Conduction in Non-Crystalline Materials". Clarendon Press (Oxford).
- Mott, N.F., 1988, Phil. Mag. B, 58, 369.
- Moustakas, T.D., 1984, en "Semiconductors and Semimetals", vol. 21A. Editado por J.I. Pankove, Academic Press, New York.
- Ngai, K.L. y Han, R.Q., 1988, Solid State Commun., 68, 155.
- Orenstein, J. y Kastner, M.A., 1981a, Solid State Commun., 40, 85.
- Orenstein, J. y Kastner, M.A., 1981b, Phys. Rev. Lett., 46, 1421.
- Orenstein, J., Kastner, M.A. y Vaninov, V., 1982, Phil. Mag. B, 46, 23.
- Ozdemir, S. y Oktü, O., 1989, J. of Non-Cryst. Solids, 107, 289.
- Pankove, J.I., 1984, "Semiconductors and Semimetals", vol 21D. Editado por J.I. Pankove. Academic Press, New York.
- Pathria, R.K., 1978, "Statistical Mechanics", Pergamon Press, Oxford.
- Pfister, G. y Scher, H., 1978, Advances in Phys., 27, 747.
- Pickin, W., Ortiz, A., Garcia M., Mendoza, D., Alonso, J.C., Martínez, E., Cruz, S. y Muhl, S., 1987a, "Sistema de Descarga Incandescente Para la Preparación de Silicio Amorfo Hidrogenado y Materiales Relacionados". Informe Técnico del Grupo Semiconductores no Cristalinos. Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Pickin, W., Mendoza, D. y Alonso, J.C., 1987b, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 95, 125.
- Pickin, W., Mendoza, D. y Alonso, J.C., 1987c, J. of Non-Cryst. Solids, 97&98, 599.
- Pickin, W., Mendoza, D. y Alonso, J.C., 1989, enviado para su publicación a J. of Phys. C.
- Pickin, 1987, "Seguridad en los Laboratorios de Investigación". Informe Técnico del Grupo Semiconductores no Cristalinos. Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Redfield, D., 1989, Appl. Phys. Lett., 54, 398.
- Rose, A., 1983, "Concepts in Photoconductivity and Allied Problems". John Wiley & Sons., New York.
- Sanchez, 1988, comunicación personal.

- Schade, H., 1984, en "Semiconductors and Semimetals", vol. 21B. Editado por J.I. Pankove. Academic Press, New York.
- Schiff, E.A., 1981, Phys. Rev. B, 24, 6189.
- Schiff, E.A., 1987, en "Disordered Semiconductors", editado por M.A. Kastner, G.A. Thomas y S.R. Ovshinsky. Plenum Press, ew York.
- Scott, B.A., 1984, en "Semiconductors and Semimetals", vol. 21A. Editado por J.I. Pankove. Academic Press, New York.
- Sequeda, F., 1987, "Course Notes on Application of Plasma Processes to Thin Film Materials Technology". IBM Almaden Research Center, San Jose, CA, USA.
- Shimakawa, K., Yano, Y. y Katsuma, Y., 1986, Phil. Mag. B, 54, 285.
- Shirafuji, J., y Invisi, Y., 1983, "Amorphous Semiconductor Technologies & Devices". Vol 6 de JARECT. Editor Y. Hamakawa. OHMSHA, LTD y North-Holland Publishing Co. OHMSHA, LTD.
- Shockley, W. y Read, W.T., 1952, Phys. Rev., 87, 835.
- Silver, M., Sonow, E., y Adler, D., 1985, Solid State Commun., 54, 15.
- Spear, W.E., Loveland, R.J. y Al-Sharbaty, A., 1974, J. of Non-Cryst. Solids, 15, 410.
- Spear, W.E. y LeComber, P.G., 1975, Solid State Commun., 17, 1103.
- Spear, W.E. y LeComber, P.G., 1984, "Topics in Applied Physics", vol 55. Editado por J.D. Joannopoulos y G. Lucovsky. Springer-Verlag, New York.
- Spear, W.E. y LeComber, P.G., 1985, Phil. Mag. B, 52, 247.
- Staebler, D.L., y Wronski, C.R., 1977, Appl. Phys. Lett., 31, 292.
- Stoddart, H.A., Vardeny, Z. y Tauc, J., 1988, Phys. Rev. B, 38, 1362.
- Street, R.A., 1981, Adv. Phys., 30, 593.
- Street, R.A., Biegelsen, D.K., y Weisfield, R.L., 1984, Phys. Rev. B, 30, 5861.
- Street, R.A., 1984a, Phil. Mag. B, 49, L15.
- Street, R.A., 1984b, en "Semiconductors and Semimetals", vol. 21B, editado por J.I. Pankove. Academic Press, New York.

- Street, R.A., Kakalios, J., Tsai, C.C., y Hayes, I.M., 1987. Phys. Rev. B. 35, 1316.
- Stuke, J., 1987. J. of Non-Cryst. Solids, 97&98, 1.
- Stutzmann, M., Jackson, W.B., y Tsai, C.C., 1985. Phys. Rev. B. 32, 23.
- Stutzmann, M. y Jackson, W.B., 1987. Solid State Commun., 62, 163.
- Stutzmann, M., Jackson, W.B., Street, R.A. y Biegelsen, D.K., 1987, en "Disordered Semiconductors", editado por M.A. Kastner, G.A. Thomas y S.R. Ovshinsky. Plenum Press, New York.
- Tanielian, M., 1982. Phil. Mag. B. 45, 435.
- Tauc, J., 1984, en "Semiconductors and Semimetals", vol. 21B. Editado por J.I. Pankove. Academic Press, New York.
- Thorpe, M.F., 1982, Kinam, 4, 9.
- Tiedje, J. y Rose, A., 1980, Solid State Commun., 37, 49.
- Tiedje, T., Cebulka, J.M., Morel, D.L., y Abeles, B., 1981. Phys. Rev. Lett., 46, 1425.
- Tiedje, J., 1984, en "Semiconductors and Semimetals", vol. 21C. Editado por J.I. Pankove. Academic Press, New York.
- Tzeng, W., y Lee, S., 1988, Appl. Phys. Lett., 53, 2044.
- Vardeny, Z. y Tauc, J., 1985, Phys. Rev. Lett., 54, 1044.
- Vardeny, Z. y Tauc, J., 1987, en "Disordered Semiconductors", editado por M.A. Kastner, G.A. Thomas y S.R. Ovshinsky. Plenum Press, New York.
- Wake, D.R., y Amer, N.M., 1983, Phys. Rev. B. 27, 2598.
- Wilson, B.A., 1985, en "Tetrahedrally-Bonded Amorphous Semiconductors", editado por D. Adler y H. Fritzsche. Plenum Press, New York.
- Werner, A. y Kunst, M., 1987, Phys. Rev. B. 36, 7587.
- Wronski, C., 1984, en "Semiconductors and Semimetals" volumen 21C. Editado por J.I. Pankove. Academic Press, New York.
- Zanzucchi, P.J., Wronski, C.R. y Carlson, D.E., 1977, J. Appl. Phys., 48, 5227.
- Zhang, R., 1989, Solid State Commun., 69, 681.